

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

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

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王堃, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

桂江流域夏季水-气界面 CO₂ 脱气的空间变化及其影响因素

张陶^{1,2}, 李建鸿², 蒲俊兵^{2*}, 吴飞红^{1,2}, 李丽^{1,2}, 袁道先^{1,2}

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室/联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 桂林 541004)

摘要: 河流具有复杂的流域空间异质性, 加之岩溶区河流富钙偏碱高溶解无机碳的特殊环境, 使得河流水-气界面 CO₂ 脱气出现显著的空间变化。为揭示岩溶区河流水-气界面 CO₂ 脱气的空间变化特征及其影响因素, 利用主要离子、物理化学参数、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 等数据以及模型法和浮游箱法分析桂江流域水-气界面 CO₂ 脱气特征。结果表明: ①桂江流域水文地球化学表现出明显的空间变化特征, HCO_3^- 、 Ca^{2+} 以及电导率、总溶解性固体(TDS)、Slc、 $p\text{CO}_2$ 都表现出中游支流 > 中游 > 下游 > 上游的相似分布特征; ②桂江流域在监测期间均表现出 CO₂ 脱气, 为大气 CO₂ 的源, 脱气通量平均值为 $237 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 位于世界河流平均 CO₂ 脱气通量范围内, 但桂江流域 CO₂ 脱气在不同的河段表现出明显的空间变化, 中游支流和中游明显大于上游和下游; ③桂江流域中游干流和支流 CO₂ 脱气主要受到碳酸平衡系统的影响, 但同时中游支流受到生物光合作用的影响。此外, 上游 CO₂ 脱气通量主要受到大气环境因素的影响, 而下游 CO₂ 脱气通量则受到诸多因素的共同影响。

关键词: CO₂ 脱气; 空间变化; 碳酸平衡系统; 光合作用; 桂江流域

中图分类号: X143; X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2773-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701114

Spatial Variations of CO₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China

ZHANG Tao^{1,2}, LI Jian-hong², PU Jun-bing^{2*}, WU Fei-hong^{1,2}, LI Li^{1,2}, YUAN Dao-xian^{1,2}

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources/Guangxi; Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences; International Research Center on Karst Under the Auspices of UNESCO, Guilin 541004, China)

Abstract: River is characterized by obvious spatial heterogeneity in catchment, which is exacerbated by special environment features of calcium-rich, alkaline and DIC-rich (dissolved inorganic carbon) in karst river. Thus, it also leads to significant spatial variation in the CO₂ degassing across water-air interface. Main ions, physicochemical parameters, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value and two common approaches (floating chamber (FC) and thin boundary layer models (TBL)) were used to analyze the CO₂ degassing characteristics in Guijiang River, a karst river, China. The results were as follows: ① Hydrochemistry in Guijiang River basin showed a significant spatial change. All of HCO_3^- , Ca^{2+} , specific conductivity, total dissolved solids (TDS), Slc and $p\text{CO}_2$ showed similar distribution characteristics in the following order: tributaries in the middle reaches > middle reaches > Downstream > Upstream of Guijiang River. ② During the monitoring period, CO₂ degassing occurred in all the sampling sites and it was the CO₂ source for the atmosphere. The mean CO₂ evasion was $237 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ in Guijiang River, which located in the range of average CO₂ evasion of global river. However, significant spatial variations also occurred along Guijiang River. The CO₂ degassing flux in tributaries of the middle reaches and middle reaches of the mainstream were obviously larger than those in downstream and upstream of the mainstream. ③ CO₂ degassing was mainly affected by carbonate equilibrium system in tributaries in the middle reaches and middle reaches in the mainstream of the Guijiang River basin, which resulted in obviously larger CO₂ degassing than those in downstream and upstream of mainstream. However, the CO₂ degassing flux in tributaries of the middle reaches was also simultaneously affected by biological photosynthesis, and the minimum CO₂ degassing flux [$6.38 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$] appeared in tributaries of the middle reaches. In addition, the CO₂ degassing flux in mainstream upstream was mainly affected by atmospheric environmental factors, while it was synergetically influenced by many factors in mainstream downstream.

Key words: CO₂ degassing; spatial variation; carbonate equilibrium system; photosynthesis; Guijiang River basin

收稿日期: 2017-01-13; 修订日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41572234, 41202185); 中国地质科学院基本科研业务费项目 (YYWF201636); 国家重点研发计划项目 (2016YFC0502501); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160305-03); 重庆市科委院士专项 (cstc2016jcyjys0003); 广西自然科学基金项目 (2016GXNSFCA380002)

作者简介: 张陶 (1989 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为岩溶环境学与碳循环, E-mail: tao21mi@163.com

* 通信作者, E-mail: junbingpu@karst.ac.cn

河流作为连接陆地和海洋生态系统两大碳库的重要通道,成为全球碳循环研究的一个重要组成部分. 通常,河流系统在全球碳循环中主要的生物地球化学作用是输送河流中的总有机碳(TOC)和溶解无机碳(DIC)到海洋中,分别为 $0.4 \sim 0.8 \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[1],但是,近年来的研究表明河流系统存在明显的 CO_2 脱气作用^[2~9],其中 Cole 等^[5]估算河流 CO_2 脱气量为 $0.8 \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$,基本与河流下游输出的总有机碳(TOC)和无机碳(DIC)相等,Tranvik 等^[10]估算河流 CO_2 脱气量为 $1.4 \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$,大于河流下游输出的 TOC 和 DIC,而 Raymond 等^[7]则报告了更大的河流 CO_2 脱气量为 $(1.8 \pm 0.25) \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$,虽然这些通量是全球 C 循环的组成部分,但是与人为 CO_2 的净海洋吸收相比,它们是显著的^[11],因此了解河流水-气界面 CO_2 脱气对于了解全球碳预算及循环有着重要的意义.

河流水体 CO_2 分压($p\text{CO}_2$)既反映了河流内部 C 动态变化,又反映了陆地生态系统 C 生物地球化学过程,代表着水-气界面气体交换的强度,可以用来解释河流作为大气 CO_2 的源或汇的作用^[12]. 有研究表明多数河流中的 $p\text{CO}_2$ 相对于大气 CO_2 是过饱和的,约是与大气平衡时 CO_2 的 10~15 倍^[15],河流系统积极地脱气到大气中,成为大气 CO_2 的源. 影响河流 $p\text{CO}_2$ 的过程主要包括:①土壤 CO_2 的输入;②水体中有机质的原位呼吸和降解及水生植物的光合作用;③碳酸盐岩矿物的溶解与沉淀;④从水体到大气的 CO_2 脱气^[12,14,15]. 由于影响流域土壤 CO_2 和河流生物活性的因素包括温度、降雨、水文特征、生物地球化学等等复杂多变,使得土壤 CO_2 输入以及生物 CO_2 的吸收、释放产生显著变化,使得河流 $p\text{CO}_2$ 发生显著漂移^[16],引起河流 CO_2 脱气的变化. 因此,尽管世界河流中高 $p\text{CO}_2$ 无处不在,但是其在不同的河流系统中中和/或不同的河段的控制因素都有所不同^[17]. 此外,碳酸盐岩的溶解与沉淀也在很大程度上影响河流的 CO_2 浓度,河流复杂的地质背景条件也会使得河流环境特征出现巨大的空间异质性,从而导致河流 $p\text{CO}_2$ 出现巨大的空间变化,尤其是有碳酸盐岩分布的岩溶区河流.

虽然目前河流水-气界面 CO_2 脱气的关注度在不断提升,但是从全球覆盖的尺度上而言,关于河流 CO_2 脱气的的数据还是相对缺乏且分布不均. 此外,由于影响河流 $p\text{CO}_2$ 复杂的气候和地质条件,需要更多的案例研究获得更多的数据集以便更好地解释河流 CO_2 脱气的空间变化. 本文利用模型法和浮游箱

法结合河流水文地球化学、碳同位素数据选择以碳酸盐岩分布为主,地质背景条件复杂且气候差异较大的桂江流域为研究对象,旨在探讨:①桂江流域夏季 CO_2 脱气的空间变化特征;②桂江流域夏季 CO_2 脱气空间变化特征的影响因素.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

桂江流域是珠江流域西江水系支流(图 1),发源于广西壮族自治区兴安县西北部的越城岭主峰猫儿山,全长 438 km,流域面积 $18\,790 \text{ km}^2$,河道平均坡降 0.43‰,多年平均径流深 1 033 mm,多年平均径流量 $1.44 \times 10^{10} \text{ m}^3$. 桂江是自北向南流,因此上

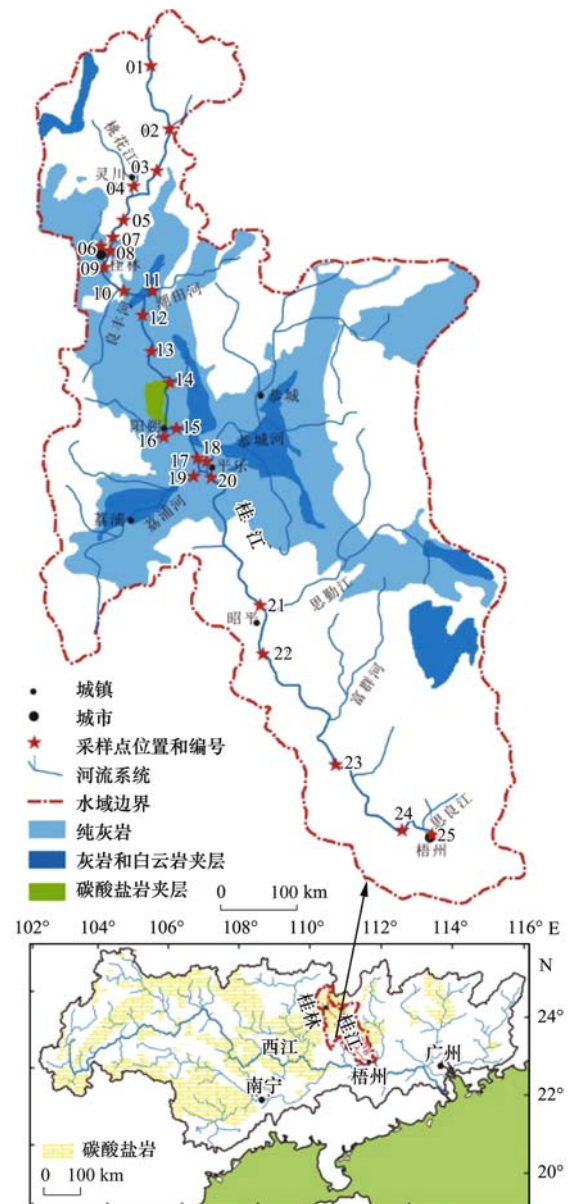


图 1 研究区示意

Fig. 1 Location map of the study site

下游气候差异较大. 桂江属于亚热带季风气候, 雨热同期, 下游梧州市附近年平均气温为 21℃, 上游桂林以上则只有 18℃, 极端最低气温桂林、兴安一线达 -5℃, 并有飞雪出现, 下游则少见雪, 流域内降水比较丰沛, 多年平均降水量达 1 666 mm. 降水量年内分配以 5~6 月最多, 4~8 月降水占全年的 72.1%, 秋冬两季则较少. 桂江年平均蒸发量在 1 100~1 200 mm 之间, 全年日照小时数从上游的 1 400 h 递增至下游的 1 800 h.

桂江上游河段称大溶江, 主要为花岗岩、碎屑岩分布的非岩溶区; 中游河段称漓江, 地层以中、上泥盆统东岗岭阶上段(D₂d²)、下段(D₂d¹)、桂林组(D₃g)、融县组(D₃r), 以及石炭系下统岩关阶(C₁y)、大塘阶罗城段(C₁d³)及黄金段(C₁d¹)、中上统壶天群(C₂₊₃)碳酸盐岩为主, 其中以石灰岩分布最广(表 1); 平乐县以下为桂江流域下游, 又称抚河, 主要为砂岩地层.

表 1 桂江流域碳酸盐岩分布面积^[18]

碳酸盐岩类	面积/km ²	占流域总面积的比例/%
灰岩与白云岩互层	1 487	7.3
碳酸盐岩夹碎屑岩	122	0.63
纯灰岩	8 247	42.87
合计	9 855	51.23

1.2 研究方法

于 2016-07-10~2016-07-15 期间在桂江流域进行常规采样, 从上游到下游共设置 25 个监测点, 其中干流 19 个点, 支流 6 个点(图 1). 现场使用 YSI Prods 进行水温(T)、pH、电导率(EC)、溶解氧(DO)、浊度(Tb)的监测, 精度分别为 0.1℃、0.01 pH 单位、0.5%、0.1% 和 0.3 NTU. 水样现场利用真空泵和直径 50 mm, 孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维脂膜过滤. 在现场通过 HCl(浓度: 0.1 mmol·L⁻¹) 滴定过滤水样进行碱度测试, 滴定终点为 pH=4.5. 用清洁的高密度聚乙烯瓶采集水样, 采集之前先用过滤后的水样润洗瓶子 3 遍, 然后装取水样. 取 600 mL 过滤水样储存于高密度聚乙烯瓶中, 用于阴离子和 NH₄⁺ 离子测定. 取过滤水样装于事先用 1:1 的 HNO₃ 溶液清洗过的 50 mL 聚乙烯瓶中, 取样后立即加入浓硝酸 2~3 滴, 调节 pH 值 < 2, 用于阳离子测定. 分别取 30、100 mL 水样装于聚乙烯瓶中, 并分别滴入 2~3、4~5 滴饱和 HgCl₂, 用于 δ¹³C_{DIC}、TOC 和 DOC 的测试. 所有水样采集后立即放入便捷式冰袋保存, 并于 12 h 内运至室内 4℃ 冷藏.

采用自主设计制作的浮游静态箱^[19]和模型法进行水-气界面 CO₂ 交换通量观测, 常规监测选择干流 6 个点进行浮游箱监测, 而所有监测点都使用模型法计算. 利用美国 PP Systems 公司生产的 EGM-5 非色散红外便携式 CO₂ 分析仪(自动温度、压力补偿)通过软管和干燥剂连接浮游静态箱, 测试箱内气体作为背景浓度, 然后分别隔 5、5、5、15 min 测试 CO₂ 浓度, 共测试 5 次历时 30 min. 同时在 5 次测试 CO₂ 浓度时, 采集气体到气袋中, 利用气相色谱(Agilent 7890B)测试 CO₂ 浓度, 从而与在线监测结果进行对比验证^[20]. 此外, 在 30 min 的气体取样期间内用 KANOMAX6036(日本 KANOMAX 公司)手持式风速仪每分钟一次测定水面上 2 m 处的平均风速.

Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 阴离子以及 NH₄⁺ 离子采用美国戴安公司 ICS-900 离子色谱仪分析, K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 阳离子采用 ICP-OES 光谱仪分析(IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, USA), 测试精度为 0.01 mg·L⁻¹. 阴阳离子分析误差 < 5%. TOC 和 DOC 使用 Multi N/C 3100 测定. δ¹³C_{DIC} 测试采用 MAT253 与 Gas Bench 连续流同位素质谱仪, 利用磷酸法测试水样溶解无机碳同位素组成(δ¹³C_{DIC} 以 V-PDB 标准给出), 分析误差 < 0.15‰. 以上测试工作均在中国地质科学院岩溶地质研究所国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成.

1.3 计算方法

静态箱法, 是通过测定静态箱内气样浓度变化率来计算水-气界面的 CO₂ 交换通量, 计算公式为^[21]:

$$\text{Flux} = \frac{\text{Slope} \times F_1 \times F_2 \times V}{F_3 \times S} \quad (1)$$

式中, Slope 为时间-浓度关系图中的斜率(10⁻⁶ min⁻¹), F₁ 为分子摩尔质量(CO₂, 44 g·mol⁻¹), F₂ 为 min 和 h 的转换系数(60), V 为浮游箱内套入的空气体积(m³), F₃ 为 μg 和 mg 的转换系数(1 000), S 为水上浮游箱的底面积(m²), Flux 为交换通量[mg·(m²·h)⁻¹].

模型估算法, 假定气体转移是由水表面的薄边界层控制的, 且气体通过薄边界层转移是以分子速度进行的, 并且水-气界面(边界层的上表面)的浓度与大气中气体浓度形成溶解平衡, 因而根据空气和水体内气体浓度的浓度梯度并运用 Fick 定律, 通过下列公式来估算通量^[22]:

Flux = K(c_{water} - c_{air}) (2)

c_{water} = K_h × pCO₃ (3)

c_{air} = $\frac{p\text{CO}_{2(\text{air})} \times 101.325}{8.3144 \times (273.13 + T)}$ (4)

lnK_h = - 58.093 1 + 90.506 9 ×
(100/T_k) + 22.294 ln(T_k/100) (5)

式中, Flux 为 CO₂ 通量, c_{water} 为水中 CO₂ 浓度 (mmol·L⁻¹), c_{air} 为大气中 CO₂ 浓度 (mmol·L⁻¹), K 为 CO₂ 交换系数 (cm·h⁻¹), K_h 为亨利常数, 即气体溶解度 (mol·L⁻¹·atm⁻¹), T 为水体温度 (°C), T_k 为水体绝对温度 (K). 二氧化碳分压 (pCO₂) 利用 WATSPEC 软件计算^[23]:

pCO₂ = (HCO₃⁻) × (H⁺)/K_h × K₁ (6)

式中, K_h 和 K₁ 分别是水中 CO₂ 基于温度的亨利定律的常数以及 H₂CO₃ 的解离常数.

K 是模型估算中重要的参数, 目前世界范围内对 K 的确定绝大多数研究者采用 1989 年 Jahne 等建立的数学模型[公式(3)]:

K = K₆₀₀(Sc/600)^{-x} (7)

式中, K 为 CO₂ 交换系数 (cm·h⁻¹), K₆₀₀ 为六氟化硫 (SF₆) 气体的交换系数 (cm·h⁻¹), Sc 为 t°C 下 CO₂ 的 Schmidt 常数, x 为 Schmidt 数指数, 在粗糙水体表面为 0.5^[7]. 其中, Sc 可通过下式计算:

Sc = 1 911.1 - 118.11t + 3.452 7t² - 0.041 32t³ (8)

K₆₀₀ 的计算则复杂很多, 有研究表明大河流(宽度 > 100 m)的 K₆₀₀ 值与河流上方 10 m 的风速 $\bar{u}_{10}$ 表现出强烈的正相关性, 而小河流(宽度 < 100 m)的 K₆₀₀ 值与河流上方 10 m 的风速 $\bar{u}_{10}$ 则没有关系, 但与

河流流速表现出显著的正相关关系, 因此不同的河流宽度其 K₆₀₀ 的计算也会不同^[24]. 而采样期间桂江流域大部分河段实测的河宽都 > 100 m, 因此, 可以按 Alin 等^[24] 的河流分类为大河流, 其 K₆₀₀ 可通过下式计算:

K₆₀₀ = 4.46 + 7.11 × $\bar{u}_{10}$ (9)

式中, $\bar{u}_{10}$ 为河流上方 10 m 的风速, 可通过下式计算^[23]:

$\bar{u}_z = \left(\frac{u^*}{\kappa}\right) \ln\left(\frac{z}{z_0}\right)$ (10)

式中, $\bar{u}_z$ 是 z(m) 高度的平均风速 (m·s⁻¹), u* 是摩擦速率 (m·s⁻¹), κ 是 Von Karman 常数 (≈ 0.40), z₀ 是粗糙度长度 (10⁻⁵ m, 水体表面的中间值)^[25], 首先使用现场监测的 2 m 的平均风速通过上式计算摩擦速率 u*, 然后再计算 10 m 的风速.

2 结果与讨论

2.1 河流水化学特征

桂江流域各河段主要物理化学参数如表 2 所示, 河流水温变化范围为 23.9 ~ 31.1 °C, 显示出桂江流域较大的温度变化. 河流 pH 值的范围为 7.07 ~ 8.22, 平均值为 7.55, 河流各河段均表现出中偏弱碱性. 河流 TDS 变化范围为 21.30 ~ 192.05 mg·L⁻¹, 平均值为 88.21 mg·L⁻¹, 虽然远低于西江流域 TDS 的平均值 174 mg·L⁻¹^[26], 但高于世界河流 TDS 的平均值 69 mg·L⁻¹^[27], 表明桂江流域较强烈的化学侵蚀作用. 从 TOC、DOC 等营养物质浓度判断, 桂江流域营养水平不高, 但表现出中游支流 > 中游 > 下游 > 上游的分布特征.

表 2 桂江物理化学参数¹⁾

Table 2 Physical and chemical parameters of GJR

项目	上游(n=4)	中游干流(n=11)	中游支流(n=5)	下游(n=5)
水温/°C	23.9 ~ 26.1 (25.2)	26 ~ 29.7 (28.1)	28.3 ~ 31.1 (29.7)	28.2 ~ 29.3 (28.66)
pH	7.07 ~ 7.26 (7.17)	7.22 ~ 7.78 (7.50)	7.26 ~ 8.22 (7.78)	7.54 ~ 7.97 (7.7)
EC/μS·cm ⁻¹	32.4 ~ 59.8 (47.6)	74.2 ~ 186.4 (135.9)	143.5 ~ 295.5 (208.0)	111.8 ~ 135.2 (121.6)
DO/mg·L ⁻¹	7.82 ~ 8.58 (8.24)	6.3 ~ 8.27 (7.08)	5.17 ~ 9.38 (7.57)	7.55 ~ 8.85 (8.12)
HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	14.15 ~ 24.89 (19.89)	34.40 ~ 96.87 (65.77)	71.25 ~ 174.46 (111.40)	51.97 ~ 67.1 (60.23)
pCO ₂ × 10 ⁻⁶	1 071.52 ~ 1 698.24 (1 398.60)	933.25 ~ 4 168.69 (2 272.01)	575.44 ~ 6 165.95 (2 613.24)	758.58 ~ 1 862.09 (1 374.38)
Slc	-2.52 ~ -1.78 (-2.09)	-1.45 ~ -0.09 (-0.73)	-0.47 ~ 0.58 (-0.01)	-0.8 ~ -0.2 (-0.57)
浊度/NTU	8 ~ 25.1 (18.3)	9.4 ~ 29.6 (18.59)	4.8 ~ 35.6 (21.49)	4 ~ 18.9 (10.67)
TDS/mg·L ⁻¹	21.30 ~ 38.89 (31.24)	48.98 ~ 122.77 (88.87)	94.58 ~ 192.05 (135.66)	72.65 ~ 88.46 (79.38)
TOC/mg·L ⁻¹	1.99 ~ (4.97 (3.24)	2.76 ~ 6.6 (4.40)	4 ~ 6.65 (5.40)	3 ~ 5.68 (4.22)
DOC/mg·L ⁻¹	1.86 ~ 4.95 (3.13)	0.63 ~ 6.54 (3.34)	0.65 ~ 6.36 (3.49)	2.95 ~ 5.25 (4.01)

1) 括号内为平均值, n 表示样品数

Gibbs 图可以简单明了地显示自然水体中各种离子的起源机制(大气降水、水岩作用及蒸发浓缩

效应)及其变化趋势过程^[28]. 图 2 表明桂江流域各河段分布较为集中, 除上游部分受到大气降水溶质

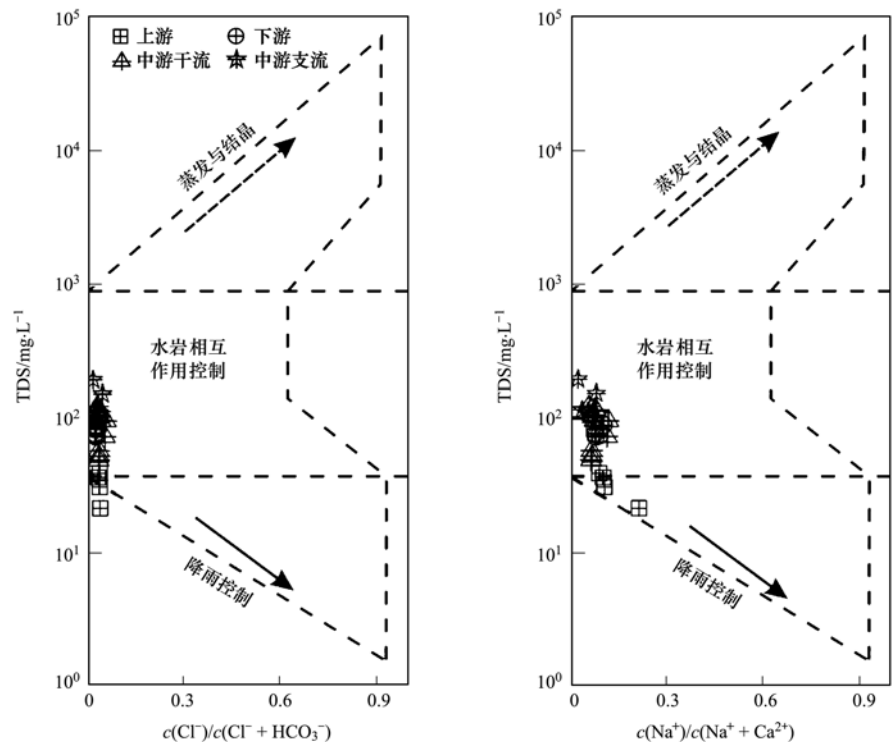


图2 桂江流域 Gibbs 图

Fig. 2 Gibbs diagram of GJR

输入影响外,其余各河段则主要受到水岩相互作用的控制.

通过阴阳离子三角图可以了解不同水岩作用向水体供应离子的相对重要性,如图3所示,在阳离子中,桂江流域中游支流、中游、下游及上游都是Ca²⁺离子所占比重最高,Na⁺和K⁺次之,Mg²⁺最少.在阴离子中,都是HCO₃⁻离子所占比重最高,SO₄²⁻次之,Cl⁻和NO₃⁻最少,且阴阳离子含量都表现出中游支流>中游>下游>上游的分布特征,与桂江流域以碳酸盐岩分布为主一致(表1),表明岩溶作用的主要影响.中游支流不受干流影响而其水化学代表所在子流域的特征,与桂江流域碳酸盐岩主要分布在中游的情况吻合(图1和表1),反映出

Ca²⁺和HCO₃⁻离子主要来自流域中游的碳酸盐岩溶解,而中游以及下游会受到上游河水输入的稀释影响,从而低于中游支流.此外,河流各河段的电导率、TDS也都表现出中游支流>中游>下游>上游的分布特征(表2),反映出地质作用即岩溶作用对河流的影响,即中游支流主要受到碳酸盐岩风化的影响而电导率和TDS最高,中游虽然受到碳酸盐岩风化的影响,但同时受到上游河水输入产生的稀释影响而低于中游支流,上游则受到大气降水输入及碎屑岩风化的影响其电导率和TDS最低,下游则受到上游及下游支流输入产生的稀释影响而低于中游干流.河流各河段HCO₃⁻、pCO₂以及Sic也都表现出类似的分布特征即中游支流最高,上下游较低的

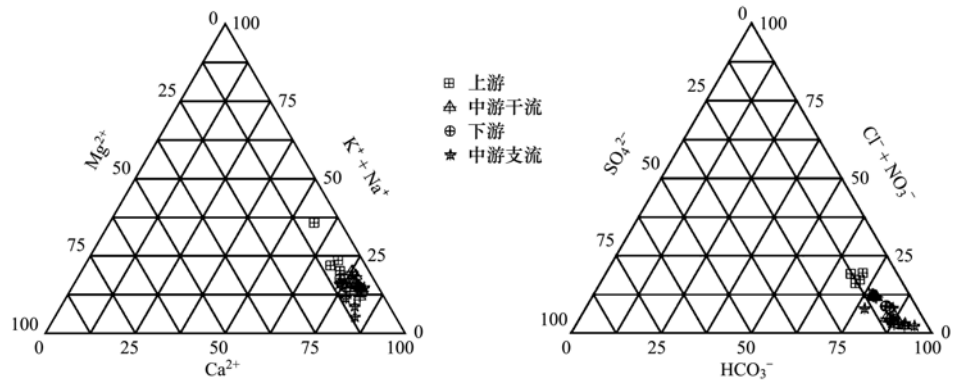


图3 桂江流域阴阳离子变化三角图

Fig. 3 Ternary diagram for major ion composition in Guijiang River

趋势(表 2),说明桂江流域的岩溶作用强度可能决定了河流的 $p\text{CO}_2$ 大小(下文详述).

2.2 河流 CO_2 脱气通量

虽然不同模型计算的 K 值显示出高达 3 倍的差异^[29],但是大多数河流的 K 值都在 $8 \sim 15 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 之间选择,例如,Rhône 河流域使用 $8 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 而湍流较少的 Saone 河流域使用 $8 \sim 15 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 K 值^[30],亚马逊河流域使用 $10 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 K 值^[31],圣劳伦斯河流域则使用 $15 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 K 值^[32]. CO_2 交换系数为 $15 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 是适度搅拌的条件下给出的 K 值^[33],且代表了亚马逊河流域和圣劳伦斯河流域测定的平均值^[32,34]; CO_2 交换系数为 $8 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 是在无搅拌条件下给出的 K 值^[33],被作为圣劳伦斯河流域的下

限^[32]. 如表 3 所示,桂江流域 CO_2 交换系数的变化范围为 $5.82 \sim 24.59 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$,平均值为 $12.29 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$. 根据桂江流域计算 K 值而得到的 CO_2 脱气通量与世界经验 K 值计算得到的 CO_2 脱气通量相比变动更大,而根据桂江流域计算 K 值的平均值得到的 CO_2 脱气通量落在世界大河流域所使用 K 值而得到的 CO_2 脱气通量之间,且代表了整个桂江流域的平均风速,相对于用每个采样点瞬时风速计算的 K 值,其更接近流域的实际风速,因此,利用桂江流域计算 K 值的平均值来计算其 CO_2 脱气通量应该更加准确(图 4). 此外,模型法平均是浮游箱法的 1.35 倍,两者相差较小,也能说明桂江流域模型法计算 CO_2 脱气通量结果准确.

表 3 桂江流域不同河段水-气界面 CO_2 脱气通量¹⁾

Table 3 CO_2 exchange rate at the water-gas interface in different reaches of Guijiang River

位置	编号	$p\text{CO}_2$ $\times 10^{-6}$	风速 $/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	K $/\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$	Flux-cal $/\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	Flux-ave $/\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	Flux-8 $/\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	Flux-15 $/\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	Flux-浮游箱 $/\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$
上游	GJ1	1 230.67	0.27	7.29	85.27	143.66	93.54	175.40	—
	GJ2	1 698.24	1.49	18.80	333.71	218.05	141.98	266.21	—
	GJ3	1 621.81	0.6	10.64	177.13	204.47	133.14	249.64	—
	GJ4	1 071.52	0.77	12.36	102.81	102.17	66.53	124.74	—
中游干流	GJ5	1949.85	1.56	19.69	414.83	258.85	168.55	316.03	59.75
	GJ6	2 344.23	0.06	5.82	152.22	321.22	209.16	392.18	—
	GJ7	933.25	0.15	6.74	39.90	72.68	47.32	88.73	—
	GJ8	4 168.69	1.96	24.59	1 239.00	618.94	403.02	755.66	—
	GJ9	1 862.09	0.73	12.67	231.28	224.35	146.09	273.92	—
	GJ10	3 162.29	0.15	6.95	251.20	444.36	289.35	542.52	465.74
	GJ11	2 691.54	0.98	15.34	449.03	359.55	234.12	438.97	190.57
	GJ12	2 089.30	0.14	7.06	145.84	253.63	165.15	309.66	—
	GJ13	1 445.44	0.5	10.63	128.96	148.99	97.02	181.91	63.97
	GJ14	2 089.30	0.21	7.78	160.67	253.83	165.28	309.90	—
	GJ15	1 698.24	1.58	21.98	330.33	184.64	120.23	225.42	133.56
中游支流	GJ16	6 165.95	0.08	6.84	448.51	877.97	571.69	1071.92	—
	GJ17	575.44	1.06	15.96	8.29	6.38	4.15	7.79	—
	GJ18	1 737.80	0.11	6.88	107.24	191.42	124.65	233.71	—
	GJ19	1 412.54	0.11	6.86	77.09	138.04	89.88	168.53	—
	GJ20	1 659.59	1.5	20.97	310.38	181.88	118.43	222.05	—
下游	GJ21	758.58	—	—	—	33.19	21.61	40.52	—
	GJ22	1 348.96	1.21	17.69	191.74	133.14	86.69	162.55	—
	GJ23	1 584.89	0.19	7.40	106.17	176.25	114.77	215.18	—
	GJ24	1 445.44	0.11	6.57	81.87	153.12	99.70	186.95	—
	GJ25	1 862.09	0.61	11.48	310.38	224.33	146.07	273.88	138.18

1) Flux-cal 是通过计算得到 K 值后得到的通量;Flux-ave 是通过计算得到 K 值的平均值后得到的通量;Flux-8 是根据世界大河流的经验常用最小 K 值得到的通量;Flux-15 是根据世界大河流的经验常用最大 K 值得到的通量

如表 4 所示,桂江 CO_2 脱气通量平均值为 $237 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,位于世界河流平均 CO_2 脱气通量范围内. 小于一般的热带、亚热带及温带河流,且小于西江干流,但大于寒带河流. 符合温带、热带的河流表现出更高而寒带河流表现出较低的 CO_2 脱气通量规律^[35]. 从表 3 中可以看出,桂江流域的

CO_2 脱气通量,上游变化范围为 $102.17 \sim 218.05 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,平均值为 $167.09 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$;中游干流变化范围为 $72.68 \sim 618.94 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,平均值为 $285.55 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$;中游支流变化范围为 $6.38 \sim 877.97 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,平均值为 $279.14 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$;下游变化范围为 $33.19 \sim 224.33$

$\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 平均值为 $144.01 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 结果显示, 桂江流域各河段在监测期间都表现为大气 CO₂ 的源, 中游支流表现出最大的变动范围, 且 CO₂ 脱气通量要高于上游和下游. 中游表现出最高的 CO₂ 脱气通量, 中游支流次之且与中游相差不大, 下游最小, 而其它几种方法计算的桂江流域 CO₂ 脱气速率也都表现出相同的趋势(表 3). 而桂江流域

CO₂ 脱气通量的最大和最小值都出现在中游支流中, 可能是由于中游支流受到更多复杂因素的影响(下文详述). 在使用桂江流域平均风速计算的 CO₂ 脱气通量时, 其主要控制因素是河流水-气界面 CO₂ 浓度的梯度差, 而由于大气 CO₂ 是相对稳定的, 所以决定河流 CO₂ 脱气通量的控制因素是河流 CO₂ 浓度即河流 $p\text{CO}_2$.

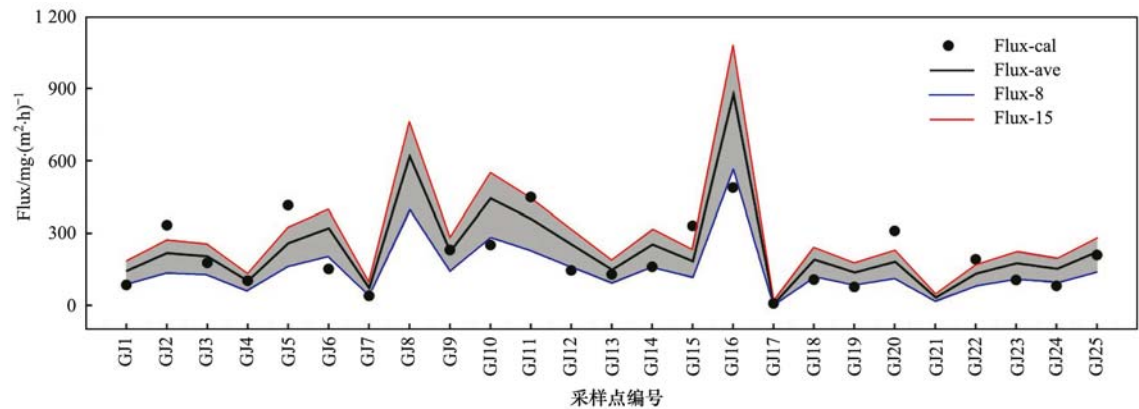


图 4 桂江流域不同 K 值计算的 CO₂ 脱气通量

Fig. 4 CO₂ degassing flux calculated by different K values in Guangxi River

表 4 世界各河流水-气界面 CO₂ 脱气通量

Table 4 CO₂ degassing flux across the water-air interface in main rivers around the world

河流	位置	气候	$K/\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$	CO ₂ 脱气通量/ $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	文献
桂江	中国	亚热带季风气候	12.3	237.0	本研究
西江(珠江干流)	中国	亚热带季风气候	8~15	346.6~653.0	[36]
湄公河		热带	26	356.6	[37]
亚马逊河	巴西	热带雨林	10~15	347.4~632.9	[4,24]
美国河流	美国			371.7~1 677.6	[6]
伊斯特梅恩河	加拿大	寒带	8.3	29.6	[38]
长江	中国	亚热带季风	8	271.2(50年代)~70.3(90年代)	[39]
密西西比河	美国	温带	16.3	494.7	[40]
河流	世界			170.8~269.2	[2,5]

2.3 桂江流域 $p\text{CO}_2$ 空间变化的控制因素

影响河流 $p\text{CO}_2$ 的因素很多很复杂, 研究认为河流 $p\text{CO}_2$ 是地下水输入、河流内新陈代谢过程以及扩散到大气等过程共同平衡的结果^[41]. 而影响这些过程的因素包括温度、湿度、风速等气候指标, 水温、溶解氧、pH、浊度等水文地球化学和生物地球化学指标以及基岩风化等地质条件与河流 $p\text{CO}_2$ 存在直接的相关关系, 各因素相互影响(表 5), 且复杂多变, 因而进行主成分分析显得非常有必要.

在 SPSS 19.0 软件中将 17 个 $p\text{CO}_2$ 影响因素进行主成分分析, 经 KMO 和 Bartlett 的检验, 认为该数据符合主成分分析的要求. 经最大方差法旋转后, 选取特征值最大的 4 个主成分(PC1、PC2、PC3、

PC4), 其旋转成分矩阵及累积方差贡献率如表 6 所示. 可以看出 PC1、PC2、PC3 和 PC4 的方差贡献率分别为 39.93%、14.37%、10.76% 和 10.09%, 累积贡献率达 75.15%.

与 PC1 紧密相关的是 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、水温、pH、Slc、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、EC、TDS 以及 TOC, 总体而言, PC1 反映出 CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} - CaCO_3 碳酸平衡系统[式(11)]对 $p\text{CO}_2$ 的影响. DIC 和 Ca^{2+} 是参与碳酸平衡系统反应的物质, 水温和 pH 是碳酸平衡系统的调节因素, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、Slc、 $p\text{CO}_2$ 则是碳酸平衡系统变化的指标.

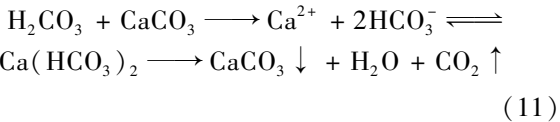


表 5 桂江 $p\text{CO}_2$ 影响因素 (Pearson) 相关性系数¹⁾

Table 5 Correlation coefficient of influential factors of $p\text{CO}_2$ in Guijiang River

	$p\text{CO}_2$	DIC	Ca^{2+}	水温	pH	Slc	DO	EC	Tb	TDS	流速	TOC	DOC	气温	湿度	光照	风速	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$
$p\text{CO}_2$	1																	
DIC	0.25	1																
Ca^{2+}	0.34	0.99 **	1															
水温	0.32	0.82 **	0.85 **	1														
pH	-0.43 *	0.67 **	0.63 **	0.64 **	1													
Slc	0.03	0.89 **	0.89 **	0.89 **	0.87 **	1												
DO	-0.77 **	-0.24	-0.33	-0.43	0.26	-0.15	1											
EC	0.36	0.99 **	0.99 **	0.87 **	0.62 **	0.89 **	-0.35	1										
Tb	0.07	0.03	0.07	0.12	0.04	0.10	0.10	0.07	1									
TDS	0.36	0.99 **	0.99 **	0.87 **	0.62 **	0.89 **	-0.35	1 **	0.07	1								
流速	0.19	-0.06	-0.07	0.16	0.10	-0.01	0.33	-0.08	0.44 **	-0.08	1							
TOC	0.25	0.61 **	0.65 **	0.73 **	0.43 **	0.62 **	-0.46 *	0.65 **	0.13	0.65 **	-0.14	1						
DOC	0.33	-0.06	0.01	0.22	-0.09	0.02	-0.37	-0.01	0.11	-0.01	0.02	0.42 *	1					
气温	0.18	-0.25	-0.24	-0.40	-0.53 **	-0.47 *	-0.03	-0.24	0.08	-0.24	0.11	-0.29	-0.17	1				
湿度	0.01	-0.01	-0.01	0.01	0.07	0.06	0.14	-0.01	-0.52 **	-0.01	-0.08	-0.10	0.01	-0.36	1			
光照	0.20	-0.07	-0.09	0.03	-0.19	-0.08	-0.18	-0.06	-0.15	-0.06	0.11	0.07	0.11	0.16	-0.01	1		
风速	-0.01	-0.17	-0.16	-0.15	-0.09	0.10	0.11	-0.17	0.10	-0.16	0.17	0.06	0.34	-0.28	0.12	-0.01	1	
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	-0.06	0.34	0.37	0.47	0.56 **	0.53 **	-0.01	0.37	0.40 *	0.37	0.17	0.45 *	0.43 *	-0.24	-0.17	-0.14	0.09	1
$\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$	0.01	-0.30	-0.26	-0.14	-0.15	-0.15	-0.07	-0.27	0.54 **	-0.26	0.49 *	-0.07	0.11	0.03	-0.41 *	0.25	0.10	-0.24

1) ** 表示在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; * 表示在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关

从表 6 可以看出 $p\text{CO}_2$ 与 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 呈显著正相关,这是因为根据化学反应平衡原理 HCO_3^- 增加有利于碳酸平衡系统向右反应,促进 CO_2 溢出水体;碳酸平衡系统中各组分的相对优势程度和各组分百分比含量随 pH 和 T 而异, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、Slc、 $p\text{CO}_2$ 是碳酸平衡系统变化的指标主要表现为,当碳酸平衡系统中 HCO_3^- 增加、pH 变小或水温升高时 Slc 增大,使得 $p\text{CO}_2$ 升高. 反应继续进行,将会促进产生 CaCO_3 ,从而增加水-气界面的 CO_2 分压差,促进脱气的产生,使得 $p\text{CO}_2$ 降低. 同时碳酸平衡系统在反应过程中均存在同位素分馏,随着方解石溶解的进行,其 DIC 会有着富集的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值,相反,在平衡条件下方解石沉淀很可能引起剩余 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值下降约 0.5‰~1‰,此外,气态 CO_2 产生 -1‰的同位素分馏,溶解态 CO_2 和 HCO_3^- 间的同位素分馏在 0℃ 时为 -12‰^[42~44]. 此外,由于桂江流域主要分布碳酸盐岩,因此,岩溶作用形成的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 离子常形成水体中的优势离子^[45],从而控制水体电导率变化,反映出碳酸平衡系统对河流的影响.

与 PC2 密切相关的是浊度、流速 (表 6),表明 PC2 反映的是河流水文条件对 $p\text{CO}_2$ 的影响. 与 PC3 紧密相关的是 pH、DO,表明 PC3 反映的是河流生物地球化学过程对 $p\text{CO}_2$ 的影响,当光合作用占主导时,河流中 $p\text{CO}_2$ 下降,DO 上升,而呼吸作用

占主导时则相反;与 PC4 紧密相关的是气温、湿度以及风速,表明 PC4 反映的是大气环境因素对 $p\text{CO}_2$ 的影响,因为文中使用平均风速计算 CO_2 脱气通量,所以暂时不考虑风速的影响.

综上所述,影响河流 $p\text{CO}_2$ 的因素主要可以分

表 6 影响因素的载荷及方差贡献率

Table 6 Component loading and variance contribution

指标	rate of influential factors 成分			
	PC1	PC2	PC3	PC4
DIC	0.95	-0.12	0.06	-0.17
Ca^{2+}	0.96	-0.07	-0.01	-0.18
水温	0.93	0.05	-0.15	0.01
pH	0.75	-0.02	0.52	0.23
Slc	0.96	0.00	0.19	0.07
DO	-0.31	-0.17	0.82	0.17
EC	0.96	-0.08	-0.02	-0.19
Tb	0.1	0.80	0.19	-0.19
TDS	0.96	-0.08	-0.02	-0.19
流速	-0.10	0.56	0.48	0.03
TOC	0.75	0.21	-0.36	0.10
DOC	0.12	0.42	-0.35	0.48
气温	-0.40	0.07	-0.12	-0.71
湿度	0.01	-0.56	0.00	0.57
光照强度	-0.09	0.13	-0.37	-0.15
风速	-0.11	0.28	-0.20	0.63
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	0.54	0.52	0.17	0.27
方差贡献率/%	39.93	14.37	10.76	10.09
累积方差贡献率/%	39.93	54.30	65.06	75.15

为4类:①碳酸平衡系统;②河流水文条件;③河流生物地球化学过程;④大气环境因素. 从方差贡献率来看桂江流域 $p\text{CO}_2$ 主要受到碳酸平衡系统的影响,与其主要分布碳酸盐岩情况相吻合. 桂江流域碳酸盐岩主要分布在中游,而中游支流和干流的 $p\text{CO}_2$ 远大于上游和下游(表3),也说明碳酸平衡系统对中游支流和干流 $p\text{CO}_2$ 的主要影响.

在 $p\text{CO}_2$ 主要受碳酸平衡系统影响的中游支流和干流,只有干流的 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 表现出显著正相关关系(图5),说明方解石溶解与沉淀控制了中游的 $p\text{CO}_2$,而中游支流则可能受到其它作用的影响使得 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 并没有表现出相关性. 有研究表明,

生物光合作用和呼吸作用在昼夜尺度上影响着河流 $p\text{CO}_2$ 的变化,在白天,当光合作用占主导时,河流 DO 上升, $p\text{CO}_2$ 下降,同时由于生物总是优先利用¹²C,使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重,而在夜间呼吸作用占主导时,河流 DO 下降, $p\text{CO}_2$ 上升,通过增加与当地植被相似的较轻的生物 CO_2 同位素值(C3植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-20\text{‰} \sim -30\text{‰}$)使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 表现出偏负的趋势^[46~49]. 而 $p\text{CO}_2$ 最低的桂江支流 GJ17 点,其 DO 为 $9.38\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值为 -7.44‰ ,都是整个流域监测期间的最高值,说明由于光合作用强烈,从而导致其 $p\text{CO}_2$ 降低,从而干扰了碳酸平衡系统的影响.

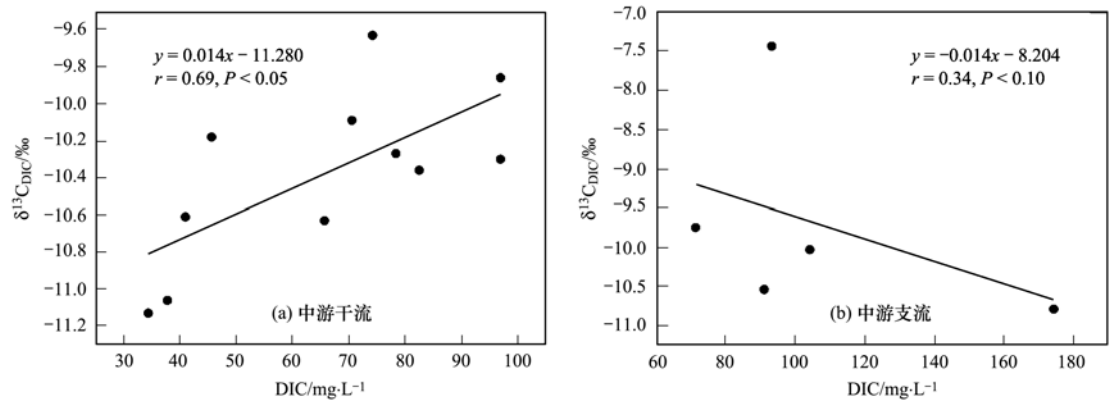


图5 中游干流和中游支流中 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的相关性
Fig. 5 Correlation between DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ at the middle reaches and middle reaches of the mainstream

虽然上述分析认为桂江中游及其支流主要受到碳酸平衡系统的影响,但是由于空间异质性特征的影响,河流不同河段 $p\text{CO}_2$ 受到不同因素的混合影响,按上述总结的水文条件、生物作用以及大气环境这3种因素为基础,利用多元线性回归来分析河流不同河段 $p\text{CO}_2$ 的影响因素,可以由多个影响参

数的最佳组合共同预测或评估河流 $p\text{CO}_2$ 影响因素的空间变化. 从表7中可以看出,下游与浊度、流速、pH、DO 以及气温和湿度的多元线性回归都表现出高度相关,说明下游不仅受到碳酸平衡系统的影响,同时也受到水文地质条件、河流生物作用以及大气环境因素的共同影响. 而上游则只有大气环

表7 桂江 $p\text{CO}_2$ 影响因素多元线性回归分析
Table 7 Multiple linear regression analysis of $p\text{CO}_2$ influencing factors in Guijiang River

影响因素	多元线性回归、相关性、显著性			
	上游	下游	中游	中游支流
水文地质条件(浊度、流速)	$y = 1\,083.22 + 11.35\text{Tb} + 307.21v$ $R^2 = 0.25$ $P = 0.865$	$y = 375.36 + 113.56\text{Tb} - 2\,488.57v$ $R^2 = 0.97$ $P < 0.05$	$y = 1\,612.53 + 45.02\text{Tb} - 876.54v$ $R^2 = 0.14$ $P = 0.55$	$y = 4\,025.25 - 34.84\text{Tb} - 2\,280.08v$ $R^2 = 0.34$ $P = 0.66$
生物地球化学(pH、DO)	$y = 8\,403.04 - 793.68\text{pH} - 158.22\text{DO}$ $R^2 = 0.05$ $P = 0.974$	$y = 23\,328.24 - 2\,612.45\text{pH} - 231.02\text{DO}$ $R^2 = 0.96$ $P < 0.05$	$y = 28\,104.98 - 2\,756.89\text{pH} - 753.90\text{DO}$ $R^2 = 0.76$ $P < 0.01$	$y = -44\,746.37 - 9\,476.93\text{pH} - 3\,487.04\text{DO}$ $R^2 = 0.96$ $P < 0.05$
大气环境因素(气温、湿度)	$y = -21\,449.40 + 425.54T + 116.50H$ $R^2 = 0.98$ $P < 0.144$	$y = 39\,547.95 + 712.51T + 251.09H$ $R^2 = 0.99$ $P < 0.05$	$y = -3\,528.72 + 28.10T + 78.74H$ $R^2 = 0.18$ $P < 0.46$	$y = -21\,746.37 + 1\,071.32T + 219.4H$ $R^2 = 0.36$ $P = 0.64$

境因素表现出相关性,说明上游 $p\text{CO}_2$ 可能主要受到大气环境因素的影响,也与上游溶质组成来源于大气降雨相对应. 而中游支流和下游都与 pH、DO 表现出高度相关,说明中游支流和下游不仅受到碳酸平衡系统的控制,也受到生物作用影响.

3 结论

(1) 由于地质条件的差异,使得桂江流域表现出明显的河流分段. 由于桂江流域主要分布碳酸盐岩且主要集中在流域中部,使得 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 离子表现出中游支流 > 中游 > 下游 > 上游的趋势,而其它参数如电导率、 $p\text{CO}_2$ 、TDS 也都表现出类似的趋势,说明岩溶作用可能决定着不同河段 $p\text{CO}_2$ 的大小.

(2) 桂江流域在监测期间均表现出 CO_2 脱气,为大气 CO_2 的源,总体平均值为 $237 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,位于世界河流平均 CO_2 脱气通量范围内. 桂江流域 CO_2 脱气通量在不同的河段表现出明显的空间变化,中游支流和下游明显大于上游和下游,且中游支流表现出最大的波动范围.

(3) 通过主成分分析表明河流 $p\text{CO}_2$ 主要受到碳酸平衡系统、河流水文条件、河流生物地球化学过程、大气环境因素这 4 个方面因素的影响. 桂江流域中游和下游支流 $p\text{CO}_2$ 主要受到碳酸平衡系统的影响,使得其 CO_2 脱气通量高于上游和下游,但中游支流同时受到生物光合作用的影响,从而使得流域 CO_2 脱气通量最低值 $6.38 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 出现在中游支流. 此外,通过多元线性分析表明上游 CO_2 脱气通量主要受到大气环境因素的影响,而下游 CO_2 脱气通量则受到诸多因素的共同影响.

参考文献:

- [1] Degens E T, Kempe S, Richey J E. SCOPE 42: biogeochemistry of major world rivers[M]. Chichester, UK: Wiley, 1991.
- [2] Cole J J, Caraco N F, Caraco N F, *et al.* Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism[J]. Marine and Freshwater Research, 2001, **52**(1): 101-110.
- [3] Hope D, Palmer S M, Billett M F, *et al.* Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream [J]. Limnology and Oceanography, 2001, **46**(4): 847-857.
- [4] Richey J E, Melack J M, Aufdenkampe A K, *et al.* Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 [J]. Nature, 2002, **416**(6881): 617-620.
- [5] Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, *et al.* Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. Ecosystems, 2007, **10**(1): 172-185.
- [6] Butman D, Raymond P A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States [J]. Nature Geoscience, 2011, **4**(12): 839-842.
- [7] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, *et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters [J]. Nature, 2013, **503**(7476): 355-359.
- [8] Lauerwald R, Laruelle G G, Hartmann J, *et al.* Spatial patterns in CO_2 evasion from the global river network [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2015, **29**(5): 534-554.
- [9] Ran L S, Lu X X, Yang H, *et al.* CO_2 outgassing from the Yellow River network and its implications for riverine carbon cycle [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2015, **120**(7): 1334-1347.
- [10] Tranvik L J, Downing J A, Cotner J B, *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate [J]. Limnology and Oceanography, 2009, **54**(6 part2): 2298-2314.
- [11] Sarmiento J L, Sundquist E T. Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide [J]. Nature, 1992, **356**(6370): 589-593.
- [12] Richey J E. Pathways of atmospheric CO_2 through fluvial systems [A]. In: Field C B, Raupach M (Eds.). The Global Carbon Cycle: Integrating Humans, Climate, and the Natural World [M]. Washington D. C., USA: Island Press, 2003. 329-340.
- [13] Kempe S, Pettine M, Cauwet G. Biogeochemistry of European rivers [A]. In: Degens E T, Kempe S, Richey J E (Eds.). Biogeochemistry of Major World Rivers [M]. Chichester: John Wiley, 1991. 169-211.
- [14] 苏征, 张龙军, 王晓亮. 黄河河流水体二氧化碳分压及其影响因素分析 [J]. 海洋科学, 2005, **29**(4): 41-44.
Su Z, Zhang L J, Wang X L. Influencing factors of partial pressure of CO_2 in Huanghe (Yellow) River [J]. Marine Sciences, 2005, **29**(4): 41-44.
- [15] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives [J]. Chemical Geology, 1999, **159**(1-4): 61-86.
- [16] Barth J A C, Veizer J. Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations [J]. Chemical Geology, 1999, **159**(1-4): 107-128.
- [17] Zhai W D, Dai M H, Cai W J, *et al.* High partial pressure of CO_2 and its maintaining mechanism in a subtropical estuary: the Pearl River estuary, China [J]. Marine Chemistry, 2005, **93**(1): 21-32.
- [18] 张红波. 桂江流域水化学与岩溶碳汇动态变化特征 [D]. 重庆: 西南大学, 2013. 13-14.
Zhang H B. Water chemistry and characteristics of dynamic changes of carbon sinks in Guijiang basin [D]. Chongqing: Southwest University, 2013. 13-14.
- [19] 刘文, 蒲俊兵, 章程. 一种便携式水陆两用温室气体采集设备 [P]. 中国专利: CN203929463U, 2014-11-05.
- [20] 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 等. 不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究 [J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 4032-4042.
- [21] Li J H, Pu J B, Sun P A, *et al.* Summer greenhouse gases exchange flux across water-air interface in three water reservoirs located in different geologic setting in Guangxi, China [J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 4032-4042.
- [22] Lambert M, Fréchet J L. Analytical techniques for measuring fluxes of CO_2 and CH_4 from hydroelectric reservoirs and natural water bodies [A]. In: Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C, *et al.*

- (Eds.). Greenhouse Gas Emissions-Fluxes and Processes[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2005. 37-60.
- [22] UNESCO/IHAGHG. Greenhouse gas emissions related to freshwater reservoirs[R]. World Bank Report, 2010. 64-127.
- [23] Wigley T M L. WATSPEC: a computer program for determining equilibrium speciation of aqueous solutions [M]. Norwich: Published for the British Geomorphological Research Group by Abstracts, 1977. 1-49.
- [24] Alin S R, Rasera M D F F L, Salimon C I, *et al.* Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2011, **116**(G1): G01009.
- [25] Oke T R. Boundary layer climates [M]. Boca Raton, FL: Routledge, 2002.
- [26] Gao Q Z, Tao Z, Huang X K, *et al.* Chemical weathering and CO₂ consumption in the Xijiang River basin, South China [J]. *Geomorphology*, 2009, **106**(3-4): 324-332.
- [27] Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. *American Journal of Science*, 1987, **287**(5): 401-428.
- [28] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [29] Zhai W D, Dai M H, Guo X H. Carbonate system and CO₂ degassing fluxes in the inner estuary of Changjiang (Yangtze) River, China [J]. *Marine Chemistry*, 2007, **107**(3): 342-356.
- [30] Aucour A M, Sheppard S M F, Guyomar O, *et al.* Use of ¹³C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system [J]. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1-4): 87-105.
- [31] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity [J]. *Estuaries*, 2001, **24**(2): 312-317.
- [32] Yang C, Telmer K, Veizer J. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system: δD_{H_2O} , $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{34}S_{sulfate}$, and dissolved $^{87}Sr/^{86}Sr$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, **60**(5): 851-866.
- [33] Mook W G. Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands [A]. In: *Proceedings IAEA Conference on Isotope in Hydrology* [M]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1970. 163-190.
- [34] Richey J E, Hedges J I, Devol A H, *et al.* Biogeochemistry of carbon in the Amazon River [J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, **35**(2): 352-371.
- [35] Aufdenkampe A K, Mayorga E, Raymond P A, *et al.* Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere [J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, **9**(1): 53-60.
- [36] Yao G R, Gao Q Z, Wang Z G, *et al.* Dynamics of CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **376**(1-3): 255-266.
- [37] Li S Y, Lu X X, Bush R T. CO₂ partial pressure and CO₂ emission in the Lower Mekong River [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, **504**: 40-56.
- [38] Teodoru C R, del Giorgio P A, Prairie Y T, *et al.* Patterns in pCO₂ in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, **23**(2): GB2012.
- [39] Wang F S, Wang Y C, Zhang J, *et al.* Human impact on the historical change of CO₂ degassing flux in River Changjiang [J]. *Geochemical Transactions*, 2007, **8**: 7.
- [40] Dubois K D, Lee D, Veizer J. Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2010, **115**(G2): G02018.
- [41] Jones J B, Mulholland P J. Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water [J]. *Biogeochemistry*, 1998, **40**(1): 57-72.
- [42] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环 [M]. 北京: 科学出版社, 2007. 487-511.
- [43] Kump L R, Brantley S L, Arthur M A. Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2000, **28**: 611-667.
- [44] Liu Z H, Dreybrodt W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: the role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $H_2O + CO_2 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, **61**(4): 2879-2889.
- [45] White W B. 1988. *Geomorphology and hydrology of karst terrains* [M]. New York: Oxford University Press.
- [46] Vogel J C. Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis [A]. In: Ehleringer J R, Hall A E, Farquhar G D (Eds.). *Stable Isotopes and Plant Carbon-Water Relations* [M]. San Diego: Academic Press, 1993. 29-38.
- [47] Clark I D, Fritz P. *Environmental isotopes in hydrogeology* [M]. New York: Lewis Publishers, 1997.
- [48] Liu Z H, Liu X L, Liao C J. Daytime deposition and nighttime dissolution of calcium carbonate controlled by submerged plants in a karst spring-fed pool: insights from high time-resolution monitoring of physico-chemistry of water [J]. *Environmental Geology*, 2008, **55**(6): 1159-1168.
- [49] Mook W G. *Environmental isotopes in the hydrological cycle—principles and applications* [R]. Technical Documents in Hydrology No. 39. Paris: UNESCO/IAEA, 2001.

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)