

三峡工程蓄水前后长江口水域营养盐结构及限制特征

柴超^{1,2,3}, 俞志明^{1*}, 宋秀贤¹, 沈志良¹

(1. 中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 莱阳农学院青岛市现代农业质量与安全工程重点实验室, 青岛 266109)

摘要: 根据 2002~2004 年 11 月对长江口及其邻近海域的调查结果, 比较了三峡工程蓄水前后该海域溶解态营养盐结构以及浮游植物生长潜在的营养盐限制状况, 初步分析了导致蓄水前后营养盐结构及限制状况变化的可能原因。结果表明, 蓄水后口门内 N:P 和 Si:P 呈上升的趋势, N:P 增加了 40% 以上, Si:P 上升了 6%, 而 Si:N 降低了 26%。蓄水后口门外营养盐结构的变化趋势与口门内相似, 但 N:P 升高更为显著, 与蓄水前相比增加了 2 倍以上, 但 Si:N 降低了 20%。该水域浮游植物生长潜在的磷限制在三峡蓄水后增强。具有磷限制特征的样品比例从蓄水前的 28.6% 增加到蓄水后的 70% 以上, 表明该海域潜在的磷限制区域有扩大的趋势。尽管蓄水后 Si:N 降低显著, 但未导致该水域出现潜在的硅限制。

关键词: 营养盐; 结构; 限制; 三峡工程; 长江口

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0064-06

Characteristics of Nutrient Structures and Limitation in the Yangtze River Estuary Before and After Water Storage of the Three Gorges Project

CHAI Chao^{1,2,3}, YU Zhi-ming¹, SONG Xiu-xian¹, SHEN Zhi-liang¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Modern Agriculture Quality & Safety Engineering Laboratory, Laiyang Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Three cruises in November 2002~2004 were undertaken in Yangtze River Estuary and its adjacent area. Dissolved nutrient structures and limitation for phytoplankton growth before and after water storage of the Three Gorges Project were compared. The possible reasons that resulted in the change of nutrient structures and limitation were analyzed. The results indicate that dissolved nutrient structures change much after water storage. N:P and Si:P at inner gate increase by 40% and 6%, respectively, while Si:N decreases by 26%. Similar with inner gate, N:P and Si:P increase but Si:N decreases remarkably at outer gate after water storage. N:P increases 2 fold whereas Si:N declines by 20% at outer gate after water storage. Potential P limitation in Yangtze River Estuary is more serious. The percentage of potential P limitation in samples increases from 28.6% before water storage to more than 70% after water storage, indicating that there is an augmenting trend of area with characteristics of potential P limitation after water storage. Though Si:N decreased remarkably, potential Si limitation does not occur after water storage.

Key words: nutrient; structure; limitation; Three Gorges Project; Yangtze River Estuary

营养盐结构的平衡对浮游植物的生长、物种组成及食物网动力学非常重要。研究表明浮游植物生长的最适 Si:N:P 营养元素摩尔比为 16:16:1^[1], 偏离该比值将会限制浮游植物的初级生产, 改变浮游植物的组成。Smayda 认为长期以来全世界范围非硅藻赤潮的大规模暴发与 Si:P 的降低有关^[2]。Si:N 的下降有可能降低硅藻的生长潜力而有助于有害的鞭毛藻生长, 从而使沿海水域的富营养化加剧^[3]。在过去的几十年中, 由于人类活动的影响, 沿海水域的营养盐化学计量比已经发生了变化, 这主要是由于氮、磷增加, 而硅保持相对稳定或降低^[4]。

长江是中国第一, 世界第三大河, 也是注入西太平洋最大的河流。在长江干流上兴建巨大的水利枢纽工程, 其生态环境效应除了在库区及中、下游外,

必然会涉及到河口甚至邻近海域, 因此长江三峡工程举世瞩目, 引起了国内外各方面极大关注。2003-06-01 长江三峡水利枢纽工程下闸蓄水, 三峡水库水位蓄至海拔 135 m 高程, 2003-10-20 三峡工程第 2 次蓄水, 坝前水位提高到 139 m。关于三峡工程对长江口及邻近海域生态与环境可能产生的影响, 研究者早在 20 世纪 90 年代就进行了大量的预测^[5~7], 但目前尚没有关于三峡工程蓄水前后长江口海域营养盐结构及限制的比较分析。本研究根据 2002~

收稿日期: 2006-01-04; 修订日期: 2006-04-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50339040); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-232); 国家杰出青年基金项目(40025614)

作者简介: 柴超(1974~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋环境化学, E-mail: chaichao@ms.qdio.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: zyu@ms.qdio.ac.cn

2004年秋季航次的调查结果,比较了三峡蓄水前后长江口及邻近海域溶解态营养盐的结构及限制状况,初步分析了蓄水后导致营养盐结构及营养盐限制状况发生变化的可能原因。

1 材料与方法

于三峡工程蓄水前2002-11-17~2002-11-28,蓄水后2003-10-30~2003-11-02和2004-11-03~2004-11-08,在长江口及其邻近海域 $121^{\circ}\sim123.5^{\circ}$ E, $30.75^{\circ}\sim32^{\circ}$ N海区进行了3个航次的现场调查,调查设置40个站位(图1)。使用颠倒式采水器采集表层水样,调查内容包括温度、盐度、悬浮体浓度(SPM)、硝酸盐(NO_3^- -N)、亚硝酸盐(NO_2^- -N)、氨氮(NH_4^+ -N)、磷酸盐(PO_4^{3-} -P)、硅酸盐(SiO_3^{2-} -Si)、总氮(TN)、总磷(TP)、叶绿素a(Chl-a)等。溶解态营养盐水样经高温灼烧处理过的Whatman GF/F滤膜过滤,加氯仿固定,冰冻保存。按照《海洋调查规范》,硝酸盐用镉铜还原法,亚硝酸盐用重氮-偶氮法,氨氮用靛酚蓝法,磷酸盐用磷钼蓝法,硅酸盐用硅钼蓝法。总氮、总磷均以过硫酸钾氧化比色法测定。叶绿素a用分光光度法测定。各项营养盐测定在荷兰制造的SKALAR微连续流动分析仪分析,通过要求标准曲线的相关系数 ≥ 0.999 和利用标准溶液进行中间校准来控制数据质量。溶解无机氮(DIN)为 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和

NH_4^+ -N之和。悬浮体浓度用 $0.45\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维素滤膜过滤一定体积的海水样品,重量法测定。

数据的统计处理用STATISTICA统计分析软件完成。

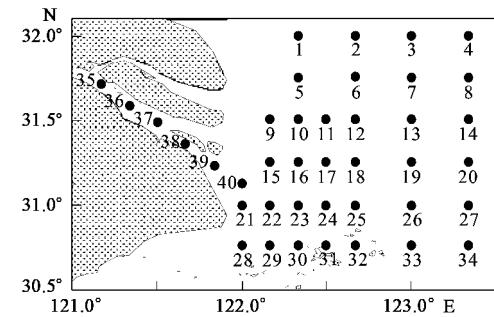


图1 长江口海域调查站位

Fig. 1 Sampling stations in the Yangtze River Estuary and its adjacent area

2 结果与讨论

2.1 蓄水前后长江口海域营养盐的结构特征

利用箱形-触须线图比较三峡工程蓄水前后长江口及邻近海域的溶解态营养盐结构(图2,图3),中间的横线表示平均值,箱形的上下端分别表示平均值 \pm 标准偏差,上下触须线表示最大、最小值。口门内是整个河口受长江淡水影响最为显著的区域,从图2可以看出,三峡蓄水后口门内N:P和Si:P呈

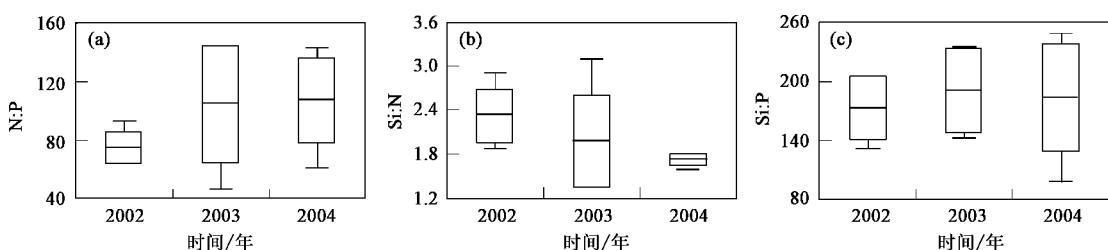


图2 蓄水前后口门内营养盐结构

Fig. 2 Nutrient structures at inner gate before and after water storage

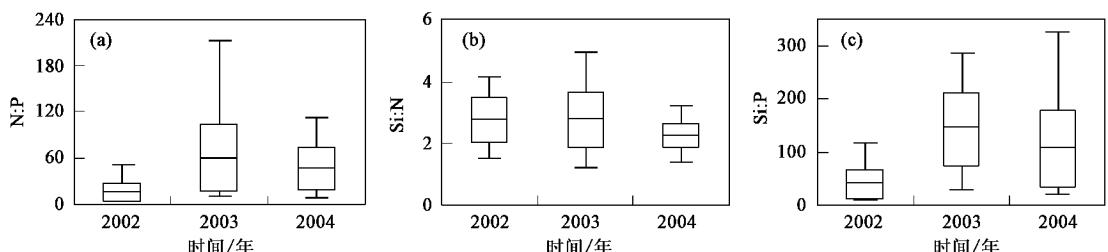


图3 蓄水前后口门外营养盐结构

Fig. 3 Nutrient structures at outer gate before and after water storage

现上升的趋势,而 Si:N 呈降低的趋势。2002 年口门内 N:P 平均值为 74.7,2003 和 2004 年的 N:P 平均值分别为 104.5 和 106.8,蓄水后 N:P 上升了 40% 以上。同时 Si:P 也出现微弱的上升趋势,从蓄水前的 172.2 增加到蓄水后的 190.8 和 183.0,上升了 6% 以上。与 N:P 和 Si:P 不同,2002 年 Si:N 平均值为 2.3,而 2004 年 Si:N 平均值为 1.7,Si:N 降低了 26%,降低趋势显著($p < 0.05$)。

三峡蓄水后口门外溶解态营养盐结构的变化趋势与口门内相似,N:P 和 Si:P 呈现增加的趋势,而 Si:N 呈减小的趋势。从图 3 看出,2002 年口门外 N:P 平均值较低,只有 14.7,2003 年和 2004 年 N:P 平均值为 59.8 和 46.7,与蓄水前相比增加了 2 倍以上,呈显著上升趋势($p < 0.01$)。Si:P 也呈现显著增加趋势($p < 0.01$),2002 年的 Si:P 平均值为 38.6,而蓄水后 Si:P 平均值超过 100,特别是 2003 年 Si:P 高达 141.9,而口门外 Si:N 呈现显著降低的趋势($p < 0.01$),2002 年的 Si:N 平均值为 2.8,而 2004 年为 2.2,降低了 20%。

2.2 蓄水前后长江口海域潜在营养盐限制的分析

浮游植物生长潜在的营养盐限制以溶解态 N、P、Si 等营养盐之间的比值作为标准来分析,如果 2 种营养盐之间的比值表明某种营养盐首先被消耗,则存在潜在的营养盐限制。Justic 等提出的潜在营养盐限制标准为:Si:P > 22 和 DIN:P > 22 为磷限制;DIN:P < 10 和 Si:DIN > 1 为氮限制;Si:P < 10 和 Si:DIN < 1 硅限制^[8]。依据该标准,由图 4 可以看出三峡工程蓄水前后长江口水域的磷、氮和硅营养盐限制状况。三峡蓄水后,长江口水域潜在的磷限制更为严重。2002 年只有 28.6% 的样品具有磷限制的特征,而 2003 年和 2004 年呈现磷限制特征的样品所占比例分别为 81.2% 和 70.3%,表明该海域潜在的磷限制区域有扩大的趋势。相比而言,蓄水前少数几个站位出现潜在的氮限制特征,但蓄水后未出现氮限制的情况。长江口水域不存在潜在的硅限制,尽管蓄水后 Si:N 降低,但尚未导致该水域出现硅限制。

2.3 蓄水前后营养盐结构及限制变化的初步分析

研究表明,许多河流在建坝后均出现溶解态硅浓度降低,使得硅和其它营养盐之比下降,河流输出硅的减少导致河口和沿海水域的营养盐结构发生变化,对沿海生态系统产生较大的影响^[9~12]。研究较为深入的是多瑙河上的铁门大坝对黑海生物地球化学和生态系统结构的影响。多瑙河全长 2 860 km,是欧洲第二大河,多瑙河对黑海的输入贡献占 70%。坐

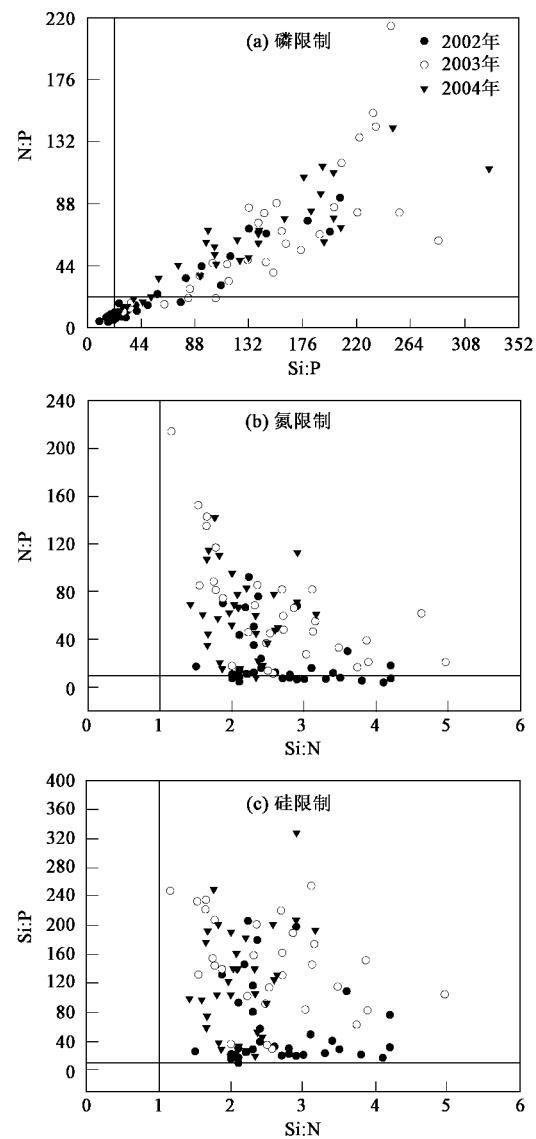


图 4 蓄水前后长江口水域潜在的营养盐限制状况

Fig.4 Potential nutrient limitation in Yangtze River
Estuary before and after water storage

落于多瑙河上游约 1 000 km 处的铁门是世界著名的水坝,也是欧洲最大的发电和航运枢纽工程。铁门大坝全长 1 278 m,宽 33 m,于 1972 年完工。研究表明,从铁门大坝建成后,多瑙河溶解态硅的浓度降低了 2/3,同时黑海中部表层水体中溶解态硅的浓度降低了 60%,其结果是 Si:N 降低,使得黑海浮游植物物种组成由硅藻向鞭毛藻转变。位于世界第二大河尼罗河上的阿斯旺大坝于 1960 年破土动工,1967 年大坝工程正式完工,是当时世界上最大的高坝工程,将尼罗河拦腰切断,在高坝内形成了巨大的阿斯旺水库。阿斯旺大坝建成后,尼罗河下游硅的浓度降低 $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,导致进入东地中海的硅大大减少^[13]。

与铁门水库和阿斯旺水库相比,三峡水库蓄水量低于阿斯旺水库,但是铁门水库的10倍以上(表1)。与黑海和东地中海不同,三峡水库蓄水后的短期内长江口海域溶解态硅的浓度并未出现显著下降,且口门外的浓度较蓄水前略高(图5)。这可能是由于本研究蓄水前的调查时间是11月下旬,蓄水后是在11月初,从2002年11月和2003、2004年10月的径流量分析(表2),蓄水后长江径流量较高,同时从3个航次的盐度分布图上可看出,2003年和2004年长

江冲淡水的覆盖面积超过2002年(图6)。沈志良研究表明^[5],经过长江口门输出的硅通量与长江径流量存在指数正相关关系,指数方程为:

$$F_{(\text{SiO}_3\text{-Si})} = 23.070 \exp(0.000\ 036\ 6Q)$$

依据该公式和蓄水前后的长江径流量可知,2002年调查期间硅的输出量约为 $57\text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$,2003年和2004年分别约为 $79\text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $67\text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$,蓄水后长江口门输出的硅通量更大,因此调查期间长江口海域硅的浓度未出现降低趋势。

表1 世界著名大坝形成的水库特征

Table 1 Characteristics of reservoirs of famous dams in the world

水库	水库长 /km	蓄水量 $\times 10^9/\text{m}^3$	面积 $/\text{km}^2$	位于河流	河流长度 /km	流域面积 $\times 10^4/\text{km}^2$	年平均流量 $\times 10^4/\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
铁门水库	117	3.2	100	多瑙河	2 860	81.7	0.64
阿斯旺水库	> 500	182	6 500	尼罗河	6 671	288	0.27
三峡水库	600	39.3	1 084	长江	6 300	180.8	2.93

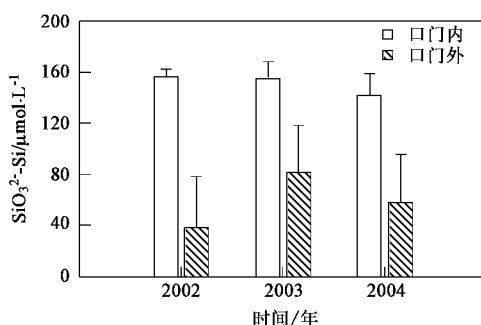


图5 蓄水前后长江口海域溶解态硅的浓度

Fig.5 Dissolved Si concentrations in Yangtze River Estuary before and after water storage

表2 秋季长江大通水文站径流量/ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$

Table 2 Discharge of Yangtze River in Datong hydrological station in autumn/ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$

时间/年	10月	11月
2002	24 000	24 700
2003	33 600	15 800
2004	29 100	18 900

虽然硅的浓度未降低,但Si:N降低却较为显著,这与世界范围报道的大坝截留后沿海水域的Si:N降低这一发现一致。这可能是由于,大坝蓄水后形成的水库对不同营养盐滞留的效率存在差异,其中滞留硅的能力较强^[15]。由于硅藻下沉的速度较其它藻类快,同时与氮、磷相比,生物硅的再生速率较慢,导致大量的硅在水库沉积,使得河口和邻近海域的Si:N降低^[10]。徐开欣等对秋季长江干流营养盐浓度的研究表明,从长江上游重庆至河口区上海之间硅的浓度变化较小,略呈降低趋势^[16],这与Liu等的调查结果相似^[17]。而且长江水量主要来自上、中游,其中宜昌以上来水量约占大通站径流量的48%,因此长江上游对入海硅的通量贡献较大。而沈志良的研究表明长江口各种形式氮的输出通量大部分是由中、下游贡献的^[14]。此外,硅主要来源于流域岩石的风化,并无其它主要来源,而三峡大坝以下长江中下游流域的农业活动和污水排放提供大量的氮营养盐,补充了水库营养盐的消耗,这可能也是导致

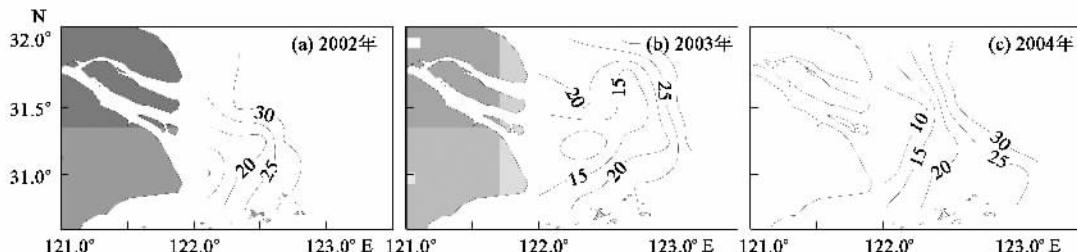


图6 盐度分布

Fig.6 Surficial distribution of salinity

三峡蓄水后长江口 Si:N 降低的重要原因.

蓄水后长江口海域 N:P、Si:P 升高及潜在的磷限制更为严重,其原因是蓄水后长江口海域的溶解态氮、硅营养盐浓度较高,但磷酸盐的浓度却显著降低($p < 0.001$),2002 年口门外磷酸盐的平均浓度为 $0.9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,而 2003 年和 2004 年只有 $0.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,降低了 30%以上.根据沈志良提出的长江径流量与长江口门营养盐输出通量之间的关系式^[5],蓄水后长江径流量略高,导致经过长江口门输出的营养盐通量增加,因此蓄水后该海域的氮、硅营养盐浓度较高.但是,磷酸盐的浓度却显著降低,可能原因是水体中磷酸盐与悬浮体和沉积物之间存在交换,悬浮体从高磷的淡水中吸附磷酸盐,在低磷的淡水与海水交汇区将其释放回水中^[18].研究者对天然土壤和悬浮颗粒物所做的吸附和提取实验表明,河流中每 g 悬浮颗粒物含有可解吸的磷为 $10 \mu\text{mol}$,并估算出全球范围内河流悬浮颗粒物每年能够运输 $1.4 \times 10^{10} \sim 14 \times 10^{10} \text{ mol}$ 可解吸的磷酸盐进入海洋,是磷酸盐通量的 2~5 倍^[19],因此,河流的悬浮颗粒物是沿海水域磷酸盐的重要来源.对长江干流的营养盐研究表明,颗粒态磷占总磷的百分比超过 80%,磷酸盐含量只占总磷的 10%~20%^[16]. Liu 等研究了长江干流悬浮体与营养盐之间的关系发现,随着悬浮体浓度的增加,总磷浓度呈增加趋势^[17];与干流相似,长江口海域的总磷与悬浮体浓度存在着的正相关关系($R^2 = 0.505$, $p < 0.01$, $n = 30$),随着悬浮体浓度的增加呈一定的上升趋势(图 7).而三峡蓄水使大量的泥沙在库区沉积,导致蓄水 2a 后长江口海域的悬浮体浓度降低了 80%(图 8),降低趋势显著($p < 0.05$),同时总磷浓度也由 2002 年的 $1.9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低到 2004 年的 $1.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,这可能导致磷酸盐解吸量下降,使得河口磷酸盐的浓度降低,因而蓄水后 N:P、Si:P 升高,使该海域的磷限制

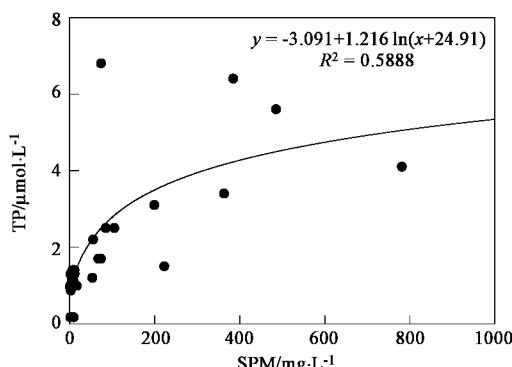


图 7 长江口海域总磷与悬浮体的关系

Fig.7 Relationship of TP and SPM in Yangtze River Estuary

更为严重。

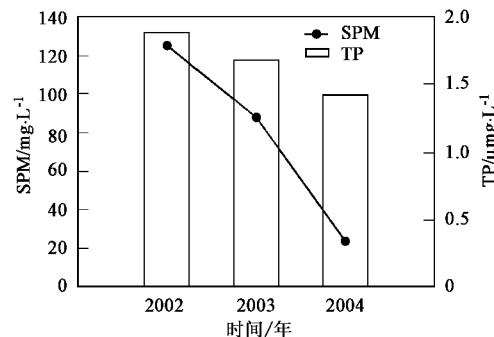


图8 蓄水前后长江口海域悬浮体和总磷浓度

Fig.8 Mean concentration of SPM and TP in Yangtze River Estuary before and after water storage

对东地中海的研究发现,东地中海的磷限制现象始于尼罗河阿斯旺大坝建成之后。Pan 等研究表明,结合在颗粒物上的磷酸盐是沿海水域磷的重要来源,阿斯旺大坝阻断了入海河流泥沙,使每年输入到沿海水域中的磷减少了约 8 000 t, 导致东地中海磷限制现象的发生,因此人工大坝对海陆间磷的生物地球化学循环有重要影响^[20]。

此外,长江口海域磷限制的增强可能也与蓄水后的浮游植物生物量较高有关。2003年口门外叶绿素a的平均浓度为 $2.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而2002年只有 $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,2003年叶绿素a的浓度显著高于2002年($p < 0.001$),而叶绿素a与磷酸盐浓度呈一定的负相关关系($R^2 = -0.495$, $p < 0.01$, $n = 27$),可能导致口门外的磷酸盐被浮游植物大量消耗,使该海域磷限制更为严重。

3 结论

(1) 长江口及其邻近海域溶解态营养盐的结构在三峡工程蓄水前后发生显著的变化。蓄水后口门内 N:P 和 Si:P 呈现上升的趋势, N:P 增加了 40% 以上, Si:P 上升了 6%, 而 Si:N 降低了 26%, 呈显著降低的趋势。蓄水后口门外溶解态营养盐结构的变化趋势与口门内相似, N:P 和 Si:P 呈现显著增加的趋势, 而 Si:N 呈减小的趋势。口门外蓄水后 N:P 与蓄水前相比增加了 2 倍以上, 而 Si:N 降低了 20%

(2) 三峡蓄水后,长江口水域潜在的磷限制更为严重。随着蓄水后 N:P 和 Si:P 的显著升高,长江口海域潜在的磷限制区域有扩大的趋势。尽管蓄水后 Si:N 降低,但未导致该水域出现硅限制。

致谢：衷心感谢三峡工程与长江河口生态环境

研究项目提供相关资料,感谢姚云、周淑清、李峥等同学在野外和实验室的测定工作,感谢东海水产研究所陈亚瞿教授提供长江径流量资料。

参考文献:

- [1] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition of seawater [A]. In: Hill M N(eds). The Sea[M], Vol. 2, New York: Wiley Interscience, 1963. 26 ~ 79.
- [2] Smayda T J. Novel and nuisance phytoplankton blooms in the sea: evidence for global epidemic [A]. In: Graneli E, Sundstrom B, Edler R, et al(eds). Toxic Marine Phytoplankton[M]. New York: Elsevier, 1990. 29 ~ 40.
- [3] Officer C B, Ryther J H. The possible importance of silicon in marine eutrophication [J]. Marine Ecology Progress Series, 1990, 3: 83 ~ 91.
- [4] Justic D, Rabalais N N, Turner R E. Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 30(1): 41 ~ 46.
- [5] 沈志良.三峡工程对长江口海区营养盐分布变化影响的研究[J].海洋与湖沼, 1991, 22(6): 540 ~ 546.
- [6] 沈志良, 陆家平, 刘兴俊, 等.长江口区营养盐的分布特征及三峡工程对其影响[J].海洋科学集刊, 1992, 33: 109 ~ 129.
- [7] 刘瑞玉, 罗秉征.三峡工程对长江口及邻近海域生态与环境的影响[J].海洋科学集刊, 1992, 33: 1 ~ 13.
- [8] Justic D, Rabalais N N, Turner R E, et al. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: Stoichiometric nutrient balance and its consequences [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1995, 40: 339 ~ 356.
- [9] Conley D J, Stalnacke P, Pitkänen H, et al. The transport and retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland [J]. Limnology and Oceanography, 2000, 45: 1850 ~ 1853.
- [10] Conley D J, Chelske C L, Stoermer E F. Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication [J]. Marine Ecology Progress Series, 1993, 101: 179 ~ 192.
- [11] Mayer L M, Gloss S P. Buffering of silica and phosphate in a turbid river [J]. Limnology and Oceanography, 1980, 25: 12 ~ 22.
- [12] Humborg C, Ittekkot V, Coccius A, et al. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure [J]. Nature, 1997, 386: 385 ~ 388.
- [13] Turley C M. The changing Mediterranean Sea-a sensitive ecosystem? [J]. Progress in Oceanography, 1999, 44: 387 ~ 400.
- [14] 沈志良.长江干流营养盐通量的初步研究[J].海洋与湖沼, 1997, 28(5): 522 ~ 528.
- [15] Friedl G, Wüest A. Disrupting biogeochemical cycles-Consequences of damming [J]. Aquatic Sciences, 2002, 64: 55 ~ 65.
- [16] 徐开钦, 林诚二, 牧秀明, 等.长江干流主要营养盐含量的变化特征-1998 ~ 1999年中日合作调查结果分析[J].地理学报, 2002, 59(1): 118 ~ 124.
- [17] Liu S M, Zhang J, Chen H T, et al. Nutrients in the Changjiang and its tributaries [J]. Biogeochemistry, 2003, 62: 1 ~ 18.
- [18] Pomeroy L R, Smith E E, Grant C M. The exchange of phosphate between estuarine water and sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1965, 10(2): 167 ~ 172.
- [19] Froelich P N. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism [J]. Limnology and Oceanography, 1988, 33(4): 649 ~ 668.
- [20] Pan G, Michael D K, Herut B. Adsorption-desorption of phosphate on airborne dust and riverborne particulates in East Mediterranean seawater [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 3519 ~ 3524.