

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征 高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)

杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征 徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)

太原市采暖季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价 李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)

成都市城区 PM_{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征 李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)

北京市臭氧的时空分布特征 王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)

南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析 安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)

祁连山中段降水化学的环境意义研究 李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)

中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化 孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)

本底大气 CO₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估 刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)

轻型汽油车 CH₄ 和 N₂O 排放因子研究 何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)

煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究 孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)

春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N₂O 的分布和海-气交换通量 王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)

珠江口水体组分的吸收特性分析 王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)

河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例 闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)

基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究 魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)

百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征 冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)

自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响 郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)

垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制 张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)

三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响 张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)

纳米 TiO₂ 对底泥中汞释放及活化的影响 张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)

首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析 高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)

石化工业园区有毒废水来源识别研究 杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)

污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子 李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)

2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究 刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)

硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征 席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)

MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析 魏健,宋永会,赵乐(4610)

制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究 曾国驱,贾晓珊(4618)

生物滤池工艺的数值模拟与运行优化 邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)

气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响 李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)

给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究 王建军,李田,张颖(4642)

北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染 白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)

电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险 唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)

广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价 谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)

崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征 耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)

啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析 周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)

氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响 陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)

土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响 李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)

上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析 唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)

某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究 刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)

海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究 孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)

盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素 汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)

不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性 王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)

碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响 周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)

国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究 江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)

我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考 江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)

《环境科学》第35卷(2014年)总目录 (4767)

《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)

春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N_2O 的分布和海-气交换通量

王岚, 张桂玲*, 孙明爽, 任景玲

(中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 分别于 2012 年 3 月和 7 月对长江口及其邻近海域进行了调查, 对水体中溶解氧化亚氮(N_2O)的分布及海-气交换通量进行了研究. 结果表明, 春季长江口及其邻近海域表层海水中溶解 N_2O 浓度范围为 $9.34 \sim 49.08 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $(13.27 \pm 6.40) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 夏季表层溶解 N_2O 浓度范围为 $7.27 \sim 27.81 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $(10.62 \pm 5.03) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 两航次表、底层海水中溶解 N_2O 浓度相差不大. 长江口溶解 N_2O 浓度由近岸向外海逐渐降低, 受陆源输入影响显著. 溶解 N_2O 浓度高值出现在长江口最大浑浊带附近, 这主要是由于水体中较高的硝化速率造成的. 温度是影响 N_2O 分布的另一个重要因素, 对溶解 N_2O 浓度有双重作用. 春季和夏季表层海水中 N_2O 饱和度范围分别为 $86.9\% \sim 351.3\%$ 和 $111.7\% \sim 396.0\%$, 平均值分别为 $(111.5 \pm 41.4)\%$ 和 $(155.9 \pm 68.4)\%$, 大部分站位处于过饱和状态. 利用 LM86、W92 和 RC01 公式分别计算了长江口及其邻近海域 N_2O 的海-气交换通量, 春季分别为 (3.2 ± 10.9) 、 (5.5 ± 19.3) 和 $(12.2 \pm 52.3) \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 夏季分别为 (7.3 ± 12.4) 、 (12.7 ± 20.4) 和 $(20.4 \pm 35.9) \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 初步估算出长江口及其邻近海域的年平均排放量分别为 $0.6 \times 10^{-2} \text{ Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ (LM86)、 $1.1 \times 10^{-2} \text{ Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ (W92)、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ (RC01). 长江口及其邻近海域虽然只占全球海洋总面积的 0.02% , 但其释放的 N_2O 占全球海洋释放量的 0.06% , 表明长江口及其邻近海域是产生和释放 N_2O 的活跃区域.

关键词: 长江口; 氧化亚氮; 分布; 季节变化; 气体交换

中图分类号: X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4502-09 DOI: 10.13227/j.hjck.2014.12.012

Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer

WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, REN Jing-ling

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Distributions and air-sea fluxes of nitrous oxide (N_2O) in the seawaters of the Yangtze River estuary and its adjacent marine area were investigated during two cruises in March and July 2012. Dissolved N_2O concentrations in surface waters ranged from 9.34 to $49.08 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ with an average of $(13.27 \pm 6.40) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in spring and ranged from 7.27 to $27.81 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ with an average of $(10.62 \pm 5.03) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in summer. There was no obvious difference between surface and bottom N_2O concentrations. N_2O concentrations in both surface and bottom waters decreased along the freshwater plume from the river mouth to the open sea. High values of dissolved N_2O were found in turbidity maximum zone, which suggests that maximal turbidity enhances nitrification. Temperature had dual effects on dissolved N_2O concentrations. N_2O saturations in surface waters ranged from 86.9% to 351.3% with an average of $(111.5 \pm 41.4)\%$ in spring and ranged from 111.7% to 396.0% with an average of $(155.9 \pm 68.4)\%$ in summer. N_2O were over-saturated at most stations. The sea-to-air fluxes of N_2O were estimated to be (3.2 ± 10.9) , (5.5 ± 19.3) and $(12.2 \pm 52.3) \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ in spring and (7.3 ± 12.4) , (12.7 ± 20.4) and $(20.4 \pm 35.9) \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ in summer using the LM86, W92 and RC01 relationships, respectively. The annual emissions of N_2O from the Yangtze River estuary and its adjacent marine area were estimated to be $0.6 \times 10^{-2} \text{ Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ (LM86), $1.1 \times 10^{-2} \text{ Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ (W92) and $2.0 \times 10^{-2} \text{ Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ (RC01). Although the area of the Yangtze River estuary and its adjacent marine area only accounts for 0.02% of the total area of the world's oceans, their emission of N_2O accounts for 0.06% of global oceanic N_2O emission, indicating that the Yangtze River estuary and its adjacent marine area is an active area to produce and emit N_2O .

Key words: the Yangtze River estuary; nitrous oxide; distributions; seasonal variations; gas exchange

氧化亚氮(N_2O)是大气中一种重要的痕量气体, 对全球变暖和大气化学有重要作用^[1, 2]. 大气中 N_2O 的生命周期大约为 114 a, 它能从对流层大气混合进入平流层, 并参与平流层臭氧的消耗^[3, 4]. 工业革命以来大气中 N_2O 浓度急剧上升^[2], 到 2013 年已经超

收稿日期: 2014-04-27; 修订日期: 2014-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41376088, 41076067); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2011CB409802); 国家自然科学基金创新研究群体基金项目(41221004)

作者简介: 王岚(1989~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋化学, E-mail: WL_312@163.com

* 通讯联系人, E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

过 326×10^{-9} , 比工业化前提高了 20%^[1]. 随着氟氯代物的禁止使用, N_2O 将成为 21 世纪大气臭氧层的最大威胁^[4], 对温室效应的贡献也会更加显著^[2].

海洋是大气 N_2O 的第二大自然源, 每年由海洋 (包括近海) 向大气释放的 N_2O 约占大气 N_2O 总来源的 1/3^[2]. 然而, 海洋中 N_2O 的释放并不是均匀分布的, 高生物生产区域, 如河口、陆架等近海受人类活动影响较大, 虽然所占面积较小, 但其对 N_2O 的产生和释放有相对较高的贡献^[5, 6]. 如 Bange 等^[5] 根据部分实测数据估算出河口区 (占全球海洋面积的 0.4%) 释放的 N_2O 约占海洋总释放量的 33%. Seitzinger 等^[6] 运用模型估算出全球河流、河口和陆架海域每年 N_2O 的释放量分别达到 1.1、0.2 和 0.6 Tg, 共占全球 N_2O 释放量的 11%. 由于河口 (特别是典型大河河口) N_2O 分布的时空变化较大并且可利用的数据有限, 这些估算值还有很大的不确定性. 近几十年来不断增加的人类活动 (如农业生产、化石燃烧、污水排放等) 导致河流和河口体系中的氮负荷不断增加^[7], 提高了这些水环境中硝化 ($NH_4^+ \rightarrow NH_2OH \rightarrow NOH \rightarrow NO \rightarrow N_2O$) 和反硝化 ($NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O$) 的速率, 从而导致其产生和释放的 N_2O 增加^[8]. 据估计, 通过陆地施用化肥和排放污水输入到河口中总氮的 1% ~ 5% 转化为了 N_2O ^[8]. 在河口水体中硝化过程还可能受颗粒物含量影响. 硝化细菌通常附着在颗粒物上, 颗粒物聚集产生了低氧微环境, 而且颗粒物增多会增加硝化细菌数量, 从而影响到 N_2O 的产生^[9]. 因此研究河口及其邻近海域溶解 N_2O 的分布与释放具有十分重要的意义.

长江, 全长约 6 300 km, 是世界第三大河、亚洲第一大河, 其流域总面积 180 万 km^2 , 约占中国国土总面积的 1/5^[10]. 作为重要的农业地区, 其流域农业年产量约占全国的 40%. 长江是陆源营养物质运输到近海的重要渠道, 自 1980 s 以来, 快速发展的经济和急剧增加的人口对整个长江流域, 特别是其河口及其邻近海域产生了重要影响. 多年水质监测数据表明, 长江总氮浓度有显著上升趋势, 并且多数与高强度的农业耕种和大量氮肥的使用有关^[11]. 长江口营养盐 (N 和 P) 含量也急剧增加^[7, 12, 13]. 如 Zhang 等^[14] 指出长江口的溶解态无机氮比世界一些大河口平均高 9 倍; Zhou 等^[15] 发现长江口硝酸盐的浓度从 1960s 的 $20.5 \mu mol \cdot L^{-1}$ 增加到 1980s 的 $59.1 \mu mol \cdot L^{-1}$, 到 2004 年已达到 $80.9 \mu mol \cdot L^{-1}$,

增长了 3 倍. 据估计, 长江口的硝酸盐浓度以 $2.2 \mu mol \cdot L^{-1} \cdot a^{-1}$ 的速度急剧增加^[13]. 大量的无机氮在长江口通过反硝化作用被移除, 同时长江口存在的高浊度带也利于硝化作用的发生^[16], 这都为长江口产生和释放 N_2O 提供了合适的条件, 因此, 长江口海域对 N_2O 向外海的输送以及氮循环有着重要意义. 目前关于长江口 N_2O 的分布、通量和产生过程的研究仍然相对较少. 虽然 Zhang 等^[17] 于 2002 ~ 2006 年通过 5 个航次对长江口及其邻近海域 N_2O 的河流输入、沉积物释放和海-气通量进行了研究, 发现沉积物是长江口 N_2O 的源或汇, 长江口及其邻近海域是大气 N_2O 的净源, 但是以上研究主要集中于盐度高于 25 的外河口及邻近海域, 而对于内河口及盐度剧烈变化的外河口低盐区 (盐度 < 20) N_2O 的分布及其影响因素仍然缺乏深入的了解.

本研究通过 2012 年 3 月和 7 月两个航次对长江内河口区、外河口区及其邻近海域的溶解 N_2O 浓度分布及其影响因素进行了较为详尽的探讨, 并估算了其海-气交换通量, 进一步丰富了中国大型河流、河口及其邻近海域 N_2O 的研究, 认识了其对全球大气 N_2O 的区域性贡献.

1 材料与方法

1.1 研究区域

分别于 2012 年 3 月 6 ~ 14 日、7 月 14 ~ 18 日参加了基金委长江口海域公共航次观测, 分别搭乘“海监 46”和“海监 47”船对长江口及其邻近海域进行了大面调查, 两个航次根据实际情况, 站位有所增减, 具体采样站位如图 1 所示.

1.2 样品采集

用 5 L Niskin 采水器采集各个层次的海水, 现场用一头带有玻璃管的半透明橡胶管将水样分装到 56.5 mL 的玻璃样品瓶中. 取样时, 先用少量海水冲洗样品瓶 2 ~ 3 次, 然后再将玻璃管插入瓶底将水样平稳且迅速地注入瓶中 (避免产生漩涡和气泡), 当水样溢出约瓶体积的 1.5 ~ 2 倍时, 缓慢抽出玻璃管. 迅速加入 0.5 mL 饱和氯化汞溶液以抑制微生物活动, 然后用带聚四氟乙烯内衬的橡胶塞和铝盖将瓶口密封, 并将样品瓶上下颠倒几次, 使 $HgCl_2$ 均匀分散开, 最后将样品置于低温避光条件下保存. 取双份样品, 带回陆地实验室后尽快测定. 现场的风速、气温、气压等气象数据由船上的自动气象站 (QX-XZC2-2GA, 中国) 测定, 温度、盐度和溶解氧等水文参数由 CTD (SBE-25, 美国) 携带的探头现场测定.

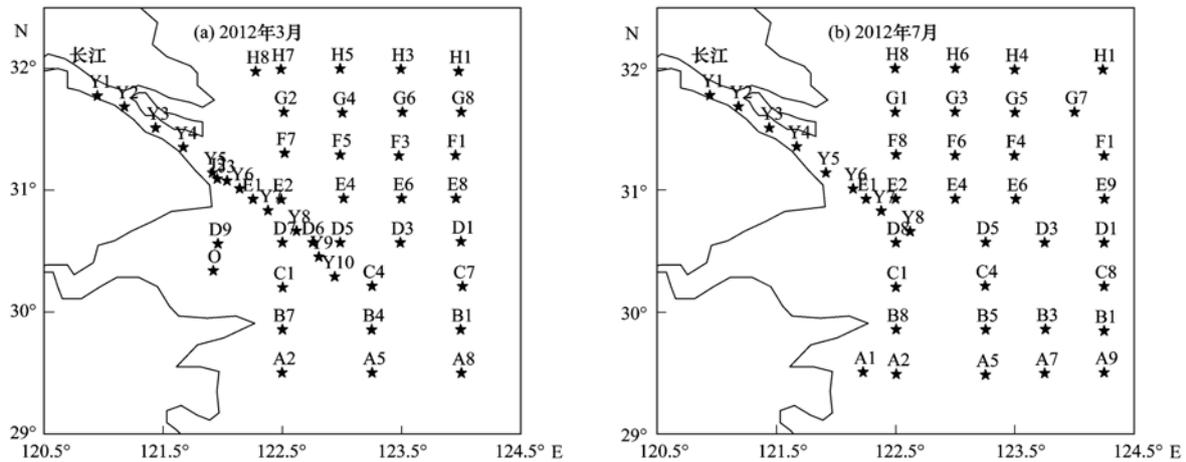


图1 长江口及其邻近海域采样站位示意

Fig. 1 Sampling locations in the Yangtze River estuary and its adjacent marine area

1.3 样品处理及分析方法

采用静态顶空-气相色谱法测定海水中溶解 N_2O 浓度^[17]. 抽取 5.0 mL 高纯氮气 (>99.999%) 注入样品瓶内,同时排出等体积的水样以形成瓶内顶空. 在室温下将样品剧烈振荡 3 min,静置 3 h 以上,直至气、液两相达到平衡,抽取顶空气体注入气相色谱仪 (Agilent HP6890,配有 ECD 检测器) 进行分离和测定. 色谱测定条件,色谱柱:3 mm. i. d \times 3 m 的不锈钢填充柱 (内填 80/100 目的 Porapark-Q); 柱温:40°C; 检测器温度:300°C; 进样口温度:100°C; 载气:Ar/CH₄ (95%/5%), 25 mL·min⁻¹; 基电流:1.0 nA.

测定样品前先用 3 种不同浓度的标准气体 (0.291 $\times 10^{-6}$ 、0.617 $\times 10^{-6}$ 和 4.980 $\times 10^{-6}$ N_2O/N_2 , 国家标准物质中心) 对检测器信号进行校正,得出峰面积与标准气体浓度的关系曲线. 测定过程中记录实验室的温度和气压,利用 Weiss 等^[18] 提供的溶解度数据,计算出样品中溶解 N_2O 的浓度. 该方法测定水样中 N_2O 的检测限为 1.0 nmol·L⁻¹,精密度约为 2%.

1.4 饱和度及海-气通量的计算

海水中溶解 N_2O 的饱和度和海-气交换通量分别由下列公式计算:

$$R = (c_{obs}/c_{eq}) \times 100\%$$

$$F = k(u_{10}) \times (c_{obs} - c_{eq})$$

式中, c_{obs} 为表层海水中溶解 N_2O 的测定浓度; c_{eq} 是表层海水与大气达到平衡时溶解 N_2O 的浓度; k 为气体交换速率,为风速 (u_{10} , 水面上方 10 m 高度处的风速) 与施密特数 (Sc) 的函数^[19].

目前文献中常用 Liss、Merlivat 1986 公式^[20] 和 Wanninkhof 1992 公式^[21] (以下分别简称为 LM86 和

W92 公式) 来估算 k 的较低值和较高值. 然而,潮汐也可能影响水体湍流,特别是在水深较浅、底层摩擦力较高的河口内^[19, 22, 23]. Raymond 等^[19] 认为在相同风速下,河口区的 k 值应该明显比外海的高,并提出了适用于河口气体交换速率的估算公式 (以下简称 RC01 公式). 因为缺乏长江口的实测气体交换速率,所以本研究同时采用以上 3 个公式计算 k 值以便与已发表的数据进行对比,其计算公式列于表 1.

表1 气体交换速率计算公式

k 计算公式	$u_{10}/m \cdot s^{-1}$	文献
$k = 0.17 u_{10} (Sc/600)^{-2/3}$	$0 < u_{10} \leq 3.6$	[20]
$k = (2.85 \times u_{10} - 9.65) (Sc/600)^{-1/2}$	$3.6 < u_{10} \leq 13$	
$k = (5.9 \times u_{10} - 49.3) (Sc/600)^{-1/2}$	$13 < u_{10}$	
$k = 0.31 u_{10} (Sc/660)^{-1/2}$	短期风速	[21]
$k = 1.91 \exp(0.35 u_{10}) (Sc/600)^{-1/2}$	短期风速	[19]

现场测得的风速根据 Garratt^[24] 公式校正到水面上方 10 m 高度处的风速. Sc 根据以下公式计算^[21, 25]:

$$Sc = v/D_{N_2O}$$

式中, v 为海水动力黏度,根据 Siedler 等^[26] 的公式计算; D_{N_2O} ($m^2 \cdot s^{-1}$) 为海水中 N_2O 分子扩散系数,根据 Rhee^[27] 的公式计算.

2 结果及讨论

2.1 长江口及其邻近海域溶解 N_2O 的分布及其影响因素

2012 年 3 月和 7 月长江口及其邻近海域表、底层海水中溶解 N_2O 的浓度及其饱和度如表 2 所示. 春季表层海水中溶解 N_2O 的浓度范围为 9.34 ~ 49.08 nmol·L⁻¹、平均值为 (13.27 \pm 6.40)

$nmol \cdot L^{-1}$; 底层海水中 N_2O 浓度范围为 $9.19 \sim 52.98 \text{ } nmol \cdot L^{-1}$ 、平均值为 $(12.80 \pm 6.94) \text{ } nmol \cdot L^{-1}$. 夏季表层海水中溶解 N_2O 的浓度范围为 $7.27 \sim 27.81 \text{ } nmol \cdot L^{-1}$ 、平均值为 $(10.62 \pm 5.03) \text{ } nmol \cdot L^{-1}$; 底层海水中 N_2O 浓度范围为 $7.59 \sim 31.25 \text{ } nmol \cdot L^{-1}$ 、平均值为 $(12.41 \pm 5.83) \text{ } nmol \cdot L^{-1}$. 两个季节中表、底层海水中溶解 N_2O 浓度差别都不大, 表明该海域垂直混合较好. 此外, 该

海域水体中溶解 N_2O 浓度存在明显的季节变化, 春季溶解 N_2O 的浓度高于夏季, 这主要是受温度对溶解度的影响. 文献发表的世界各大河口中的 N_2O 数据如表 3 所示, 由此表可以看出, 在不同的时间和区域 N_2O 浓度变化范围较大 ($2 \sim 1457 \text{ } nmol \cdot L^{-1}$). 本研究调查获得的长江口 N_2O 浓度在此范围内, 但处于较低水平, 这与 Zhang 等^[17] 报道的长江口及其邻近海域 N_2O 的浓度基本接近.

表 2 调查海区各项参数值

Table 2 Observed N_2O concentrations and environmental parameters in surface and bottom waters of the Yangtze River estuary and its adjacent marine area

时间(月-日)	站位数	表层温度 /°C	表层盐度	表层 DO /mg·L ⁻¹	表层 N_2O /nmol·L ⁻¹	底层温度 /°C	底层盐度	底层 DO /mg·L ⁻¹	底层 N_2O /nmol·L ⁻¹
03-06 ~ 03-14	47	8.65 ± 1.78	26.23 ± 10.73	9.90 ± 0.96	13.27 ± 6.40	8.83 ± 1.67	27.45 ± 11.35	9.76 ± 0.95	12.80 ± 6.94
07-14 ~ 07-18	41	26.04 ± 1.28	24.31 ± 9.23	7.06 ± 0.33	10.62 ± 5.03	22.39 ± 2.99	27.96 ± 11.10	7.37 ± 0.26	12.41 ± 5.83

表 3 世界各大河口溶解 N_2O 的浓度¹⁾Table 3 Summary of N_2O measurements in various estuaries in the literatures

研究区域	时间(年-月)	N_2O /nmol·L ⁻¹	饱和度 R/%	文献
多瑙河口	1995-07 ~ 1995-08	(8.0 ± 1.0)	(112)	[28]
罗纳河	1998-06	16.76 ~ 41.04		[29]
泰马河口	1988-08	9 ~ 30		[16]
	1988-10	9 ~ 24		
	1989-03	15 ~ 23		
	1990-06	10 ~ 18		
亨伯河口	1996-03 ~ 1996-12		100 ~ 4250 (452)	[30]
特威德河口	1996-09 ~ 1997-03		96 ~ 110 (100.4)	
吉伦特河口	1991-11	(14.3)	106 ~ 165 (132)	[5]
	1997-06	9.8 ~ 36.7		[31]
卢瓦尔河口	1998-09	7.3 ~ 21		[31]
斯海尔德河口	1978-10	10 ~ 250	120 ~ 3000 (1560)	[32]
	1993-10	10 ~ 338		
	1994-05	75 ~ 150		
	1996-07	50 ~ 300		
斯海尔德河口	1997-05 ~ 1998-04	8.7 ~ 1457	(710)	[31]
泰晤士河口	1998-02	11.2 ~ 93	93 ~ 681 (321)	
Childs 河口	1993-06 ~ 1993-07	2 ~ 38	(302)	[33]
	1992-11 ~ 1992-12	4 ~ 65	(613)	
科恩河口	2001-08	94.1	761	[34]
	2001-11	90.6	538	
	2002-02	132.5	450	
科恩河口	2002-05	467.5	2187	[35]
Temmesjoki 河口	2004 夏季	7.3 ~ 15	136	[36]
长江	2002-04 ~ 2002-05	(11.77 ± 2.15)	(141 ± 23)	[17]
	2002-11	(9.00 ± 2.11)	(114 ± 25)	
	2006-06	(9.10 ± 0.88)	(119 ± 6)	
	2006-08	(10.78 ± 4.25)	(184 ± 71)	
	2006-10	(10.11 ± 1.56)	(153 ± 24)	
珠江	2003-09	20.4 ~ 48.6		[37]
	2004-04	62.6	720	

1) 括号内的数据代表平均值

2012年3月和7月长江口及其邻近海域表、底层海水温度、盐度和 N_2O 浓度的水平分布如图2所示。春季表、底层海水温度呈现出南高北低、近岸低外海高的特点,夏季表层海水的温度呈现出南高北低,由近岸向外海先降低后升高的趋势。底层温度的分布主要受到地形的影响,随着深度的增加水温降低。受长江冲淡水的影响,春、夏季航次表、底层盐

度都呈现出由长江口向外海逐渐升高的趋势。两个航次表、底层 N_2O 浓度由长江口至外海呈现出逐渐降低的趋势,且均在长江口附近出现表、底层溶解 N_2O 浓度的高值。春季表、底层 N_2O 的高值($49.08 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $52.98 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)出现在长江口 Y5 站位附近,夏季表、底层 N_2O 的高值($27.81 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $31.25 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)出现在长江口 Y6 站位附近。

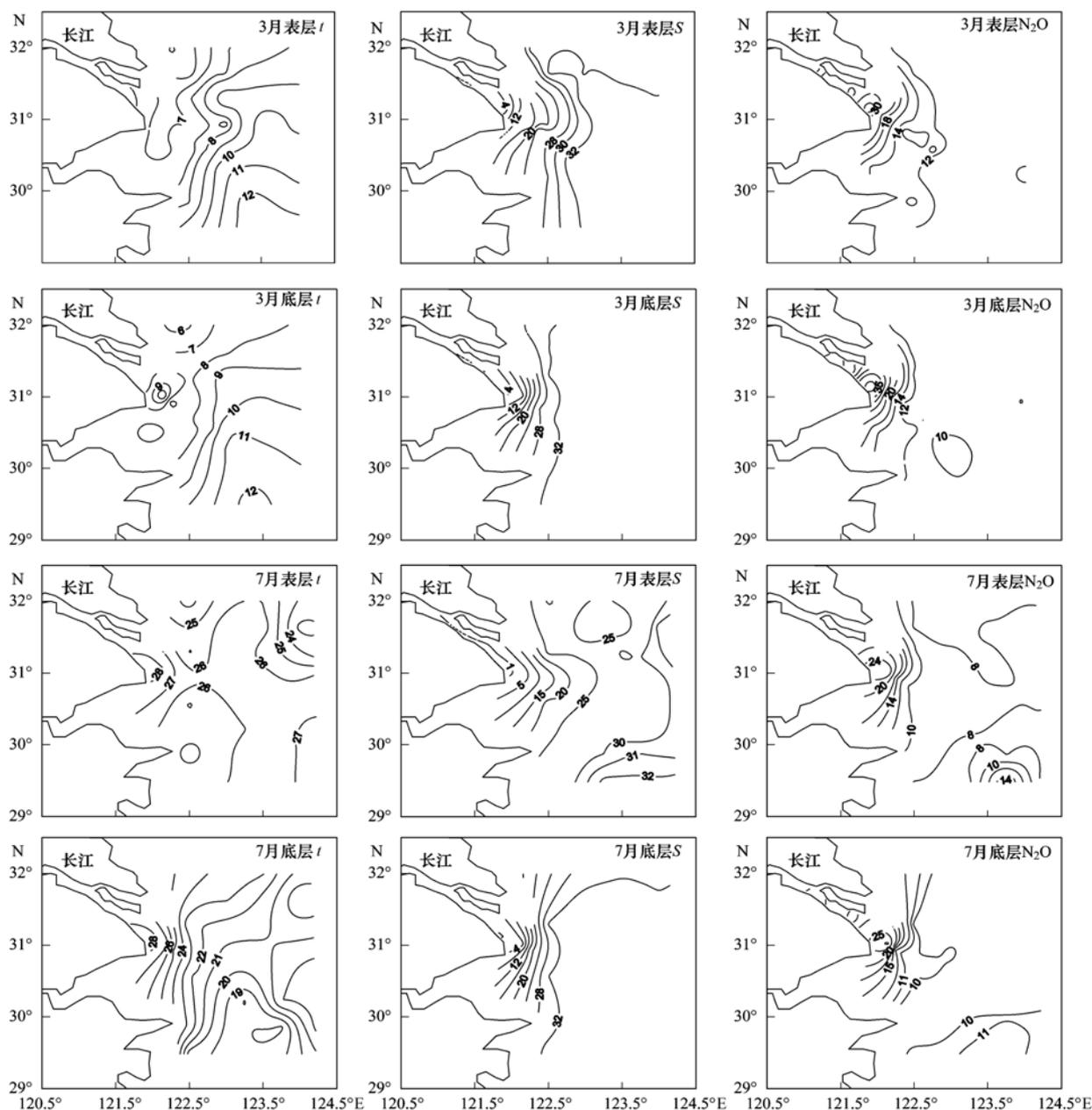


图2 2012年3月、7月航次表、底层温度、盐度和 N_2O 浓度水平分布

Fig. 2 Horizontal distributions of temperature, salinity and N_2O concentrations in surface and bottom waters of the Yangtze River estuary and its adjacent marine area in March and July 2012

两个航次水体中溶解 N_2O 浓度受多重因素(如温度、盐度等)的共同影响,为了客观地分析其与单

个参数的相关关系,笔者对春、夏季长江口表、底层水体中 N_2O 饱和度与温度、盐度、悬浮颗粒物

(SPM)的含量分别进行了统计分析,如图3所示。春季表、底层水体中 N_2O 饱和度与温度呈现出明显的负相关关系,而夏季 N_2O 饱和度与温度呈现出很好的正相关关系(表层: $R = 15.64t^2 - 772.05t + 9628.46$, $r^2 = 0.537$, $n = 41$; 底层: $R = 4.15t^2 - 173.34t + 1921.76$, $r^2 = 0.791$, $n = 24$),这表明水温对海水中溶解 N_2O 浓度有双重影响。春季时,水温较低,温度主要影响水体中 N_2O 的溶解度,温度越高,溶解度越低,水体中 N_2O 浓度随水温的升高而降低;夏季时,温度升高, N_2O 溶解度降低,但微生物活性增强,硝化速率增加,水体中溶解 N_2O 的浓度反而随水温的升高而升高。Macfarlane 研究 Tay 河口时也发现硝化速率的最高值出现在夏季^[38]。两个航次中,长江口水体中 N_2O 饱和度均随盐度的升高呈现出先升高后降低的趋势,在盐度 0~2 之间, N_2O 饱和度迅速增加,当盐度约为 2 时 N_2O 饱和度达到最大值,表明长江口低盐区可能存在 N_2O 的产生过程;在盐度 2~10 之间,随着与外海水混合 N_2O 饱和度迅速降低,在盐度 25 以上 N_2O 饱和度缓慢降低。

此外,悬浮颗粒物含量对 N_2O 饱和度分布也有一定的影响,虽然两者没有明显的相关关系,但是两个航次水体中 N_2O 饱和度高值与悬浮颗粒物含量高

值(Y5、Y6 站位附近)基本一致。如夏季航次 Y6 站位(盐度约为 2)表、底层海水中悬浮颗粒物含量分别达到 $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.74 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。有关研究显示,高浑浊带常年存在于长江口^[39],最大浑浊带的发育与盐度分布有密切关系,在盐度为 2 左右时,底层含沙量开始增高,盐度 8~15 间含沙量值最高,盐水楔活动频繁的地段是最大浑浊带发育的地区^[40]。Y5、Y6 及其附近站位正处于长江口高浑浊带内,而最大浑浊带通常伴随着较强的底层沉积物再悬浮现象^[41],底层沉积物的再悬浮不仅有利于沉积物中产生的 N_2O 释放,而且也有利于硝化作用的发生。研究表明,河口高浑浊带硝化速率较高^[42],特别是在高浑浊带附近的低盐度区,对硝化作用的发生有重要影响^[16, 30, 43]。此外,长江口最大浑浊带对营养盐有明显的富集作用,较强的水动力因素使被吸附的营养盐再悬浮,重新进入水体,加重河口最大浑浊带的富营养化,因此最大浑浊带具有高的营养盐浓度^[44]。这一定程度上也提高了水环境中的硝化速率,从而导致 N_2O 产生和释放的增加,因此长江口低盐区的 N_2O 浓度高值可能主要是最大浑浊带的高水体硝化速率造成的。Barnes 等^[30]在 Humber 河口的低盐度区也观测到 N_2O 浓度最大值,主要源自于最大浑浊带水体中的硝化过程。

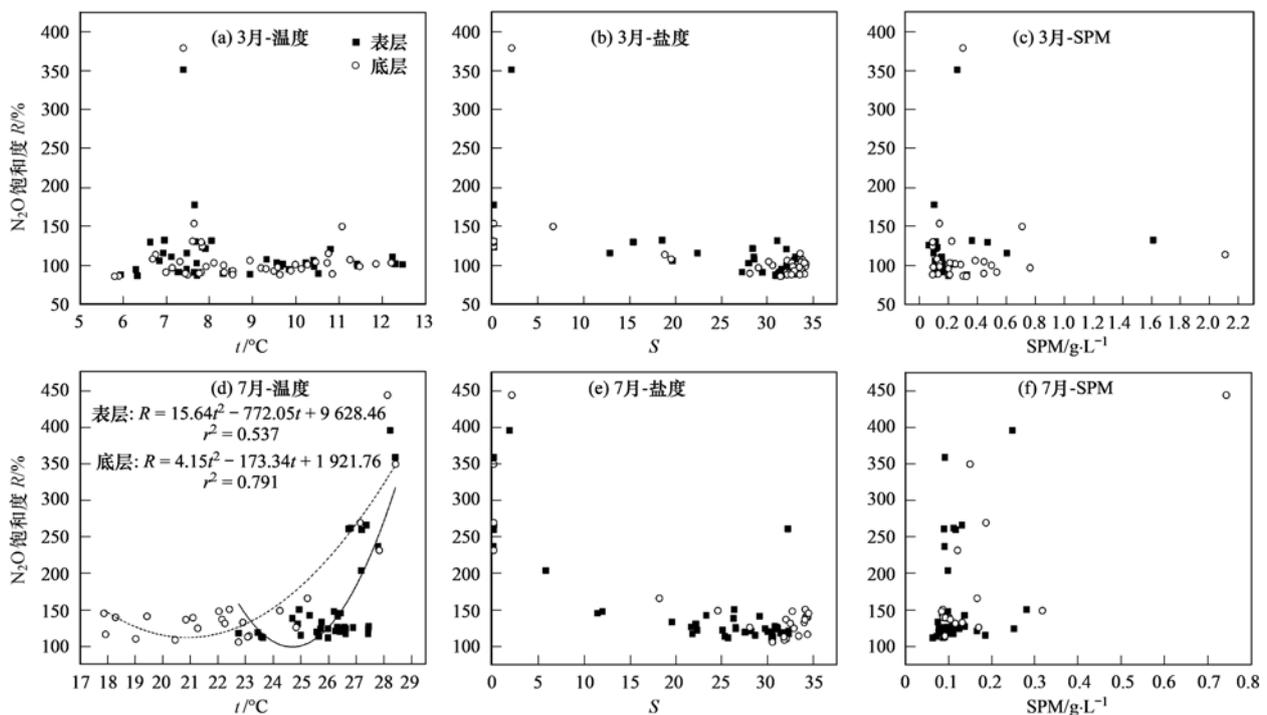


图3 2012年3月、7月航次表、底层水体中 N_2O 饱和度与盐度、温度、悬浮颗粒物含量的关系

Fig. 3 Correlations between N_2O saturations and salinity, temperature, suspended particulate matter in surface and bottom waters of the Yangtze River estuary and its adjacent marine area in March and July 2012

2.2 长江口及其邻近海域表层溶解 N_2O 的饱和度及海-气交换通量

长江口及其邻近海域表层水体中溶解 N_2O 的饱和度及海-气交换通量如表4所示. 2012年春季航次绝大多数站位表层海水中溶解 N_2O 处于过饱和状态,饱和度范围为86.9%~351.3%,平均值为 $(111.5 \pm 41.4)\%$,利用LM86、W92和RC01公式计算海-气交换通量分别为 $-3.3 \sim 52.1 (3.2 \pm 10.9)$ 、 $-5.5 \sim 97.3 (5.5 \pm 19.3)$ 和 $-9.4 \sim 327.5 (12.2 \pm 52.3) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 而夏季航次各站位表层海水中溶解 N_2O 均处于过饱和状态,饱和度范围为111.7%~396.0%,平均值为

$(155.9 \pm 68.4)\%$,利用LM86、W92和RC01公式计算海-气交换通量分别为 $0.0 \sim 59.7 (7.3 \pm 12.4)$ 、 $0.0 \sim 103.6 (12.7 \pm 20.4)$ 和 $0.8 \sim 205.3 (20.4 \pm 35.9) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 该研究区域 N_2O 饱和度存在明显的季节和空间变化,夏季高于春季,不同季节 N_2O 海-气交换通量有很大差异,但是大都表现为大气 N_2O 的源. 由于春、夏季长江口及其邻近海域绝大部分的表层海水中溶解 N_2O 的平均饱和度大于100%,该海域表层海水中的 N_2O 将通过海-气交换释放到大气中,造成海水中溶解 N_2O 的净损失,因此长江口及其邻近海域是大气中 N_2O 的净源.

表4 2012年3月、7月航次表层溶解 N_2O 浓度、饱和度和海-气交换通量数据汇总¹⁾

Table 4 Summary of N_2O concentrations, saturations and sea-to-air fluxes in surface waters of the Yangtze River estuary and its adjacent marine area in March and July 2012

时间(月-日)	区域	表层盐度范围	表层 N_2O 浓度 / $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$	表层饱和度 R /%	风速 u_{10} / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	海-气交换通量 / $\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	利用公式
	内河口	0.1~2.1	17.15~49.08	123.4~351.3	6.7~13.1	5.9~52.1(25.0±23.3)	LM86
			(25.37±13.63)	(181.8±97.3)	(8.8±2.5)	9.2~97.3(43.3±42.1)	W92
						13.2~327.4(99.5±133.3)	RC01
03-06~03-14	外河口	12.8~28.6	10.81~17.33	91.2~132.4	2.0~6.8	-1.6~4.1(1.0±1.9)	LM86
			(13.82±2.20)	(111.5±13.6)	(5.1±1.6)	-2.4~6.6(1.8±3.0)	W92
						-3.3~8.8(2.6±4.1)	RC01
	邻近海域	30.9~33.9	9.34~15.30	86.9~132.0	2.6~9.1	-3.3~8.4(0.0±2.0)	LM86
			(10.80±1.10)	(98.4±10.5)	(5.0±1.7)	-5.5~13.6(-0.1±3.2)	W92
						-9.4~21.4(-0.1±4.9)	RC01
	内河口	0.1~0.2	17.00~25.30	236.9~359.2	4.0~10.1	5.8~59.7(34.3±20.1)	LM86
			(20.00±3.12)	(276.9±47.4)	(6.9±2.1)	16.7~103.6(56.9±32.4)	W92
						24.7~205.3(91.4±68.7)	RC01
07-14~07-18	外河口	1.9~29.8	7.44~27.81	111.7~396.0	0.3~9.7	0.0~9.5(3.7±3.1)	LM86
			(9.83±4.30)	(144.4±59.5)	(5.4±2.4)	0.0~25.0(7.1±6.0)	W92
						0.8~39.2(10.7±9.3)	RC01
	邻近海域	30.0~32.4	7.27~16.48	112.2~261.1	2.3~12.2	0.1~13.4(3.3±3.9)	LM86
			(8.52±2.31)	(130.8±37.8)	(5.5±3.0)	0.5~22.8(5.8±6.7)	W92
						1.0~43.2(10.2±13.0)	RC01

1) 括号内的数据代表平均值

由于调查海域盐度变化范围较大,为了方便比较,将研究区域划分为内河口区(口门以内区域)、外河口区(口门以外,盐度 <30 区域)和邻近海域(盐度 >30 的区域)3部分,其面积分别为:内河口区面积约为3600 km²;春季外河口区和邻近海域的面积分别约为57600 km²和14400 km²;夏季外河口区和邻近海域面积分别约为28800 km²和43200 km². 并根据各航次 N_2O 海-气交换通量结果和海域面积(总面积约为75600 km²),初步估算长江口及其邻近海域 N_2O 的年平均释放量分别为 $0.6 \times 10^{-2} \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ (LM86)、 $1.1 \times 10^{-2} \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ (W92)、 $2.0 \times$

$10^{-2} \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ (RC01). 用LM86和W92公式分别估算内河口区(约占总面积的5%)、外河口区(约占总面积的57%)、邻近海区(约占总面积的38%) N_2O 的年释放量的较低值和较高值为 $(1.8 \sim 2.6) \times 10^{-3} \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ (约占总释放量的42%)、 $(1.3 \sim 2.6) \times 10^{-3} \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ (约占总释放量的33%)、 $(0.9 \sim 1.8) \times 10^{-3} \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ (约占总释放量的25%). 虽然内河口区所占的海域面积比例仅为5%,但其对该海域释放 N_2O 的贡献超过了外河口区和邻近海区,远高于其所占的海域面积比例.

此次研究的长江口及其邻近海域仅限于120°

~124°E, 29°~32°N, 估算其海域面积约占全球海洋总面积的 0.02%, 而估算该海域 N_2O 释放量为 $(0.6 \sim 1.1) \times 10^{-2} \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$, 约占全球海洋总释放量 $(11 \sim 17 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1})$ ^[5]的 0.06%, 高于其所占全球海洋的面积比, 表明长江口及其邻近海域是 N_2O 产生和释放的活跃区域。

3 结论

(1) 长江口及其邻近海域海水中溶解 N_2O 浓度和饱和度存在明显的季节变化, 春季溶解 N_2O 浓度高于夏季, 但夏季 N_2O 饱和度高于春季。

(2) 长江口及其邻近海域表、底层海水中溶解 N_2O 浓度由长江口至外海呈现逐渐降低的趋势, 表、底层浓度相差不大。温度、盐度和悬浮颗粒物含量是影响其分布的主要因素。

(3) 春、夏季长江口及其邻近海域表层海水中溶解 N_2O 大都处于过饱和状态, 是大气 N_2O 的净源。初步估算出该海域 N_2O 释放量为 $(0.6 \sim 1.1) \times 10^{-2} \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$, 约占全球海洋总释放量的 0.06%, 远高于其所占全球海洋的面积比(0.02%), 因此长江口及其邻近海域是 N_2O 产生和释放的活跃区域。

致谢: 感谢华东师范大学朱建荣教授提供温度、盐度和悬浮颗粒物数据。感谢中国海洋大学海洋化学理论与工程技术重点实验室的同学们在采样中提供的帮助。

参考文献:

- [1] Stocker T F, Qin D, Plattner G K, *et al.* Climate change 2013: The physical science basis Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [M]. New York, USA: Cambridge University Press, 2013. 465-571.
- [2] Solomon S, Qin D, Manning M, *et al.* Climate change 2007: The physical science basis Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [M]. New York, USA: Cambridge University Press, 2007. 1-126.
- [3] Prather M J. Time scales in atmospheric chemistry: Coupled perturbations to N_2O , NO_y , and O_3 [J]. Science, 1998, **279** (5355): 1339-1341.
- [4] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century [J]. Science, 2009, **326**(5949): 123-125.
- [5] Bange H W, Rapsomanikis S, Andreae M O. Nitrous oxide in coastal waters [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1996, **10** (1): 197-207.
- [6] Seitzinger S P, Kroeze C, Styles R V. Global distribution of N_2O emissions from aquatic systems: Natural emissions and anthropogenic effects [J]. Chemosphere-Global Change Science, 2000, **2**(3-4): 267-279.
- [7] Li M T, Xu K Q, Watanabe M, *et al.* Long-term variations in dissolved silicate, nitrogen, and phosphorus flux from the Yangtze River into the East China Sea and impacts on estuarine ecosystem [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007, **71** (1-2): 3-12.
- [8] Seitzinger S P, Kroeze C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1998, **12**(1): 93-113.
- [9] Upstill-Goddard R C, Barnes J, Owens N J P. Nitrous oxide and methane during the 1994 SW monsoon in the Arabian Sea/northwestern Indian Ocean [J]. Journal of Geophysical Research, 1999, **104**(C12): 30067-30084.
- [10] Milliman J D, Farnsworth K L. River discharge to the coastal ocean: A global synthesis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. 143-144.
- [11] 陈静生. 河流水质原理及中国河流水质 [M]. 北京: 科学出版社, 2006. 121-124.
- [12] Chai C, Yu Z M, Shen Z L, *et al.* Nutrient characteristics in the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea before and after impoundment of the Three Gorges Dam [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(16): 4687-4695.
- [13] Gao L, Li D J, Zhang Y W. Nutrients and particulate organic matter discharged by the Changjiang (Yangtze River): seasonal variations and temporal trends [J]. Journal of Geophysical Research, 2012, **117**(G4): 1-16.
- [14] Zhang J, Zhang Z F, Liu S M, *et al.* Human impacts on the large world rivers: Would the Changjiang (Yangtze River) be an illustration [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1999, **13**(4): 1099-1105.
- [15] Zhou M J, Shen Z L, Yu R C. Responses of a coastal phytoplankton community to increased nutrient input from the Changjiang (Yangtze) River [J]. Continental Shelf Research, 2008, **28**(12): 1483-1489.
- [16] Law C S, Rees A P, Owens N J P. Nitrous oxide: Estuarine sources and atmospheric flux [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1992, **35**(3): 301-314.
- [17] Zhang G L, Zhang J, Liu S M, *et al.* Nitrous oxide in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: Riverine input, sediment release and atmospheric fluxes [J]. Biogeosciences Discussions, 2010, **7**(3): 3125-3151.
- [18] Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater [J]. Marine Chemistry, 1980, **8**(4): 347-359.
- [19] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity [J]. Estuaries, 2001, **24**(2): 312-317.
- [20] Liss P S, Merlivat L. Air-Sea Gas Exchange Rates: Introduction and Synthesis [A]. In: The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling [M]. Netherlands: Springer, 1986. 113-127.

- [21] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**(C5): 7373-7382.
- [22] Zappa C J, Raymond P A, Terray E A, *et al.* Variation in surface turbulence and the gas transfer velocity over a tidal cycle in a macro-tidal estuary[J]. *Estuaries*, 2003, **26**(6): 1401-1415.
- [23] Abril G., Borges A V. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries[A]. In: *Greenhouse gas emissions; fluxes and processes, hydroelectric reservoirs and natural environments* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. 187-207.
- [24] Garratt J R. Review of drag coefficients over oceans and continents[J]. *Monthly Weather Review*, 1977, **105**(7): 915-929.
- [25] Walter S, Bange H W, Wallace D W R. Nitrous oxide in the surface layer of the tropical North Atlantic Ocean along a west to east transect[J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, **31**(23): L23S07.
- [26] Siedler G, Peters H. Properties of sea water [A]. In: *Oceanography, Landolt-Börnstein New Ser* [M]. New York: Springer Verlag, 1986. 233-264.
- [27] Rhee T S. The process of air-water gas exchange and its application[D]. Texas, USA: Texas A&M University, 2000.
- [28] Amouroux D, Roberts G, Rapsomanikis S, *et al.* Biogenic gas (CH₄, N₂O, DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, **54**(3): 575-587.
- [29] Marty D, Bonin P, Michotey V, *et al.* Bacterial biogas production in coastal systems affected by freshwater inputs[J]. *Continental Shelf Research*, 2001, **21**(18-19): 2105-2115.
- [30] Barnes J, Owens N J P. Denitrification and nitrous oxide concentrations in the Humber estuary, UK, and adjacent coastal zones[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, **37**(3-7): 247-260.
- [31] de Bie M J M, Middelburg J J, Starink M, *et al.* Factors controlling nitrous oxide at the microbial community and estuarine scale[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2002, **240**: 1-9.
- [32] de Wilde H P J, de Bie M J M. Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere[J]. *Marine Chemistry*, 2000, **69**(3-4): 203-216.
- [33] LaMontagne M G., Duran R, Valiela I. Nitrous oxide sources and sinks in coastal aquifers and coupled estuarine receiving waters[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **309**(1-3): 139-149.
- [34] Dong L F, Nedwell D B, Colbeck I, *et al.* Nitrous oxide emission from some English and Welsh rivers and estuaries[J]. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 2005, **4**(6): 127-134.
- [35] Robinson A D, Nedwell D B, Harrison R M, *et al.* Hypernutrified estuaries as sources of N₂O emission to the atmosphere: the estuary of the River Colne, Essex, UK [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1998, **164**: 59-71.
- [36] Silvennoinen H, Liikanen A, Rintala J, *et al.* Greenhouse gas fluxes from the eutrophic Temmesjoki River and its Estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea)[J]. *Biogeochemistry*, 2008, **90**(2): 193-208.
- [37] Chen C T A, Wang S L, Lu X X, *et al.* Hydrogeochemistry and greenhouse gases of the Pearl River, its estuary and beyond[J]. *Quaternary International*, 2008, **186**(1): 79-90.
- [38] 张桂玲. 中国近海部分海域溶解甲烷和氧化亚氮的生物地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.
- [39] Li J F, Zhang C. Sediment resuspension and implications for turbidity maximum in the Changjiang estuary [J]. *Marine Geology*, 1998, **148**(3-4): 117-124.
- [40] 沈焕庭, 贺松林, 潘定安, 等. 长江河口最大浑浊带研究[J]. *地理学报*, 1992, **47**(5): 472-479.
- [41] 沈焕庭. 我国河口最大浑浊带研究的新认识[J]. *地球科学进展*, 1995, **10**(2): 210-212.
- [42] Balls P W, Brockie N, Dobson J, *et al.* Dissolved oxygen and nitrification in the upper forth estuary during summer (1982-92): Patterns and trends [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, **42**(1): 117-134.
- [43] Abril G, Riou S A, Etcheber H, *et al.* Transient, tidal time-scale, nitrogen transformations in an estuarine turbidity maximum-fluid mud system (The Gironde, South-west France)[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, **50**(5): 703-715.
- [44] 周淑青, 沈志良, 李峥, 等. 长江口最大浑浊带及邻近水域营养盐的分布特征[J]. *海洋科学*, 2007, **31**(6): 34-42.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 15, 2014

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行