

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第1期

Vol.38 No.1

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估	张玉欣,安俊琳,林旭,王俊秀,师远哲,刘静达(1)
南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布	蒋磊,汤莉莉,潘良宝,刘丹彤,花艳,张运江,周宏仓,崔玉航(13)
基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 PM _{2.5} 浓度变化的影响	贺祥,林振山(22)
模拟烹饪油烟的粒径分布与扩散	李双德,徐俊波,莫胜鹏,李文辉,高佳佳,曹亚裙,陈运法(33)
基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量	赵佳玉,张弥,肖薇,王伟,吴红艳,张圳,肖启涛,胡诚,于洲,曹正达,徐敬争,刘寿东,李旭辉(41)
闽江口短叶茳茅 + 芦苇沼泽湿地大、小潮日土壤间隙水溶解性 CH ₄ 与 CO ₂ 浓度日动态	谭立山,杨平,何露露,黄佳芳,胡智强,全川(52)
河南鸡冠洞 CO ₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较	张萍,杨琰,孙喆,梁沙,张娜,田宁,李建仓,凌新有,张志钦(60)
蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质(FDOM)荧光光谱特征	陈俊伊,王书航,姜霞,黄晓峰,赵丽(70)
滇池沉积物有机质沉积特征与来源解析	韩秀秀,黄晓虎,余丽燕,杨浩,黄昌春,黄涛,余艳红,罗玉(78)
紫色土小流域浅层井水中胶体颗粒的季节变化	张维,唐翔宇,鲜青松(87)
太湖湖滨带春季悬浮物沉降特征与水体营养盐响应	祁闯,王国祥,吴馨婷,许晓光,韩睿明,吴松峻(95)
基于 LDI 的土地利用类型与湿地水质的相关性:以苏州太湖三山岛国家湿地公园为例	杨朝辉,苏群,陈志辉,白俊武,钱新强,张志敏(104)
基于分位数回归的洱海藻类对氮、磷及水温的响应特征	陈小华,李小平,钱晓雍,胡双庆(113)
深水型水库藻形态功能组(MBFG)的季节演替特征	杨毓,卢金锁,张颖(121)
三峡库区水体中可溶性 C、N 变化及影响因素	范志伟,郝庆菊,黄哲,柴雪思,江长胜(129)
三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征	华玲玲,李文超,翟丽梅,崔超,刘宏斌,任天志,张富林,雷秋良(138)
黄土高原坝系流域干湿季交替下氮输出特征及其源解析:以羊圈沟为例	贾璐杰,高扬,陈维梁,郝卓,汪亚峰,陈利顶(147)
5 种沉水植物的氮、磷吸收和水质净化能力比较	金树权,周金波,包薇红,陈君,李丹丹,李洋(156)
骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估	张芹,张圣虎,汪贞,郭敏,刘济宁,石利利,古文(162)
大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价	张家泉,胡天鹏,邢新丽,郑煌,张丽,占长林,刘红霞,肖文胜,祁士华(170)
pH 和络合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响	王华伟,李晓月,李卫华,孙英杰(180)
紫外辐射对高岭土混凝过程的影响机制	王文东,王昌鑫,刘荟,韩雨(188)
水环境中溶解态腐殖酸对锌抗甲状腺激素干扰效应的影响	艾扬,孔东东,于畅,沈扬,李剑(195)
污水中常见违禁药物分析方法优化及验证	高婷婷,杜鹏,徐泽琼,杨军,张华方,李喜青(201)
阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯	赵纯,张帅,周宇,李琨,周炜,黎鹏宇,杨广,孙志华,郑怀礼(212)
碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究	王利颖,石洁,王凯伦,关羽琪,郭瑾(220)
曝气生物滤池(Fe ²⁺)-臭氧组合工艺强化处理石化二级出水	徐敏,吴昌永,周岳溪,郭明昆,王翼(229)
4 种反应器中厌氧氨氧化菌完整梯烷脂的特异性	王晗,方芳,李凯,邢晖,郭劲松,陈猷鹏,曾前松(238)
疏自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析	张超,陶华强,宋圆圆,逯彩彩,郭延凯,廉静,郭建博(247)
CANON 在 SBAF 中的快速启动及其微生物特征	刘竹寒,岳秀,于广平,金腊华,唐嘉丽,吉世明(253)
高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制	季民,刘灵婕,翟洪艳,刘京,苏晓(260)
有机物对亚硝化颗粒污泥中功能菌活性的影响	王书永,钱飞跃,王建芳,沈耀良(269)
一种新型生物膜法除磷工艺中聚磷菌的富集培养过程	郑莹,潘杨,周晓华,廖炬弘,孟璇,夏健伟(276)
应用于矿山修复的高效菌株鉴定与溶岩机制:基于增强回归树分析	吴雁雯,张金池,郭晓平,刘鑫(283)
镉对铜绿假单胞菌降解水体中壬基酚的影响	史广宇,程媛媛,施维林(294)
华北平原不同农田管理措施对于土壤碳库的影响	石小霞,赵诣,张琳,吴文良,孟凡乔(301)
缙云山柑橘林土壤微生物磷脂脂肪酸(PLFAs)及酶活性的季节变化特征	李南洁,曾清苹,何丙辉,周飞(309)
中条山十八河铜尾矿库微生物群落组成与环境适应性	刘晋仙,李鑫,景炬辉,贾彤,刘兴港,王小云,柴宝峰(318)
安徽省部分城市土壤中全氯化物空间分布及来源解析	李法松,倪卉,黄涵宇,徐志兵,张倩,李长霞,黄文秀,金陶胜(327)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响:对土壤活性有机碳的影响	赵世翔,于小玲,李忠徽,杨艳,刘丹,王旭东,张阿凤(333)
水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响	田桃,曾敏,周航,徐璐,杨文强,辜娇峰,邹佳玲,张平,彭佩钦,廖柏寒(343)
砒、镉单一及复合污染胁迫下土壤生态功能稳定性的影响机制	陈欣瑶,杨惠子,李敏,牛晓丛,苏雨轩,张园(352)
生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响	高瑞丽,唐茂,付庆灵,郭光光,李晚,胡红青(361)
某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测	李培中,吕晓健,王海见,杨苏才,魏文侠,宋云(368)
多孔 SBA-15 颗粒对 Cd(II) 的吸附缝合及其对土壤 Cd(II) 的修复潜力	黄辉,宁西翠,郭瞻宇,郭堤,张增强,李荣华,王力,Ali Amjad(374)
卤系阻燃剂在东江鱼体中的生物富集	何明靖,杨婷,李琦,王登祥,赵佳渊(382)
广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价	陈志良,黄玲,周存宇,钟松雄,王欣,戴玉,蒋晓璐(389)
蔬菜镉(Cd)富集因子变化特征及其影响因素	杨阳,李艳玲,陈卫平,王美娥,彭驰(399)
施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响	余亚伟,杨雨洽,张成,易建婷,安思危,王定勇(405)
大气臭氧污染对冬小麦气孔吸收通量的影响机制及其时空格局	赵辉,郑有飞,曹嘉晨,徐静馨,黄积庆,袁月(412)
《环境科学》征稿简则(12) 《环境科学》征订启事(194) 信息(21, 51)	

河南鸡冠洞 CO₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较

张萍^{1,2,3}, 杨琰^{1,2,3*}, 孙喆^{1,2,3}, 梁沙^{1,2,3}, 张娜^{1,2,3}, 田宁^{1,2,3}, 李建仓⁴, 凌新有⁴, 张志钦⁴

(1. 西南大学地理科学学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 国土资源部岩溶生态环境-重庆南川野外基地, 重庆 408435; 3. 西南大学岩溶环境开放实验室, 重庆 400715; 4. 河南省鸡冠洞风景名胜区管理处, 栾川 471500)

摘要: 岩溶洞穴空气 CO₂ 变化影响次生沉积物沉积和溶蚀, 它关系到洞穴旅游景观的稳定性及洞穴环境的舒适性, 是岩溶作用发生的关键因素, 进行洞穴空气 CO₂ 变化的机制研究对于理解岩溶作用发生规律和现代洞穴合理保护具有重要意义. 本文基于对我国南北地理分界区域河南西部鸡冠洞 2011 年 12 月至 2016 年 5 月近 5 年连续洞穴 CO₂、水文地球化学指标、洞内外温度及湿度、大气降水和游客量等数据监测, 并结合 2016 年 5 月 19~20 日洞穴 CO₂ 等指标的昼夜的系统监测, 分析了鸡冠洞洞穴空气 CO₂ 时空变化特征和昼夜变化特征及其影响因素, 结果表明: ①在空间尺度上, 越靠近洞口通风效应越强, 洞穴空气 pCO₂ 越低, 越接近大气的 pCO₂; 洞穴结构及外界环境变化尤其是气候变化导致的土壤中 pCO₂ 变化也会对鸡冠洞空气 pCO₂ 变化产生影响. ②在长时间尺度, 鸡冠洞洞穴空气 pCO₂ 夏季明显高于冬季, 对比分析发现旅游活动和岩溶作用是其主要的影 响因子. ③在短时间尺度上(昼夜变化), 鸡冠洞洞穴空气 pCO₂ 变化主要受旅游活动的影响, 建议景区在进行旅游开发的时候 要考虑高峰期游客人数对 CO₂ 的影响及岩溶景观的合理保护.

关键词: 洞穴 CO₂; 季节变化; 昼夜变化; 影响因子; 鸡冠洞

中图分类号: X144; X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)01-0060-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201606211

Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO₂ and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China

ZHANG Ping^{1,2,3}, YANG Yan^{1,2,3*}, SUN Zhe^{1,2,3}, LIANG Sha^{1,2,3}, ZHANG Na^{1,2,3}, TIAN Ning^{1,2,3}, LI Jian-cang⁴, LING Xin-you⁴, ZHANG Zhi-qin⁴

(1. Key Laboratory of Eco-Environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Field Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-environments at Nanchuan in Chongqing, Ministry of Land and Resources of China, Chongqing 408435, China; 3. Opening Laboratory of Karst Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 4. Administrative Office of Luoyang Jiguan, Luanchuan 471500, China)

Abstract: Cave air CO₂ makes notable impacts on the deposition and dissolution of speleothem, affecting the stability of carbonate landscape and comfort of tourist in show caves. Cave air CO₂ is a key factor of karstification occurrence. Studying the mechanism of cave air CO₂ variation is important for understanding the pattern of karstification and cave protection. In order to understand the temporal and spatial variation characteristics and its possible controlling factors, inside and outside cave air CO₂, hydrogeochemical index, temperature, relative humidity as well as precipitation and tourist amount were observed in the Jiguan Cave, which lies in the west Henan Province of south-north geographical boundary of China. Nearly five years monitoring of air CO₂ of Jiguan Cave was carried out from December, 2011 to May, 2016. A diurnal monitoring was performed from 19 May, 2016 to 20 May, 2016. The results indicated that the cave air CO₂ showed notable spatial and seasonal variations. ①From the spatial variation, the sites closer to cave entrances, affected by strong cave ventilation, had lower pCO₂. In addition, the special structure of Jiguan Cave and soil air pCO₂ variation, vegetation respiration and soil microbial activity, which in turn were associated with changes in climate and environment also contributed to the variation of cave air pCO₂. ②On a seasonal scale, cave air CO₂ was higher in summer and lower in winter. This variation of cave air CO₂ was mainly influenced by tourism activity as well as karstification. ③Tourist amount was the mainly factor that influenced the variation of cave air CO₂ on a daily scale. Because of tourism activity, cave air CO₂ was increased, and also cave environment was disturbed. All of these intimidate the better conservation of cave environment.

Key words: cave air CO₂; seasonal variation; diurnal variation; control factors; Jiguan Cave

洞穴气候环境及空气中 CO₂ 的研究, 是开放洞穴必不可少的研究项目之一. 典型岩溶动力系统理

收稿日期: 2016-06-30; 修订日期: 2016-08-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0502300); 国家自然科学基金项目(41672160, 41372177, 40902053); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20090182120005); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2011B004)

作者简介: 张萍(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为全球变化, E-mail: 1256363036@qq.com

* 通信作者, E-mail: yy2954@gmail.com

论指出:岩溶作用发生于开放的 CaCO₃ (固)-CO₂ (气)-H₂O (液) 三相不平衡系统,CO₂ 气体在此系统中起着重要的驱动作用^[1]. 除了对洞穴化学沉积平衡有直接支配作用外,洞穴 CO₂ 还关系到沉积物景观的稳定性以及旅游环境的舒适性^[2]. 当洞穴空气 pCO₂ 较高时,溶液 CO₂ 吸收系数增大,不利于 CO₂ 逸出和碳酸盐岩沉积,甚至会使洞穴沉积物表面的滞留水酸性增强,从而可能导致碳酸钙和其他洞穴景观的溶蚀^[3]. 因此,研究洞穴 CO₂ 气体对洞穴生态环境保护具有其实际意义.

国内外对于洞穴环境的研究多集中于洞穴 CO₂ 变化对沉积物的影响上,如张美良对广西盘龙洞^[4]的研究认为土壤 CO₂ 是影响滴水饱和度,导致沉积速率雨季大于旱季的原因之一. 对武都万象洞^[5]的研究认为,受洞穴 CO₂ 的制约,沉积速率表现为旱季大于雨季. Casteel 等^[6]在研究美国德州一处洞穴时发现,通风条件好的洞穴内 CO₂ 含量与外界接近,不存在对方解石沉积的抑制. Dreybrodt 等^[7]通过理论推导和实验设计证明了洞穴空气 pCO₂ 与石笋表层薄膜水中溶解的 HCO₃⁻ 之间存在明显的同位素平衡. 受全球环境变化思想驱使,近几年,旅游活动对洞穴内部环境、物质能量交换的影响^[8~11]以及洞穴保护研究也逐渐受到关注;极少数研究认为旅游活动对洞穴空气 CO₂ 的影响并不明显^[12],但大多数的研究均认为旅游活动增加了洞穴空气 CO₂. Lang 等^[13]认为在不存在游客影响的情况下,洞厅内空气 CO₂ 是受相邻洞厅的 CO₂ 水平流动控制的. Russell 等^[9]在对塔斯马尼亚一个旅游洞穴微气候的研究中,认为旅游活动及人为设计的洞穴装饰改变了洞穴内部温度、湿度、pCO₂ 及洞穴自身艺术形式和动物群落结构. Fernandez-Cortes 等^[14]利用迭代残余克里格法对西班牙一洞穴内部环境指标空间变化进行研究,提出为减少游客呼吸产生的 CO₂ 累积效应,应该将旅游活动时间确定在洞穴内外空气对流较快的时间段内. 而对于洞穴空气 CO₂ 来源和其变化特征及影响因子较为系统的研究仍较少. 鸡冠洞是我国北方几大著名的旅游洞穴之一,目前对于此洞的已有研究都是集中于洞穴石笋古气候研究和洞穴水化学监测^[15~19],缺少对洞穴空气 CO₂ 的研究.

基于上述原因,笔者所在团队从 2011 年 12 月开始对鸡冠洞进行 CO₂、温度、湿度、δ¹³C_{DIC} 等各项水化学指标的监测,选取鸡冠洞内 18 处监测点的洞

内 pCO₂ 变化数据,并结合 2015-05-19 ~ 2015-05-20 鸡冠洞昼夜监测数据,对鸡冠洞洞穴 CO₂ 的时空变化特征及其影响因素进行了系统地分析研究.

1 材料与方法

1.1 鸡冠洞概况

鸡冠洞位于黄土高原东南边缘河南省西部栾川县(图 1),地理坐标大致集中在 113°40'E,33°46'N 左右,地处秦岭淮河一线北侧,中国地理南北分界线湿润区与半干旱区过渡地带的边界处,长江和黄河流域分水岭北麓^[19]. 根据气象记录显示,研究区内历年平均气温 12.1 ~ 15.1℃,最冷为 1 月,气温为 -0.9 ~ 2℃ 之间;最热为 7 月,气温最高 24.3 ~ 27.4℃ 之间;全年平均相对湿度为 68% ~ 69%,最低值出现在 1 月,为 57% ~ 61%,而 8、9 月可高达 75% ~ 80%.



图 1 研究区地理位置

Fig. 1 Location of Jiguan Cave

鸡冠洞所在的鸡冠山,山体上覆土壤为棕壤,30% 的基岩裸露,土层较薄(厚度 < 60 cm),有枯枝落叶层. 土壤颜色为棕色,质地为壤土,结构为粒状. 山上乔木主要有栓皮栎 (*Quercus variabilis* Bl.)、麻栎 (*Quercus acutissima* Carr.)、油松 (*Pinus tabulaeformis* Carr.)、侧柏 (*Platycladus orientalis* (Linn.) Franco), 森林属中幼龄林^[20]. 林下和坡下的灌丛由小叶鼠李 (*Rhamnus parvifolia* Bunge)、牡荆 (*Vitex negundo* L.)、小果蔷薇 (*Rosa cymosa* Tratt.)、扁担杆 (*Grewia biloba* G. Don) 等组成.

根据中华人民共和国区域水文地质普查报告^[21](图 2),鸡冠洞发育于华北及昆仑秦岭地层

早上 07:00 开始, 采样间隔为 90 min; 每月游客数据来自鸡冠洞工作人员对于游客购票数的精确统计, 昼夜变化研究中游客数据通过安排工作人员采用现场统计法收集. 洞穴滴水、池水点及地下河处的水样采集和 DIC 测试方法详见文献[22].

鸡冠洞洞穴基本监测开始于 2011-12-10, 但在对洞穴内空气 $p\text{CO}_2$ 空间变化分析时, 为了数据的可靠性, 本文只选取 2011-12-10 ~ 2016-05-20 这一时段内数据较连续的冬夏季数据进行了研究; 分析年内具体季节变化时, 则选取数据较全面且连续的 2015-01-22 ~ 2016-05-20 这一时段数据进行了研究.

2 鸡冠洞内 CO₂ 浓度

2.1 鸡冠洞 CO₂ 空间变化

鸡冠洞环境监测发现, 洞内空气 $p\text{CO}_2$ 与国内已有监测洞穴相比整体相对偏低^[2,12,23~25], 可能是由于不同洞穴通风条件不同所造成的, 鸡冠洞 $p\text{CO}_2$ 也具有空间变化特征. 分析 2011-12-10 ~ 2016-05-20 连续多年夏季和冬季 $p\text{CO}_2$ 平均值空间变化趋势, 发现冬季鸡冠洞入口平台至藏秀阁段洞穴 $p\text{CO}_2$ 整体呈上升趋势(图 4), 鸡冠洞入口平台处 $p\text{CO}_2$ 常年维持在 300×10^{-6} 左右, 与洞外 $p\text{CO}_2$ 相近; 入口平台至藏秀阁段 $p\text{CO}_2$ 上升较缓慢, 从

入口平台处 300×10^{-6} 上升到藏秀阁处的 520×10^{-6} , 变幅为 220×10^{-6} , $p\text{CO}_2$ 变化较为稳定, 藏秀阁处 $p\text{CO}_2$ 为整个冬季的最高值. 藏秀阁至出口平台处 $p\text{CO}_2$ 直线下降, 最后降至 330×10^{-6} . 夏季, 各监测点 $p\text{CO}_2$ 整体上高于冬季. 同时, 相对于冬季 $p\text{CO}_2$ 变化曲线来讲, 夏季 $p\text{CO}_2$ 的空间变化幅度更为剧烈. 入口平台至藏秀阁段呈缓慢连续上升趋势, 而洞天福地至鲤鱼戏水段则表现出两个阶梯状不连续上升趋势, 第一柱平台处出现了下降, 藏秀阁处为整个夏季 $p\text{CO}_2$ 值的最高峰, 达到 1250×10^{-6} ; 藏秀阁至出口平台处的变化趋势和冬季相似, $p\text{CO}_2$ 都直线下降.

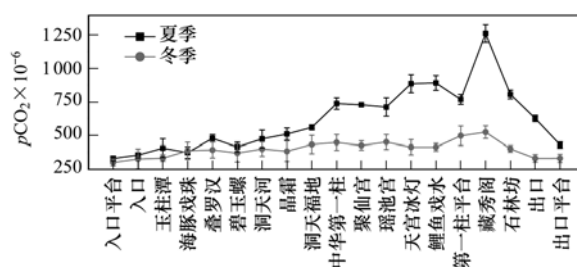


图 4 不同季节鸡冠洞洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 空间变化

Fig. 4 Spatial variation of cave air $p\text{CO}_2$ in different seasons

2.2 鸡冠洞 CO₂ 季节变化

鸡冠洞内 CO₂ 季节变化规律分两段来讨论[图 5(a)], 第一段是距洞穴入口较近的玉柱潭至晶霜

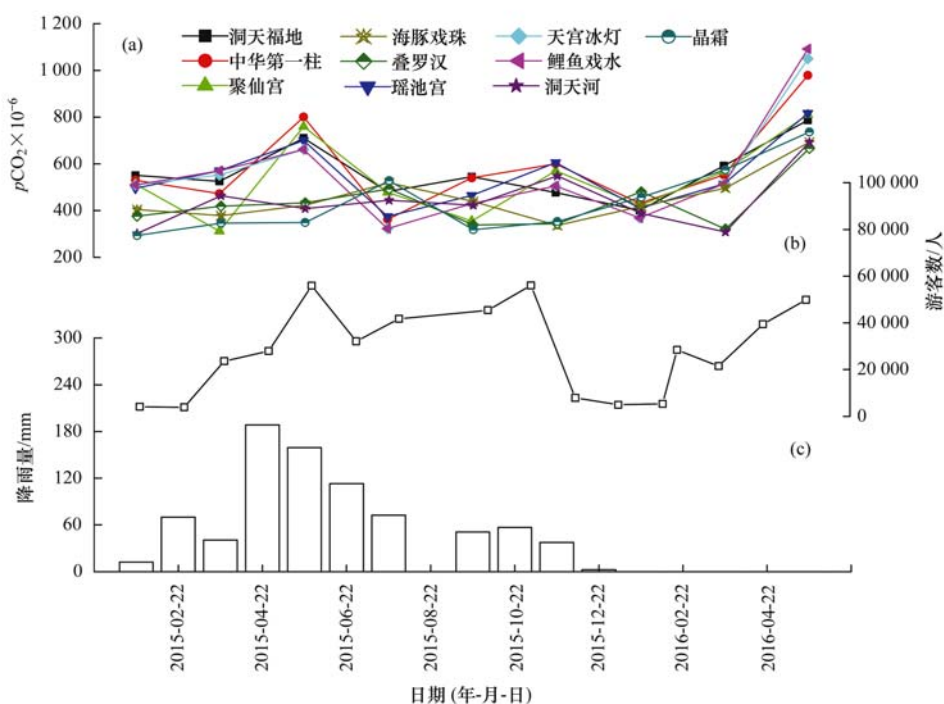


图 5 鸡冠洞洞穴空气 $p\text{CO}_2$, 游客数和降水量变化

Fig. 5 Inter-monthly variations of cave air $p\text{CO}_2$, visitor flow and precipitation in Jiguan Cave

段, $p\text{CO}_2$ 整体较低,第二段是洞穴中部洞天福地至鲤鱼戏水段, $p\text{CO}_2$ 整体较第一段高. 在第一段中,海豚戏珠、叠罗汉和晶霜这3个采样点的 $p\text{CO}_2$ 季节变化规律基本相同:在整个监测中, $p\text{CO}_2$ 整体变化幅度不大,最大值 740×10^{-6} ,最小值 300×10^{-6} ,变化幅度较大;洞天河处 $p\text{CO}_2$ 变化与其他三点有所不同,2015年7月变化幅度不如其它采样点明显,11月变化趋势与其他三点相反. 在第二段中:各点的 $p\text{CO}_2$ 都在2016年5月达到最高峰,最大值为鲤鱼戏水处 1090×10^{-6} ,除去2015年7月天宫冰灯和鲤鱼戏水两处出现最小值 320×10^{-6} ,其余各点的最低值都出现在2016年1月,6处采样点 $p\text{CO}_2$ 平均值为 400×10^{-6} ,最大值 430×10^{-6} ,最小值 370×10^{-6} .

2.3 鸡冠洞 CO_2 昼夜变化

2016-05-19 ~ 2016-05-20 的昼夜观测显示,鸡冠洞内空气 $p\text{CO}_2$ 、温度和湿度空间变化与多年季节变化曲线表现出相似的变化趋势(图6). 由于入口平台和出口平台处的温湿度变化和 $p\text{CO}_2$ 变化与洞外基本一致,在此不做详细分析. 以晶霜为转折点,从入口平台至晶霜处,各个监测时间段内洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 空间上均表现出缓慢增长的趋势,增幅较小;洞穴空气湿度快速升高,在晶霜处均达到95%以上;洞穴空气温度则快速下降,在晶霜处均降至 16°C 左右. 从晶霜至出口处,各个监测时间段内洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 在空间上出现剧烈波动,最小值为 800×10^{-6} ,最大值达到 2000×10^{-6} 以上;洞穴空气湿度稳定在 $98\% \pm 1\%$,温度稳定在 $17^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 左右.

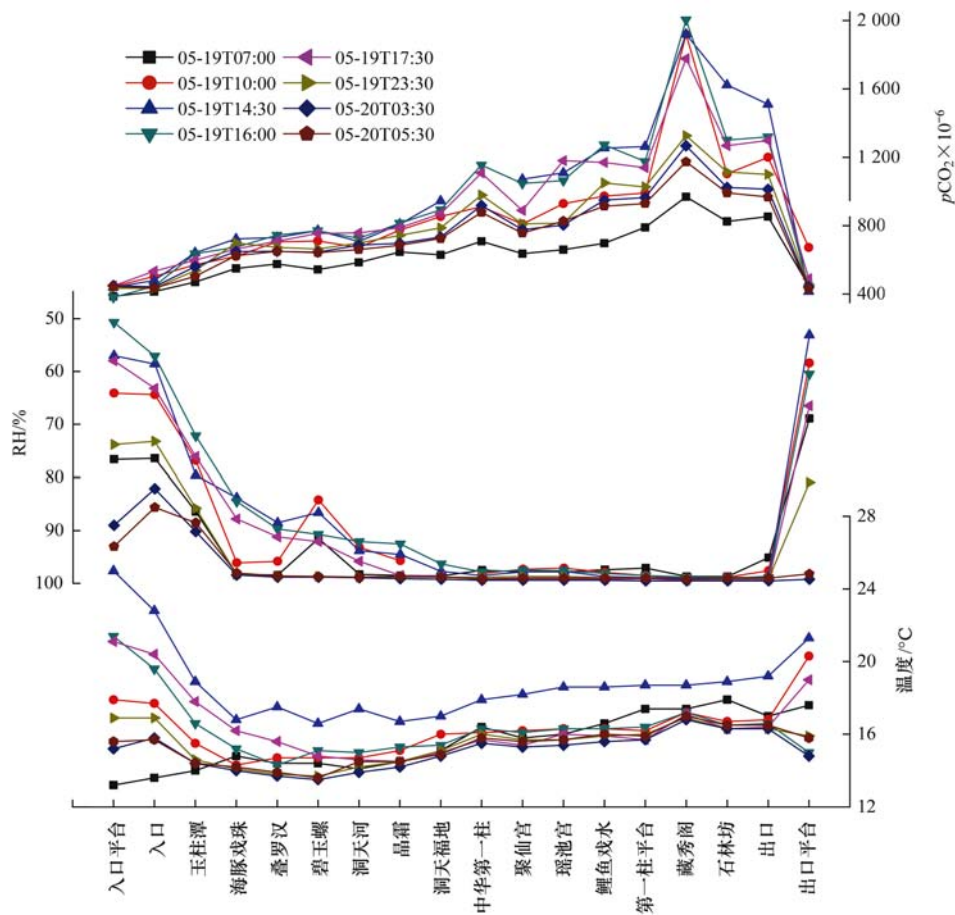


图6 洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 和温湿度空间变化

Fig. 6 Spatial variations of cave air $p\text{CO}_2$, temperature and relative humidity during the monitoring period

在时间变化序列上,以日为尺度,鸡冠洞内 $p\text{CO}_2$ 呈现出单峰变化[图7(a)]. 选择鸡冠洞内入口、洞穴中段、出口这几处与洞外作比较,2016-05-19 07:00 ~ 16:00 洞内 $p\text{CO}_2$ 逐渐上升,下午

16:00 达到一天中的最高峰,16:00 ~ 23:00 $p\text{CO}_2$ 逐渐下降,5月19日23:00至5月20日07:00 $p\text{CO}_2$ 基本保持稳定. 而5月19日10:00 ~ 23:30这段时间内,与洞内空气 $p\text{CO}_2$ 变化相反,洞外则呈现出幅度

很小的先降后升的变化。

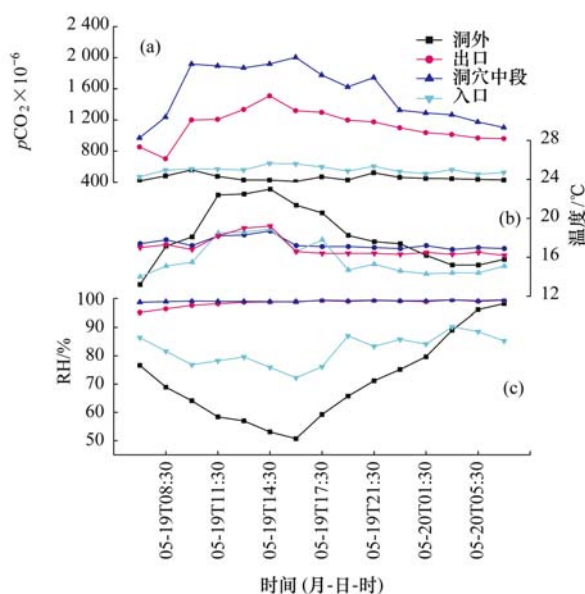


图7 洞内外空气 $p\text{CO}_2$ 、温度和湿度随时间变化曲线

Fig. 7 Time series of $p\text{CO}_2$, atmospheric temperature and relative humidity during the monitoring period

3 讨论

通过研究鸡冠洞 2011-12-10 ~ 2016-05-20 的 13 个监测点空气 $p\text{CO}_2$ 长期监测结果,分析其时空变化特征,初步认为洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 变化主要受以下几个因素的影响。

3.1 通风效应

洞内外温度的不同会造成气压差,从而引起洞穴内外的气流流动^[9,26,27],易形成通风效应。Benevente 等^[28,29]认为通风效应对洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 影响显著。距离洞口越近,洞穴通风效应越明显^[23]。夏季,从藏秀阁至出口平台处, $p\text{CO}_2$ 都表现出快速下降趋势,最后接近空气 $p\text{CO}_2$ 值(图4),这一过程同时被重力流加强^[14]。近洞口的几个监测点,由洞口向内海拔依次升高, CO_2 分子质量较大,在重力作用下,沿洞体下坡,加强了洞穴通风效应;冬季相对于夏季来说,由于整体 $p\text{CO}_2$ 较低,变化幅度不大。海豚戏珠、叠罗汉和晶霜这几个采样点均处于洞穴前段[图5(a)],距入口较近,整体上讲, CO_2 浓度变化幅度很小,且与游客[图5(b)]和降水[图5(c)]相关性不明显,说明这几个监测点游客呼吸产生的 CO_2 通过洞穴通风逐渐排出洞外,累积效应不明显。由于洞穴空气的双向流动,鸡冠洞内 $p\text{CO}_2$ 出现夏季高于冬季的现象(图4)。夏季时由于洞内温度低于洞外温度,洞穴空气由洞内流向洞外^[30,31];冬季时空

气由洞外流入洞内,稀释洞穴空气 $p\text{CO}_2$,但强度较夏季大,因此这种空气流动模式强化了洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 夏高冬低的季节性变化,也造成了洞内空气 $p\text{CO}_2$ 最高值在夏季出现。在昼夜变化中同样存在空气流动方向改变的现象,较靠近洞口的监测点洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 白天明显高于夜间(图6)。2016-05-19 下午 16:00 之后,游客量减少,洞内游客呼吸产生的 CO_2 通过洞穴自净及通风效应的作用,逐渐降低,在夜间 23:00 最终达到稳定。由此推断洞穴通风作用是洞穴 $p\text{CO}_2$ 空间变化和昼夜变化的主要影响因素之一。

3.2 洞穴结构及外界自然环境变化

鸡冠洞是一个典型的双出口洞穴,洞穴结构复杂,洞道横截面变化差异大。不同的洞穴结构对 CO_2 的流通和扩散都有着不同的影响,洞体宽敞,空气流通畅通,热量和 CO_2 可及时扩散;洞体狭窄,游客滞留,空气流通不畅致使热量无法有效扩散,这是导致监测点 $p\text{CO}_2$ 较大幅度波动的主要原因。此外, CO_2 的密度相对较大,在洞内发生沉降作用,这些导致了洞穴里不同地段 $p\text{CO}_2$ 变化的差异性。出口平台处 $p\text{CO}_2$ 都较出口高,出现这一现象的原因可能就是由于出口平台处海拔高度比入口平台处低 8 m, CO_2 发生沉降所致。洞天福地是一处十分狭窄的走道,藏秀阁是整个洞穴中最为封闭的地段,空气流通十分缓慢,当客流量较大时, CO_2 不能扩散出去,后源 CO_2 在前源 CO_2 基础上的积累,导致 $p\text{CO}_2$ 增高,从而形成了累积效应。而中华第一柱后平面是一处十分宽阔的平地, CO_2 扩散较快,不容易形成积累,所以此处 $p\text{CO}_2$ 较其相邻监测点来说会出现下降(图4)。

在季节变化上,鸡冠洞 $p\text{CO}_2$ 变化受洞外自然环境影响较大。洞内昼夜温湿度基本保持稳定[图7(b)和图7(c)],说明洞内昼夜温湿度变化对洞内 $p\text{CO}_2$ 季节变化影响很小。而对比洞穴内外 $p\text{CO}_2$ 和温湿度昼夜变化(图7),发现洞内外空气 CO_2 变化与当天洞外温湿度变化有较好的对应关系。形成洞外地表空气 $p\text{CO}_2$ 变化的作用主要有大气 CO_2 本底值($30\,000 \times 10^{-6} \sim 35\,000 \times 10^{-6}$)、土层中 CO_2 向大气释放,此外还有植被层白天的光合作用消耗和植被层夜间呼吸作用排出 CO_2 ^[32]。5月19日夜 23:00 之后,洞外 $p\text{CO}_2$ 出现了小幅度的上升,洞内 $p\text{CO}_2$ 变化虽整体偏小,但仍出现了一定的波动,推测就是由于上述原因所致。洞穴上覆土壤中高浓度 CO_2 是鸡冠洞洞穴 CO_2 的主要来源之一,土壤空气

$p\text{CO}_2$ 高低与岩溶作用强度密切相关. 受温度、湿度和降水等的季节性变化影响, 岩溶作用具有明显的季节性差异. 2015 年洞天福地、中华第一柱、聚仙宫、瑶池宫、天宫冰灯、鲤鱼戏水这几个通风效应较弱的监测点, $p\text{CO}_2$ 与降水量变化呈现出很好的对应 [图 5(a) 和图 5(b)]. 栾川地区雨热同期, 降水量夏季明显高于冬季 [图 5(c)], 鸡冠洞洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 整体上也是夏季高于冬季 (图 4). 夏季时, 受季风影响, 气温上升, 降水增加, 植被呼吸作用加强, 微生物数量增多, 活动旺盛, 土壤空气 $p\text{CO}_2$ 上升, 通常可达大气 $p\text{CO}_2$ 的几十倍至几百倍^[24,33], 洞穴上覆土层的 CO_2 含量高, 土壤水溶解的 CO_2 量相应也会增加, 在降雨量较大时, 土壤水 $p\text{CO}_2$ 较高, 由于没有与土壤物质进行充分反应, 直接经由岩溶裂隙以滴水、池水形式或通过地下河进入洞穴发生脱气作用, 释放 CO_2 到洞穴空气中^[34,31], 造成洞内 $p\text{CO}_2$ 上升. 此外, 土壤 CO_2 还可能通过连通洞穴和土壤的裂隙以气相的形式直接向洞穴扩散^[8], 但由于这种扩散较为微弱, 基本上会被洞穴通风效应等掩盖^[28].

3.3 旅游活动

在短时间尺度上, 当洞外气象条件、洞穴本身的展布情况和通风条件一定时, 旅游活动是鸡冠洞洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 变化的主要影响因素 (表 1、图 6、图 7). 洞穴工作人员和游客的呼吸作用是鸡冠洞内 CO_2 的主要来源之一, 这部分的 CO_2 贡献与游客和工作人员数量及其在洞穴中的滞留时间和地点有

关. 一般空气 $p\text{CO}_2 < 1\,800 \times 10^{-6}$ 时, 旅游活动对洞穴景观的影响主要体现在 $p\text{CO}_2$ 的累积效应上^[35]. 如果游客在洞内停留时间足够长, 那么游客产生的 CO_2 水平将会是自然释放的 CO_2 的二倍多^[12] (表 1), 根据景区进洞门票统计 (表 1、图 5、图 6), 发现 2016-05-19 08:30 ~ 16:00, 进洞游客数较多, 呼吸出的 CO_2 量也必定增加, 16:00 之后, 进洞游客数减少. 下午 16:00 为一天中 $p\text{CO}_2$ 最大的时刻, 而下午 16:00 之后游客也不再进洞, 说明 16:00 时的 CO_2 水平应为一天中的累积值. 据医学资料, 一个普通成年人每天 24 h 需要吸入 $0.5 \sim 8\text{ m}^3\text{ O}_2$, 同时呼出等量的 CO_2 ^[36]. 若按每人每小时平均呼出 $\text{CO}_2\ 0.022\text{ m}^3$ 计算, 鸡冠洞多年平均参观人数为 $500\,629\text{ 人} \cdot \text{a}^{-1}$, 每个人在洞内平均停留时间 2 h, 那么鸡冠洞全年将接受 $22\,027.654\text{ m}^3$ 的 CO_2 , 这对于鸡冠洞来说是个很大的数字. 有研究认为, 相对于客流量变化来说, $p\text{CO}_2$ 变化还具有滞后现象^[25,37]. 2015 年 10 月, 游客量开始出现下降趋势, 至 2015 年 11 月游客量已接近于谷值, 这一时段为栾川的旱季时期, 降水减少, 相对应的监测点 $p\text{CO}_2$ 却在 2015 年 11 月出现了一个小高峰. 笔者认为此处是由于缺失 10 月的 CO_2 所以才会出现一个小高峰的假象, 实际由于十一长假的影响, 10 月的 $p\text{CO}_2$ 值可能明显高于 11 月, 所以对于洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 变化对游客流量变化的滞后性在鸡冠洞中并未体现.

表 1 鸡冠洞 2016-05-19 日进洞游客量

Table 1 Visitor flow of Jiguan Cave on May 19th, 2016

时间	08:30 ~ 10:00	10:00 ~ 11:30	11:30 ~ 13:00	13:00 ~ 14:30	14:30 ~ 16:00	16:00 ~ 17:30
游客数 (人)	228	187	102	260	140	53

3.4 岩溶作用的季节调控

CO_2 气体对开放的 CaCO_3 (固)- CO_2 (气)- H_2O (液) 三相不平衡系统起着重要的支配作用, 同时, 岩溶作用又对此系统中的 CO_2 气体具有一定的调控作用.

在日际尺度上, 岩溶洞穴中较高的空气 $p\text{CO}_2$ 与较低的河流和滴水 pH 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 同时出现, 但在季节尺度上, 河流的流动能促进夏季洞穴 $p\text{CO}_2$ 的增加^[30]. 地下河-洞天河 DTH 位于洞穴最低处, 受控因素比较复杂. 夏季, 外界温度较高, 溶解有较多 CO_2 的河流流经空气温度较低的洞穴时, 发生脱气作用, 从而使地下河附近 $p\text{CO}_2$ 升高, 地下河水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 也表现出夏季相对较偏正, 冬季较为偏负的变化 (表 2),

这与李丽等^[38] 在对广西柳州以地下河为补给的地表河进行研究中发现河流 $p\text{CO}_2$ 沿程递减, 且河流脱气雨季大于旱季的研究相一致. 此外, 当洞内空气 CO_2 浓度高时, 地下河流经洞穴, 对洞穴空气也具有拖拽作用^[39], 洞天福地和晶霜距离洞天河处较近, 且空间均较小、较封闭, 理应出现 CO_2 沉降效应^[11], 但实际上三者的 $p\text{CO}_2$ 却在冬季和夏季均表现出较低水平. 可能就是由于地下河对洞穴环境的调节作用所致. 对于上述现象还可能是受洞段的空气流通情况、封闭条件以及洞穴水量差异和人为活动共同影响, 使得比空气重 1.51 倍的 CO_2 沉淀作用不明显, 出现低处 $p\text{CO}_2$ 小于高处的情况出现^[40].

较高的洞穴 $p\text{CO}_2$ 也会抑制滴水和地下河的脱

气,使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 较为偏负. 空气 $p\text{CO}_2$ 是河流和滴水水化学特征的一个重要影响因素. 分析滴水、池水及洞天河 2009 年 12 月至 2013 年 12 月完整 4 个水文年的冬夏季 $p\text{CO}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值发现,两处池水点 YZT、YCG 的夏季 $p\text{CO}_2$ 平均值分别为: $3\,000\times 10^{-6}$ 和 $3\,300\times 10^{-6}$,冬季为: $2\,200\times 10^{-6}$ 和 $1\,900\times 10^{-6}$,表现为夏季高,冬季低(表 2);滴水点 LYXS 夏季 $p\text{CO}_2$ 多年平均值分别为: $4\,000\times 10^{-6}$ 和 $2\,700\times 10^{-6}$,冬季为: $6\,300\times 10^{-6}$ 和 $3\,400\times 10^{-6}$,表现为夏季低,冬季高,季节变化明显. 由于 TGBD 处常年断流,所以此点的数据不进行分析. 分析滴水点和池水点冬夏季 $p\text{CO}_2$ 平均值变化规律,可以看出滴水 $p\text{CO}_2$ 均大于池水 $p\text{CO}_2$,可能是由于滴水在下落过程中,脱气时间较短,导致其对空气 $p\text{CO}_2$ 贡献量不如池水大. 鸡冠洞两处池水 YZT、YCG 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 多年夏季平均值分别为 -10.91‰ 、 -10.44‰ ,冬季平均值分别为 -6.28‰ 、 -6.60‰ ,夏季值偏轻,冬季偏重,季节变幅大;滴水点 LYXS、TGBD 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 多年夏季平均值分别为 -13.72‰ 、 12.40‰ ,冬季平

均值分别为 -12.86‰ 、 -11.24‰ ,同池水点变化一致,但是变化幅度不大;对比冬夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值变化规律,滴水点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 明显普遍比池水偏轻. 而两处池水(YZT、YCG) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值是 2 个月累积池水的数据信息,代表 2 个月的平均数据信息. 由于滴水的脱气时间远小于池水的脱气时间,池水面积相对较大,长时间暴露在洞穴环境中,脱气时间远远大于滴水点,导致了滴水点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 普遍比池水的偏轻^[41]. 此外,池水的 $p\text{CO}_2$ 夏季大于冬季, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 夏季值小于冬季值,认为是由于夏季温度高,降水充沛,地表生物活动强,土壤空气的 $p\text{CO}_2$ 高,下渗水中溶解的 CO_2 多,导致滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值均偏轻,池水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也相应偏轻或偏负^[22,42]. 而冬季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏重,一方面是由于下渗水与围岩反应时间长,另一方面池水可能存在缓慢脱气,导致池水 $p\text{CO}_2$ 也会随之降低,洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 必然升高. 进一步证明岩溶作用的季节调控对洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 变化具有影响,不过,对于此影响的定量分析还需在后续研究中进一步探讨.

表 2 鸡冠洞洞穴水物化特征

Table 2 Physical and chemical characteristics of water in Jiguan Cave						
季节	项目	滴水点		池水点		地下河 DTH
		LYSY	TGBD	YZT	YCG	
夏季	DIC (VPDB)/‰	-13.72	-12.40	-10.91	-10.44	-8.63
	$p\text{CO}_2\times 10^{-6}$	4 000	2 700	3 000	3 300	3 700
冬季	DIC (VPDB)/‰	-12.86	-11.24	-6.28	-6.60	-11.37
	$p\text{CO}_2\times 10^{-6}$	6 300	3 400	2 200	1 900	4 200

4 结论

(1)在空间上,越靠近洞口通风效应越强,洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 越低,越接近洞外大气 $p\text{CO}_2$; 洞穴结构及外界环境变化尤其是气候变化导致的土壤空气 $p\text{CO}_2$ 变化也会对鸡冠洞洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 变化产生影响.

(2)在长时间尺度,鸡冠洞洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 夏季明显高于冬季,对比分析发现旅游活动和岩溶作用的季节调控如洞穴内滴水、池水和地下河的脱气作用等是其主要的影响因子.

(3)在短时间尺度上(昼夜变化),鸡冠洞洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 变化主要受旅游活动的影响;地下河对其虽有调控作用,但相对较微弱. 从洞穴环境保护方面,建议景区在进行旅游开发时要充分考虑高峰期游客人数对洞穴空气 CO_2 及岩溶景观的影响.

致谢:感谢河南省栾川县鸡冠洞景区管理处工

作人员在采样中的帮助.

参考文献:

[1] 袁道先,刘再华. 碳循环与岩溶地质环境[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 95-177.

[2] 班凤梅,蔡炳贵. 北京石花洞空气环境主要因子季节性变化特征研究[J]. 中国岩溶, 2011, **30**(2): 132-137.

Ban F M, Cai B G. Research on seasonal variations of the air's main environmental factors in the Shihua Cave, Beijing[J]. Carsologica Sinica, 2011, **30**(2): 132-137.

[3] 王静. 旅游活动对溶洞碳酸钙沉积景观影响及保护性研究[J]. 资源科学, 2006, **28**(5): 140-144.

Wang J. The effect of tourist activities on the Speleothems and conservation strategy in the show caves[J]. Resources Science, 2006, **28**(5): 140-144.

[4] 张美良,朱晓燕,李涛,等. 桂林现代洞穴碳酸盐——石笋的沉积速率及其环境意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2011, **31**(1): 125-133.

Zhang M L, Zhu X Y, Li T, et al. Study on sedimentation rate of modern cave stalagmite carbonate (CaCO_3) deposits and it's environmental significance: a case from Panlong cave, Guilin, China[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2011, **31**

- (1): 125-133.
- [5] 桑文翠, 张德忠, 王晓锋, 等. 甘肃武都万象洞方解石现代沉积控制因素分析[J]. 第四纪研究, 2013, **33**(5): 936-944.
Sang W C, Zhang D Z, Wang X F, *et al.* Analysis of modern calcite deposition controlling factors in Wanxiang cave from Wudu, Gansu[J]. Quaternary Sciences, 2013, **33**(5): 936-944.
- [6] Casteel R C, Banner J L. Temperature-driven seasonal calcite growth and drip water trace element variations in a well-ventilated Texas cave; implications for speleothem paleoclimate studies[J]. Chemical Geology, 2015, **392**: 43-58.
- [7] Dreybrodt W, Hansen M, Scholz D. Processes affecting the stable isotope composition of calcite during precipitation on the surface of stalagmites: laboratory experiments investigating the isotope exchange between DIC in the solution layer on top of a speleothem and the CO₂ of the cave atmosphere[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, **174**: 247-262.
- [8] Gillieson D. Caves: processes, development and management [M]. Cambridge, MA: Blackwell, 1996. 240-245.
- [9] Russell M J, MacLean V L. Management issues in a Tasmanian tourist cave: potential microclimatic impacts of cave modifications [J]. Journal of Environmental Management, 2008, **87**(3): 474-483.
- [10] Michine N A. On the placing of objects in caves. Cave management in Australasia 15 [A]. In: Proceeding of the 15th Australasian Conference on Cave and Karst Management [C]. Carlton South, Victoria: Chillagoe Caves and Undara Lave Tubes, North Queensland, Australasian Cave and Karst Management Association, 2005. 51-52.
- [11] de Freitas C R. Cave monitoring and management: the glowworm cave, New Zealand [A]. In: Cave and Karst Management in Australasia XII. Proceedings of the Twelfth Australasian Conference on Cave and Karst Management [C]. Waitomo, Carlton South, Victoria: Australasian Cave and Karst Management Association, 1998. 55-66.
- [12] 徐尚全. 重庆雪玉洞空气 CO₂ 浓度变化及水-气碳转换研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2013. 15-38.
Xu S Q. Study on the variation of air CO₂ concentration and water-gas carbon conversion in Xueyu cave, Chongqing [D]. Chongqing: Southwest University, 2013. 15-38.
- [13] Lang M, Faimon J, Ek C. The relationship between carbon dioxide concentration and visitor numbers in the homothermic zone of the Balcarka Cave (Moravian Karst) during a period of limited ventilation [J]. International Journal of Speleology, 2015, **44**(2): 167-176.
- [14] Fernandez-Cortes A, Calaforra J M, Sanchez-Martos F. Spatiotemporal analysis of air conditions as a tool for the environmental management of a show cave (Cueva del Agua, Spain) [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(38): 7378-7394.
- [15] 任小凤, 杨琰, 彭涛, 等. 豫西鸡冠洞洞穴水及现代沉积物 Mg, Sr 和 Ba 记录及其意义 [J]. 中国岩溶, 2014, **33**(1): 57-63.
Ren X F, Yang Y, Peng T, *et al.* The records and implications of Mg, Sr and Ba in cave water and active speleothems in Jiguan cave, western Henan province [J]. Carsologica Sinica, 2014, **33**(1): 57-63.
- [16] 赵景耀, 杨琰, 彭涛, 等. 河南鸡冠洞降水、滴水和现生碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征及其环流意义 [J]. 第四纪研究, 2014, **34**(5): 1106-1116.
Zhao J Y, Yang Y, Peng T, *et al.* Variation of $\delta^{18}\text{O}$ values in the precipitation, cave drip water and modern calcite deposition in Jiguan cave, Henan province and its atmospheric circulation effect [J]. Quaternary Sciences, 2014, **34**(5): 1106-1116.
- [17] 张银环, 杨琰, 杨勋林, 等. 早全新世季风演化的高分辨率石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录研究——以河南老母洞石笋为例 [J]. 沉积学报, 2015, **33**(1): 134-141.
Zhang Y H, Yang Y, Yang X L, *et al.* Early Holocene monsoon evolution of high-resolution stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ records: in Henan Laomu cave [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015, **33**(1): 134-141.
- [18] 刘肖, 杨琰, 彭涛, 等. 河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究 [J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1582-1589.
- [19] Liu X, Yang Y, Peng T, *et al.* Response and control factors of groundwater to extreme weather, Jiguan cave, Henan Province, China [J]. Environmental Science, 2015, **36**(5): 1582-1589.
- [19] 李珊英, 杨琰, 李廷勇, 等. MIS8-MIS9 阶段亚洲季风的轨道尺度气候变率: 栾川老母洞石笋记录 [J]. 地质论评, 2011, **57**(5): 754-760.
Li S Y, Yang Y, Li T Y, *et al.* Asian monsoonal climate variability at orbital scales during the MIS8-MIS9: based on stalagmite data from Laomu cave, Henan province, China [J]. Geological Review, 2011, **57**(5): 754-760.
- [20] 周亮. 河南省栾川县生态林业可持续发展研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012. 19-21.
Zhou L. Study on eco-forestry sustainable development of Luanchuan County in Henan province [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2012. 19-21.
- [21] 河南省地质局水文地质管理处. 中华人民共和国区域水文地质普查报告 (1:200 000) 栾川幅 1-49-(22) [R]. 1981.
The Regional hydrogeological survey report in the people's republic of China (1:200 000) Luanchuan Width 1-49-(22) [R]. The Hydrogeological Management Department of Geological Bureau in Henan Province, 1981.
- [22] 聂旭东. 豫西中晚全新世环境变化的石笋记录及现代洞穴碳同位素监测研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2016. 6-42.
Nie X D. The environmental changes based on stalagmite records during middle-late Holocene and carbon isotope monitoring research of a karst cave in western Henan, China [D]. Chongqing: Southwest University, 2016. 6-42.
- [23] 蔡炳贵, 沈凇冰, 郑伟, 等. 本溪水洞洞空气 CO₂ 浓度与温、湿度的空间分布和昼夜变化特征 [J]. 中国岩溶, 2009, **28**(4): 348-354.
Cai B G, Shen L M, Zheng W, *et al.* Spatial distribution and diurnal variation in CO₂ concentration, temperature and relative humidity of the cave air—a case study from Water cave, Benxi, Liaoning, China [J]. Carsologica Sinica, 2009, **28**(4): 348-354.
- [24] 张蔷, 赵淑艳, 赵习方. 北京石花洞内 CO₂ 的监测与评价 [J]. 中国岩溶, 1997, **16**(4): 325-331.
Zhang Q, Zhao S Y, Zhao X F. CO₂ monitoring and assessment of Shihua cave, Beijing [J]. Carsologica Sinica, 1997, **16**(4):

- 325-331.
- [25] 杜金娥, 张光生, 王宁. 蓬莱仙洞 CO₂ 浓度及温度的变化规律初探[J]. 中国农学通报, 2008, **24**(3): 395-400.
Du J E, Zhang G S, Wang N. Preliminary discuss of the changed rule of CO₂ concentration and temperature in Penglai cave[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2008, **24**(3): 395-400.
- [26] Fernandez-Cortes A, Sanchez-Moral S, Cuezva S, *et al.* Annual and transient signatures of gas exchange and transport in the Castañar de Ibor cave (Spain) [J]. International Journal of Speleology, 2009, **38**(2): 153-162.
- [27] Liñán C, Vadillo I, Carrasco F. Carbon dioxide concentration in air within the Nerja Cave (Malaga, Andalusia, Spain) [J]. International Journal of Speleology, 2008, **37**(2): 99-106.
- [28] Benavente J, Vadillo I, Liñán C, *et al.* Ventilation effects in a karstic show cave and in its vadose environment, Nerja, Southern Spain[J]. Carbonates and Evaporites, 2011, **26**(1): 11-17.
- [29] Benavente J, Vadillo I, Liñán C, *et al.* Influence of the ventilation of a karst show cave on the surrounding vadose CO₂ reservoir (Nerja, South Spain) [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **74**(12): 7731-7740.
- [30] Spötl C, Fairchild I J, Tooth A F. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(10): 2451-2468.
- [31] Baldini J U L, McDermott F, Hoffmann D L, *et al.* Very high-frequency and seasonal cave atmosphere pCO₂ variability: implications for stalagmite growth and oxygen isotope-based paleoclimate records[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, **272**(1-2): 118-129.
- [32] 何师意, 潘根兴, 曹建华, 等. 表层岩溶生态系统碳循环特征研究[J]. 第四纪研究, 2000, **20**(4): 383-390.
He S Y, Pan G X, Cao J H, *et al.* Research on characteristics of carbon cycle in Epi-Karst ecological system [J]. Quaternary Sciences, 2000, **20**(4): 383-390.
- [33] 潘根兴, 曹建华. 表层带岩溶作用: 以土壤为媒介的地球表层生态系统过程: 以桂林峰丛洼地岩溶系统为例[J]. 中国岩溶, 1999, **18**(4): 287-296.
Pan G X, Cao J H. Karstification in Epikarst zone: earth surface ecosystem processes: taking soil as a medium-case of the Yaji karst experiment site, Guilin[J]. Carsologica Sinica, 1999, **18**(4): 287-296.
- [34] Baldini J U L, Baldini L M, McDermott F, *et al.* Carbon dioxide sources, sinks, and spatial variability in shallow temperate zone caves: evidence from Ballynamintra Cave, Ireland[J]. Journal of Cave and Karst Studies, 2006, **68**(1): 4-11.
- [35] 王静, 宋林华, 向昌国, 等. 不同植被类型覆盖下土壤 CO₂ 浓度对洞穴景观的影响[J]. 地理研究, 2004, **23**(1): 71-77.
Wang J, Song L H, Xiang C G, *et al.* The impact of the soil CO₂ concentration under different types of vegetation on landscape in caves[J]. Geographical Research, 2004, **23**(1): 71-77.
- [36] 胡希军, 马永俊, 朱丽东, 等. 旅游活动对溶洞环境、景观的影响和保护对策[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2005, **28**(1): 76-79.
Hu X J, Ma Y J, Zhu L D, *et al.* The impacts of tourism activities on the environment and the landscape of the water-eroded cave and the countermeasures of protection[J]. Journal of Zhejiang Normal University (Natural Sciences), 2005, **28**(1): 76-79.
- [37] Wang X X, Wu Y H, Shen L C. Influences of air CO₂ on hydrochemistry of drip water and implications for paleoclimate study in a stream-developed cave, SW China [J]. Acta Geochimica, 2016, **35**(2): 172-183.
- [38] 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 等. 亚热带典型岩溶溪流水气界面 CO₂ 交换通量变化过程及其环境影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2487-2495.
Li L, Pu J B, Li J H, *et al.* Variations of CO₂ exchange fluxes across water-air interface and environmental meaning in a surface stream in subtropical Karst area, SW China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2487-2495.
- [39] Bögli A. Karst hydrology and physical speleology [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2012. 20-55.
- [40] 朱文孝, 李坡, 潘高潮. 织金洞的气候环境及空气中二氧化碳[J]. 中国岩溶, 1993, **12**(4): 409-417.
Zhu W X, Li P, Pan G C. Climate and CO₂ of air in Zhijin cave [J]. Carsologica Sinica, 1993, **12**(4): 409-417.
- [41] 张美良, 朱晓燕, 林玉石, 等. 桂林洞穴滴水及现代碳酸钙 (CaCO₃) 沉积的碳同位素记录及其环境意义[J]. 地球学报, 2009, **30**(5): 634-642.
Zhang M L, Zhu X Y, Lin Y S, *et al.* Cave dripping water and carbon isotopic records of modern carbonate (CaCO₃) deposits: stalagmite in Panlong cave of Guilin and it's environmental significance[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2009, **30**(5): 634-642.
- [42] Tremaine D M, Froelich P N, Wang Y. Speleothem calcite formed in situ: modern calibration of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ paleoclimate proxies in a continuously-monitored natural cave system [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, **75**(17): 4929-4950.

CONTENTS

Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, LIN Xu, <i>et al.</i> (1)
Size Distribution and Mixing State of Black Carbon Aerosol in Nanjing During a Heavy Winter Pollution Event	JIANG Lei, TANG Li-li, PAN Liang-bao, <i>et al.</i> (13)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of PM _{2.5} Concentration Based on GAM Model	HE Xiang, LIN Zhen-shan (22)
Particle Size Distribution and Diffusion for Simulated Cooking Fume	LI Shuang-de, XU Jun-bo, MO Sheng-peng, <i>et al.</i> (33)
Greenhouse Gas Fluxes at Water-Air Interface in Small Pond Using Flux-Gradient Method Based on Spectrum Analyzer	ZHAO Jia-yu, ZHANG Mi, XIAO Wei, <i>et al.</i> (41)
Diurnal Variations of Concentration of Porewater Dissolved CH ₄ and CO ₂ in a Brackish Marsh Dominated by <i>Cyperus malaccensis</i> and <i>Phragmites australis</i> During Neap and Spring Tidal Days in the Minjiang River Estuary	TAN Li-shan, YANG Ping, HE Lu-lu, <i>et al.</i> (52)
Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO ₂ and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China	ZHANG Ping, YANG Yan, SUN Zhe, <i>et al.</i> (60)
Fluorescence Spectral Characteristics of Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) in the Surface Sediments from Lihu Lake	CHEN Jun-yi, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (70)
Sedimentary Characteristics and Sources of Organic Matter in Sediments of Dianchi Lake	HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, YU Li-yan, <i>et al.</i> (78)
Seasonal Variation of Colloid Particles in the Shallow Well Water of a Small Watershed of Purple Soil	ZHANG Wei, TANG Xiang-yu, XIAN Qing-song (87)
Deposition Characteristics of Suspended Solids and the Response of Dissolved Nutrients in Spring in the Western Lakeside of Taihu Lake	QI Chuang, WANG Guo-xiang, WU Xin-ting, <i>et al.</i> (95)
Correlation Between LDI-based Land Use Types and Water Quality in Sanshan Island of Taihu Lake National Wetland Park, Suzhou	YANG Zhao-hui, SU Qun, CHEN Zhi-hui, <i>et al.</i> (104)
Response Characteristics of Algal Chlorophyll-a to Nitrogen, Phosphorus and Water Temperature in Lake Erhai Based on Quantile Regression	CHEN Xiao-hua, LI Xiao-ping, QIAN Xiao-yong, <i>et al.</i> (113)
Seasonal Succession Characteristics of the Morphologically-based Functional Groups (MBFG) in Deep-water Reservoir	YANG Yu, LU Jin-suo, ZHANG Ying (121)
Change and Influencing Factors of Dissolved Carbon and Dissolved Nitrogen in Water of the Three Gorges Reservoir	FAN Zhi-wei, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (129)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions in the Gufu River Small Watershed of the Three Georges Reservoir Area	HUA Ling-ling, LI Wen-chao, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (138)
Characteristics of Nitrogen Transport and Its Source Trace in Loess Plateau's Dam Watershed in Alternating Wet and Dry Seasons: A Case Study of Yangjuangou Watershed	JIA Jun-jie, GAO Yang, CHEN Wei-liang, <i>et al.</i> (147)
Comparison of Nitrogen and Phosphorus Uptake and Water Purification Ability of Five Submerged Macrophytes	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, BAO Wei-hong, <i>et al.</i> (156)
Pollution Level, Distribution Characteristics and Risk Assessment of 32 PPCPs in Surface Water of Luomahu Lake	ZHANG Qin, ZHANG Sheng-hu, WANG Zhen, <i>et al.</i> (162)
Distribution, Sources and Risk Assessment of the PAHs in the Surface Sediments and Water from the Daye Lake	ZHANG Jia-quan, HU Tian-peng, XING Xin-li, <i>et al.</i> (170)
Effects of pH and Complexing Agents on Sb(V) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface	WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, <i>et al.</i> (180)
Effects of UV Radiation on the Coagulation Process of Kaolin and Involved Mechanisms	WANG Wen-dong, WANG Chang-xin, LIU Hui, <i>et al.</i> (188)
Effect of Dissolved Humic Acid on Thyroid Receptor Antagonistic Activity of Zinc in Aquatic Environment	AI Yang, KONG Dong-dong, YU Chang, <i>et al.</i> (195)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater	GAO Ting-ting, DU Peng, XU Ze-qiong, <i>et al.</i> (201)
Cathode Electric Field Enhanced Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution Based on Activated Carbon Fibers (ACF)-Ozone Technique	ZHAO Chun, ZHANG Shuai, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (212)
Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent	WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, <i>et al.</i> (220)
Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe ²⁺)-Ozonation Process	XU Min, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (229)
Specificity of Intact Ladderane Lipids in Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria from Four Reactors	WANG Han, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (238)
Characteristics of Perchlorate Reduction and Analysis of Consortium Structure in a Sulfur-Based Reactor at a High Perchlorate Concentration	ZHANG Chao, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (247)
Fast Start-up of SBAF System Assisted CANON Process and the Microbial Analysis	LIU Zhu-han, YUE Xiu, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (253)
Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification	JI Min, LIU Ling-jie, ZHAI Hong-yan, <i>et al.</i> (260)
Impact of Biodegradable Organic Matter on the Functional Microbe Activities in Partial Nitrification Granules	WANG Shu-yong, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (269)
Process of Enrichment and Culture of PAOs on a Novel Biofilm Process of Dephosphorization	ZHENG Ying, PAN Yang, ZHOU Xiao-hua, <i>et al.</i> (276)
Identification of Efficient Strain Applied to Mining Rehabilitation and Its Rock Corrosion Mechanism: Based on Boosted Regression Tree Analysis	WU Yan-wen, ZHANG Jin-chi, GUO Xiao-ping, <i>et al.</i> (283)
Effect of Cadmium on Biodegradation of Nonylphenol by <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Wei-lin (294)
Effects of Different Agricultural Practices on Soil Carbon Pool in North China Plain	SHI Xiao-xia, ZHAO Yi, ZHANG Lin, <i>et al.</i> (301)
Seasonal Variations of Soil Microbial PLFAs and Soil Enzyme Activity Under the Citrus Plantation in Mt. Jinyun, Chongqing	LI Nan-jie, ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (309)
Composition and Environmental Adaptation of Microbial Community in Shibaohe Copper Tailing in Zhongtiao Mountain in Shanxi	LIU Jin-xian, LI Cui, JING Jun-hui, <i>et al.</i> (318)
Spatial Distribution and Source of Perfluorinated Compounds in Urban Soil from Part of Cities in Anhui Province, China	LI Fa-song, NI Hui, HUANG Han-yu, <i>et al.</i> (327)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components; Influence on the Soil Active Organic Carbon	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (333)
Effects of Different Water Managements and Soil Eh on Migration and Accumulation of Cd in Rice	TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (343)
Mechanism of Soil Eco-Functional Stability Under Pyrene/Cadmium Simplex and Combined Pollution Stress	CHEN Xin-yao, YANG Hui-zi, LI Min, <i>et al.</i> (352)
Fractions Transformation of Heavy Metals in Compound Contaminated Soil Treated with Biochar, Montmorillonite and Mixed Addition	GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (361)
Screening of the Reduction/Stabilization Reagent for Cr(VI) Contaminated Soil in a Planting Site and Reaction Process Monitoring	LI Pei-zhong, LÜ Xiao-jian, WANG Hai-jian, <i>et al.</i> (368)
Cd(II) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(II) Polluted Soil Remediation	HUANG Hui, NING Xi-cui, GUO Zhan-yu, <i>et al.</i> (374)
Bioaccumulation of Halogenated Flame Retardants in Fish of Dongjiang River	HE Ming-jing, YANG Ting, LI Qi, <i>et al.</i> (382)
Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Vegetables in Guangzhou	CHEN Zhi-liang, HUANG Ling, ZHOU Cun-yu, <i>et al.</i> (389)
Variation Characteristics of Vegetables Cadmium Uptake Factors and Its Relations to Environmental Factors	YANG Yang, LI Yan-ling, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (399)
Effect of Sewage Sludge Compost Products Application on Total Mercury and Methylmercury in Soil and Plants	YU Ya-wei, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (405)
Influencing Mechanism and Spatio-temporal Pattern of Stomatal Ozone Flux of Winter Wheat Under Ozone Pollution	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, CAO Jia-chen, <i>et al.</i> (412)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2017年1月15日 第38卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 1 Jan. 15, 2017

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人

ISSN 0250-3301



9 770250 330172