

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期

Vol.36 No.1

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市O₃来源识别 李浩, 李莉, 黄成, 安静宇, 严茹莎, 黄海英, 王杨君, 卢清, 王倩, 楼晟荣, 王红丽, 周敏, 陶士康, 乔利平, 陈明华(1)

厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势 徐慧, 张晗, 邢振雨, 邓君俊(11)

近10年海南岛大气NO₂的时空变化及污染物来源解析 符传博, 陈有龙, 丹利, 唐家翔(18)

稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成 洪蕾, 刘刚, 杨孟, 徐慧, 李久海, 陈惠雨, 黄柯, 杨伟宗, 吴丹(25)

气相色谱-脉冲氦离子化检测法(GC-PDHID)分析大气中分子氢(H₂)浓度 栾天, 方双喜, 周凌晔, 王红阳, 张根(34)

小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站pCO₂特征及扩散通量 张永领, 杨小林, 张东(40)

夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究 李江萍, 张洪海, 杨桂朋(49)

基于Landsat 8影像估算新安江水库总悬浮物浓度 张毅博, 张运林, 查勇, 施坤, 周永强, 王明珠(56)

温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别 马小雪, 王腊春, 廖玲玲(64)

人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例 于爽, 孙平安, 杜文越, 何师意, 李瑞(72)

太湖梅梁湾不同形态磷周年变化规律及藻类响应研究 汪明, 武晓飞, 李大鹏, 李祥, 黄勇(80)

鄱阳湖沉积物可转化态氮分布特征及其对江湖关系变化的响应 沈洪艳, 张绵绵, 倪兆奎, 王圣瑞(87)

影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析 李艳利, 李艳粉, 徐宗学(94)

水华生消过程对巢湖沉积物微生物群落结构的影响 刁晓君, 李一葳, 王曙光(107)

蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响 吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹(114)

汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化 程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 王梅(121)

三峡库区典型农田小流域土壤汞的空间分布特征 王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇, 余亚伟(130)

三峡库区农林畜复合小流域水体汞的时空变化特征 赵铮, 王娅, 木志坚, 王定勇(136)

环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响 宋娇艳, 木志坚, 王强, 杨志丹, 王法(143)

三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征 高洁, 江韬, 李璐璐, 陈雪霜, 魏世强, 王定勇, 闫金龙, 赵铮(151)

舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析 周倩倩, 苏荣国, 白莹, 张传松, 石晓勇(163)

太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律 李佳乐, 张彩香, 王焰新, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮(172)

厦门杏林湾水系表层沉积物中PAHs分析与风险评估 程启明, 黄青, 廖祯妮, 苏丽, 刘兴强, 唐剑锋(179)

两种不同的地下水污染风险评价体系对比分析: 以北京市平原区为例 王红娜, 何江涛, 马文洁, 许真(186)

大冶湖滨岸带重金属水-土迁移特征与风险评价 张家泉, 李秀, 张全发, 李琼, 肖文胜, 王永奎, 张建春, 盖希光(194)

铁盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验 陈景, 张曙, 杨项军, 黄章杰, 王世雄, 王莞, 韦群燕, 张良林, 肖军(202)

铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚A的研究 陈满堂, 宋洲, 王楠, 丁耀彬, 廖海星, 朱丽华(209)

一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究 吴亦潇, 李爱民, 汪的华, 张维昊(215)

磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 苏雷(221)

腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附 朱晓婧, 何江涛, 苏思慧(227)

降温过程对ANAMMOX工艺城市污水处理系统中微生物群落的影响 赵志瑞, 苗志加, 李铎, 崔丙健, 万敬敏, 马斌, 白志辉, 张洪勋(237)

FISH-NanoSIMS技术在环境微生物生态学上的应用研究 陈晨, 柏耀辉, 梁金松, 袁林江(244)

微囊藻毒素-LR对恶臭假单胞菌细胞活性和表面特性的影响 邓庭进, 叶锦韶, 彭辉, 刘芷辰, 刘则华, 尹华, 陈烁娜(252)

微生物除臭剂的筛选、复配及其除臭条件的优化 曾苏, 李南华, 盛洪产, 贺琨, 胡子全(259)

舟山青浜岛水体及海产品中有机氯农药的分布和富集特征 张泽洲, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳, 瞿程凯, 张莉(266)

四川凉山藏彝青少年头发中多氯联苯污染水平的研究 周莹, 孙一鸣, 金军, 雷建容, 秦贵平, 何雪珠, 林尤静(274)

铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用 徐冬梅, 王彦华, 王楠, 饶桂维(280)

外源硒对黄瓜抗性、镉积累及镉化学形态的影响 熊仕娟, 刘俊, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体(286)

厦门市道路灰尘中铂族元素的污染特征 洪振宇, 洪有为, 尹丽倩, 陈进生, 陈衍婷, 徐玲玲(295)

洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素 商靖敏, 罗维, 吴光红, 徐兰, 高佳佳, 孔佩儒, 毕翔, 程志刚(301)

不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 吕宏虹, 苏翠翠, 孔德超(309)

畜禽粪便有机肥中Cu、Zn在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化 商和平, 李洋, 张涛, 苏德纯(314)

华南某市生活垃圾组成特征分析 张海龙, 李祥平, 齐剑英, 陈永亨, 方建德(325)

生物沥浸耦合类Fenton氧化调理城市污泥 刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 曾成华, 黄毅, 徐国印(333)

基于平面波导型荧光免疫传感器的双酚A检测适用性研究 徐玮琦, 张永明, 周小红, 施汉昌(338)

一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测 刘春霞, 马兴, 魏国华, 杜宇国(343)

典型黄土区油松树干液流变化特征分析 张涵丹, 卫伟, 陈利顶, 于洋, 杨磊, 贾福岩(349)

利用巨藻发酵联产氢气与挥发性有机酸的研究 赵晓娟, 范晓蕾, 郭荣波, 薛志欣, 杨智满, 袁宪正, 邱艳玲(357)

人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响 李曼璐, 姜玥璐(365)

《环境科学》征订启事(251) 《环境科学》征稿简则(294) 信息(236,243,273,300)

小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站 $p\text{CO}_2$ 特征及扩散通量

张永领¹, 杨小林¹, 张东²

(1. 河南理工大学应急管理学院, 焦作 454000; 2. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000)

摘要: 于2011年11月至2012年10月在黄河小浪底站和花园口站进行连续采样分析, 根据亨利定律计算出表层水体二氧化碳分压($p\text{CO}_2$), 研究了在小浪底水库“水沙调控”的影响下黄河花园口站和小浪底站表层水体 $p\text{CO}_2$ 特征及水-气 CO_2 通量. 结果表明, 在小浪底水库正常调度期间, 小浪底站表层水体 $p\text{CO}_2$ 在82~195 Pa之间, 花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 在99~228 Pa之间, 且花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 均高于同期的小浪底站; 在小浪底水库调水调沙期间, 两个水文站均表现为水库泄水期间的表层水体 $p\text{CO}_2$ 明显低于水库排沙期间的表层水体 $p\text{CO}_2$. 无论是在小浪底水库正常调度期间还是在调水调沙期间, 两个水文站表层水体 $p\text{CO}_2$ 均与DIC含量呈现显著的正相关关系. 8、9月 $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ 的比值高于生物好氧呼吸作用控制水体 $p\text{CO}_2$ 的理论下限0.62, 因此8、9月生物好氧呼吸作用对水体 $p\text{CO}_2$ 的贡献比较明显. 从全年来看小浪底站和花园口站平均水-气 CO_2 扩散通量分别为 $0.486 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $0.588 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$; 在水库正常调度期间花园口站水-气 CO_2 扩散通量明显高于同期的小浪底站; 在小浪底水库调水调沙期间两个水文站均表现为水库泄水期间的水-气 CO_2 扩散通量明显低于水库排沙期间的水-气 CO_2 扩散通量.

关键词: 黄河; 二氧化碳分压; 水-气 CO_2 扩散通量; 调水调沙; 小浪底水库

中图分类号: X143; X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0040-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.006

Partial Pressure of CO_2 and CO_2 Degassing Fluxes of Huayuankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir

ZHANG Yong-ling¹, YANG Xiao-lin¹, ZHANG Dong²

(1. School of Emergency Management, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Institute of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: According to periodic sampling analysis per month in Xiaolangdi station and Huayuankou station from November 2011 to October 2012, combined with continuous sampling analysis of Xiaolangdi Reservoir during runoff and sediment control period in 2012, partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) in surface water were calculated based on Henry's Law, $p\text{CO}_2$ features and air-water CO_2 degassing fluxes of Huayuankou station and Xiaolangdi station affected by Xiaolangdi Reservoir were studied. The results were listed as follows, when Xiaolangdi Reservoir operated normally, $p\text{CO}_2$ in surface water of Xiaolangdi station and Huayuankou station varied from 82 to 195 Pa and from 99 to 228 Pa, moreover, $p\text{CO}_2$ in surface water from July to September were distinctly higher than those in other months; meanwhile, $p\text{CO}_2$ in surface water from Huayuankou station were higher than that from Xiaolangdi station. During runoff and sediment control period of Xiaolangdi Reservoir, two hydrological stations commonly indicated that $p\text{CO}_2$ in surface water during water draining were obviously lower than those during sediment releasing. Whether in the period of normal operation or runoff and sediment control, $p\text{CO}_2$ in surface water had positive relations to DIC content in two hydrological stations. Since the $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ value was higher than the theoretical value of 0.62, the biological aerobic respiration effect had distinct contribution to $p\text{CO}_2$. Throughout the whole year, air-water CO_2 degassing fluxes from Xiaolangdi station and Huayuankou station were $0.486 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ and $0.588 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ respectively; When Xiaolangdi Reservoir operated normally, air-water CO_2 degassing fluxes in Huayuankou station were higher than that in Xiaolangdi station; during runoff and sediment control from Xiaolangdi Reservoir, two hydrological stations had one observation result in common, namely, air-water CO_2 degassing fluxes in the period of water draining were obviously lower than that in the period of sediment releasing.

Key words: Yellow River; partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$); air-water CO_2 degassing fluxes; runoff and sediment control; Xiaolangdi Reservoir

全球变暖已成为公认的事实, 而大气中温室气体(主要是 CO_2)的持续增加则被普遍认为是造成全球变暖的重要原因, 因此探索全球 CO_2 的源汇机制成为当前研究的焦点. 河流是连接陆地和海洋两大碳汇的重要途径, 是将陆地碳输送到海洋的主要

通道, 这种由陆地向海洋的碳输送构成了全球碳循

收稿日期: 2014-05-27; 修订日期: 2014-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41001119)

作者简介: 张永领(1975~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为河流碳循环、灾害应急, E-mail: zhyongling@126.com

环的一个重要环节. 在研究河流碳循环时不仅要关注由河流向海洋输送的碳,而且还要重视河流系统水-气界面的 CO_2 交换,这对总体把握全球碳的收支具有重要意义.

水体二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)是影响水-气 CO_2 交换的重要因素,它不仅受流域地表的生物、物理、化学和人类活动的影响,而且也受河流水体的碳酸盐体系和生物地球化学过程的影响. 流域的岩土性质和风化过程影响着河流水体 $p\text{CO}_2$,如我国黄土高原的黄土母质富含碳酸盐,强烈的物理侵蚀和化学风化过程将大量无机碳输送到黄河,成为影响黄河水体 $p\text{CO}_2$ 的主要因素^[1,2];渥太华河流域土壤呼吸作用和矿物风化是影响河流水体 $p\text{CO}_2$ 的重要因素^[3]. 对于河流水体而言,浮游植物的光合作用以及呼吸作用影响着水体 $p\text{CO}_2$,如亚马逊河浮游植物的呼吸作用是影响水体 $p\text{CO}_2$ 的重要因素^[4]. 受河流内、外部的物理、化学和生物过程的影响,水体 $p\text{CO}_2$ 也有显著差别,如亚马逊河干流水体 $p\text{CO}_2$ 在 (441 ± 1932) Pa 之间^[4];长江上游的龙川江水体 $p\text{CO}_2$ 在 23 ~ 841 Pa 之间^[5],长江三峡水库坝区干流水体 $p\text{CO}_2$ 在 93 ~ 115 Pa 之间^[6],而长江口水体 $p\text{CO}_2$ 在 66 ~ 146 Pa 之间^[7];秋季黄河水体 $p\text{CO}_2$ 在 80 ~ 166 Pa 之间^[1];西江下游干流水体 $p\text{CO}_2$ 为 61 ~ 729 Pa^[8],而西江河口段水体 $p\text{CO}_2$ 为 93 ~ 334 Pa^[9]. 水体 $p\text{CO}_2$ 直接影响水-气 $p\text{CO}_2$ 交换,大气和水体的 $p\text{CO}_2$ 之差越大,水-气 CO_2 交换能力就越强,大量研究表明河流水体是大气 CO_2 的源,存在着 CO_2 由河流水体向大气输送的现象,如亚马逊河 CO_2 交换通量为 $1.559 \sim 2.827 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ^[4];长江上游的龙川江水-气 CO_2 交换通量为 $3.488 \sim 16.587 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ^[5],长江口水-气 CO_2 交换通量为 $0.491 \sim 1.084 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ^[7];西江下游水-气 CO_2 交换通量为 $2.21 \sim 4.122 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ^[8].

黄河是我国第二大河,也是世界上著名的输沙型河流,自 20 世纪 80 年代以来,国内外学者对黄河及河口有机碳的生物地球化学循环过程已经开展了较多研究,如 Zhang 等^[10]、Cauwet 等^[11]、张龙军等^[12,13]、刘冬梅等^[14]、Wang 等^[15]、Zhang 等^[16]、Ran 等^[17]、邱爽等^[18]分别对黄河及河口的有机碳含量及入海通量进行了研究. 然而对黄河水体 $p\text{CO}_2$ 的研究却相对较少,也仅有张龙军等^[1]、苏征等^[2]和孙超等^[19]对黄河水体 $p\text{CO}_2$ 进行了必要的探索.

随着黄河流域降水量的减少以及沿黄地区用

水量的逐渐增加,黄河入海流量显著减少,大量泥沙沉积在河道和水库中^[20,21]. 为了能将淤积在河道和水库的泥沙排入大海,从 2002 年起开始通过联合调度小浪底、三门峡等水库进行调水调沙,并将调水调沙作为一项长期的治黄策略,因此研究在小浪底水库水沙调控影响下的河流水体 $p\text{CO}_2$ 特征及水-气 CO_2 扩散通量对于揭示人类活动对河流碳循环的影响具有十分重要的意义. 张龙军等^[1]已经对秋季黄河干流 $p\text{CO}_2$ 的空间分布特征及控制因素进行了详细研究,本文在前人研究的基础上,重点研究在小浪底水库水沙调控的影响下,小浪底站和花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 及水-气 CO_2 扩散通量的变化特征.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与分析

小浪底水库位于黄河中游最后一段峡谷的出口处,它是以治理黄河为主要目的、以调控黄河水沙为主要功能的大型水库,小浪底水库控制流域面积为 69.4 万 km^2 ,占黄河流域面积的 92.3%. 小浪底水文站位于小浪底水库下游 4 km 处,是小浪底水库的水沙出库控制站. 黄河花园口水文站距离小浪底水库约 128 km,是黄河中游重要的防洪基本站;黄河花园口不仅是黄河中游和下游的分界点,也是黄河真正成为地上悬河的起点. 在小浪底和花园口两个水文站采样观测可以客观反映出在小浪底水库水沙调控影响下水库下游河水 $p\text{CO}_2$ 的变化特征.

于 2011 年 11 月至 2012 年 10 月的每月中旬在小浪底水文站和花园口水文站的采样断面进行每月 1 次的周期性采样观测(图 1). 并于 2012 年小浪底水库调水调沙期间在花园口站和小浪底站进行连续采样观测,具体为 6 月 18 日至 7 月 9 日在花园口站、7 月 1 日至 9 日在小浪底站进行了每天 1 次的采样观测.

2012 年小浪底水库进行调水调沙分为两个阶段,其中 6 月 18 日至 7 月 3 日为小浪底水库泄水阶段,其目的是通过加大小浪底水库下泄流量冲刷下游河道淤积的泥沙;7 月 4 日至 8 日为小浪底水库排沙阶段,即将沉积在水库的泥沙排出水库,因此于 7 月 1 日至 9 日在小浪底站进行每天 1 次的采样观测能够客观的反映小浪底水库排沙前后的河水 $p\text{CO}_2$ 变化特征. 而花园口站距离小浪底水库 128 km,因此花园口站不仅受调水调沙前期冲刷河道淤积泥沙的影响而且还受排沙影响,故在整个调水调

沙期间在花园口水文站进行每天 1 次的连续采样。

采样地点位于小浪底水文站和花园口水文站采样断面中间,采样时间为每日的 09:00 左右,用 Niskin 采水器采取水样,为了避免水体表层枯枝落叶的影响,采样深度为水面以下 1 m 处。当水样提出水面后,迅速用便携式仪器测试水样的 pH 值、水温等基本水质参数,并详细记录测试数据。采样后取一定的水样现场过滤,用 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸进行滴定(用酚酞作为指示剂),连续滴定 3 次取平均值。

用直径为 47 mm、孔径 $0.7 \mu\text{m}$ 的 Whatman GF/F 型玻璃纤维质滤膜过滤水样,然后用美国戴安 IC-90 型离子色谱仪测试 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的含量,测试精度为 5%;用美国瓦里安 Vista MPX 型 ICP-OES 测试 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子的含量,测试精度为 5%;将带有颗粒物的滤膜在 50°C 下烘干,根据滤膜过滤前后的质量差以及过滤水样计算总悬浮颗粒物(TSS)含量。2011~2012 年小浪底站和花园口站的水位、流量和含沙量资料均来自黄河水利委员会。

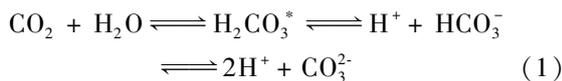


图 1 采样点示意

Fig. 1 Sampling station in the Yellow River

1.2 水体二氧化碳分压计算

水体中溶解无机碳(DIC)由 CO_2 、 H_2CO_3^* 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 组成,平衡时各组分在水溶液中的浓度主要与 pH、水温和离子强度有关。由于 HCO_3^- 、pH、水温和阴阳离子均已测出,根据 CO_2 在水溶液中的碳酸平衡原理及采用亨利系数,计算水溶液中 CO_2 分压^[8,22~25]。



$$K_{\text{CO}_2} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]/[p\text{CO}_2] \quad (2)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (3)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-] \quad (4)$$

上述各式中 K_i 为平衡常数,其值主要采用以下几个方程计算:

$$pK_{\text{CO}_2} = -7 \times 10^{-5} T^2 + 0.016 T + 1.11 \quad (5)$$

$$pK_1 = 1.1 \times 10^{-4} T^2 - 0.012 T + 6.58 \quad (6)$$

$$pK_2 = 19 \times 10^{-5} T^2 - 0.0137 T + 10.62 \quad (7)$$

根据亨利定律, $p\text{CO}_2$ 可根据以下方程计算:

$$p\text{CO}_2 = \frac{\text{H}_2\text{CO}_3^*}{K_{\text{CO}_2}} = \frac{\alpha(\text{H}^+) \cdot \alpha(\text{HCO}_3^-)}{K_{\text{CO}_2} \times K_1} \quad (8)$$

式中, $\alpha(\text{H}^+)$ 和 $\alpha(\text{HCO}_3^-)$ 分别表示 H^+ 和 HCO_3^- 的活度,可采用式(9)和(10)求出,式中 I 为离子强度。

$$\alpha(\text{H}^+) = 10^{-[\text{pH}]} \quad (9)$$

$$\alpha(\text{HCO}_3^-) = [\text{HCO}_3^-] \times 10^{-0.5 \times I} \quad (10)$$

$$I = 0.5 \times ([\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] \times 4 + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] \times 4 + [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \times 4 + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-]) / 1\,000\,000$$

1.3 水-气界面的 CO_2 扩散通量计算

水-气界面的 CO_2 扩散主要受制于大气和水体中的二氧化碳分压之差、温度、风速和河水流速等因素。通常水-气 CO_2 扩散通量可用下面的公式计算^[1,8,22,23]:

$$F = K \times (p\text{CO}_{2w} - p\text{CO}_{2a}) \quad (11)$$

式中, F 为水-气 CO_2 扩散通量, K 为 CO_2 的水-气交换系数, $p\text{CO}_{2w}$ 为水体二氧化碳分压, $p\text{CO}_{2a}$ 为大气二氧化碳分压。

确定水-气 CO_2 交换系数 K 成为计算 CO_2 水-气扩散通量的关键,目前有多种方法估算 CO_2 水-气交换系数^[26],如张龙军等^[1]采用 Wanninkhof 提出的方法计算黄河水体的水-气 CO_2 交换系数,喻元秀等^[22]和彭希等^[27]则直接采用前人得出的水-气 CO_2 交换系数计算水-气 CO_2 扩散通量。本研究仍采用 Wanninkhof^[28]提出的方法计算黄河水体的水-气 CO_2 交换系数:

$$k = bU(600/Sc_t)^{1/2} \quad (12)$$

式中, U 为风速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;当 U 为瞬时风速时 $b = 0.31$, U 为平均风速时 $b = 0.39$; Sc_t 是 $t^\circ\text{C}$ 下 CO_2 的 Schmidt 常数:

$$Sc_t = 1\,911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.04132t^3$$

2 结果与讨论

2.1 花园口站和小浪底站表层水体 $p\text{CO}_2$

2.1.1 小浪底水库正常调度期间两个水文站表层水体 $p\text{CO}_2$

2012 年小浪底水库进行了两次集中排沙,一是在 7 月上旬小浪底水库通过人为调水调沙将水库的大量泥沙排出水库;另一是 8 月上旬随着上游洪峰

的到来小浪底水库进行排沙。而本研究在花园口和小浪底两个水文站进行的周期性采样时间均为每个月的中旬,因此它反映了在小浪底水库正常调度期间的表层水体 $p\text{CO}_2$ 特征。

在 1 年内小浪底站表层水体 $p\text{CO}_2$ 在 82 ~ 195 Pa 之间,平均为 116 Pa。小浪底站表层水体 $p\text{CO}_2$ 有明显的季节性变化,汛期 7 ~ 9 月表层水体 $p\text{CO}_2$ 明显高于其他月份(图 2)。在 1 年内花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 在 99 ~ 228 Pa 之间,平均为 151 Pa,花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 也有明显的季节性变化,7 ~ 9 月表层水体 $p\text{CO}_2$ 明显高于其他月份(图 2)。7 ~ 9 月黄河流域进入汛期,气温高、降水量大、植被生长旺盛,黄河流域的物理侵蚀和化学风化都比较强烈,汇入河流系统溶解态的无机碳较多,可能是导致 7 ~ 9 月表层水体 $p\text{CO}_2$ 较高的重要原因。

在小浪底水库正常调度期间,花园口站的表层水体 $p\text{CO}_2$ 均明显高于同期的小浪底站。这是主要因为在小浪底水库正常调度期间,从小浪底水库下泄 TSS 含量比较低的河水在向下流动过程中,流水的冲刷作用使沉积在河底的泥沙大量进入水体,从而显著增加花园口站的 TSS 含量(图 3); 由于黄河中下游的泥沙主要来自黄土高原,其碳酸盐含量较高^[29],所以当大量高含碳酸盐的泥沙进入水体后对水体碳酸盐平衡有较强的缓冲能力,通过增加河水溶解态的无机碳含量即通过增加 DIC 含量从而使水体 $p\text{CO}_2$ 明显增加^[1,2]。

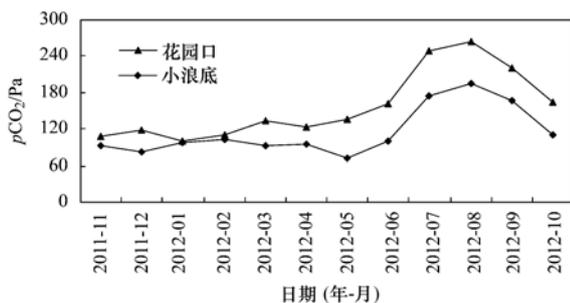


图 2 小浪底水库正常调度期间小浪底站和花园口站 $p\text{CO}_2$

Fig. 2 CO_2 partial pressure of Xiaolangdi station and Huayankou station when Xiaolangdi Reservoir operated normally

2.1.2 小浪底水库调水调沙期间两个水文站表层水体 $p\text{CO}_2$

在 2012 年 6 月 18 日至 7 月 8 日小浪底水库调水调沙期间,小浪底站和花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 分别为 172 ~ 318 Pa 和 182 ~ 300 Pa,且两个水文站表层水体 $p\text{CO}_2$ 均有明显的变化(图 4),主要表现

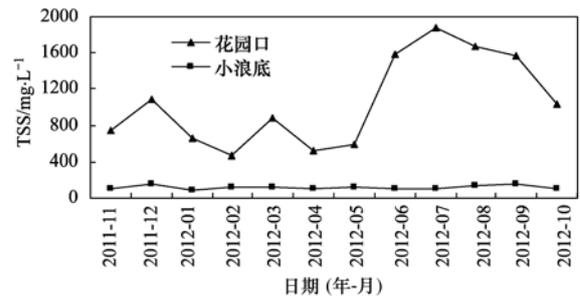


图 3 小浪底水库正常调度期间小浪底站和花园口站 TSS 含量

Fig. 3 TSS of Xiaolangdi station and Huayankou station when Xiaolangdi Reservoir operated normally

为,在水库泄水阶段(7 月 4 日之前),花园口站 $p\text{CO}_2$ 明显高于小浪底站,而在水库排沙期间的 7 月 4 ~ 7 日花园口站 $p\text{CO}_2$ 又明显低于小浪底站,7 月 8 日水库排沙量明显减少,7 月 9 日小浪底水库恢复正常调度,7 月 8 ~ 9 日又表现为花园口站 $p\text{CO}_2$ 略高于小浪底站。

这主要是因为在水库泄水期间,小浪底站 TSS 含量特别低,但花园口站因河水冲刷作用使大量泥沙进入水体而显著增加了 TSS 含量,当高含碳酸盐的泥沙进入水体后通过增加溶解无机碳含量进而增加水体 $p\text{CO}_2$; 但在水库排沙期间(7 月 4 ~ 7 日),小浪底站 TSS 含量特别高,最大可达 $398 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,而高含泥沙的水流在向下流动的过程中大量沉积在河道中,使花园口站 TSS 含量显著降低,如在整个水库排沙期间花园口站 TSS 最大含量为 $59.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,由于 TSS 含量的差异也使两个水文站水体 $p\text{CO}_2$ 发生了明显差异。

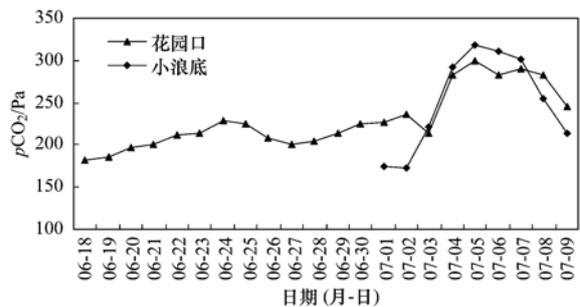


图 4 2012 年调水调沙期间小浪底站和花园口站 $p\text{CO}_2$

Fig. 4 CO_2 partial pressure of Xiaolangdi station and Huayankou station during runoff and sediment control in 2012

2.2 表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、TSS、流量和水温之间的关系

2.2.1 小浪底水库正常调度期间表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、TSS、流量和水温的关系

小浪底站和花园口站 pH 值介于 7.82 ~ 8.37

之间,在此碳酸平衡体系下,水体中溶解无机碳以 HCO_3^- 为主,占到总溶解无机碳的 90% 以上,因此在研究河流 DIC 中通常用 HCO_3^- 含量代替 DIC 的含量^[30];另外邱爽等^[18]对黄河下游 DIC 的研究也表明,黄河水体 HCO_3^- 在 DIC 各组分中占有绝对优势,可用 HCO_3^- 含量来代替 DIC 含量。

图 5 和图 6 分别给出了在小浪底水库正常调度期间小浪底站和花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、TSS、流量和水温之间的关系。从中可知,两个水文站表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 含量均呈显著的正相关关系,表明在小浪底水库正常调度期间水体 DIC 含量是控制表层水体 $p\text{CO}_2$ 大小的主要因素。张龙军等^[1]和苏征等^[2]也分别指出,DIC 是秋季黄河水体 $p\text{CO}_2$ 的控制因素。另外两个水文站表层水体 $p\text{CO}_2$ 与河水温度均呈现显著的相关性,表明两者变化比较一致,

夏季水温高表层水体 $p\text{CO}_2$ 也高,冬季水温低表层水体 $p\text{CO}_2$ 也较低。

但是,在小浪底水库正常调度期间小浪底站表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 TSS 含量和流量相关性不显著, $P > 0.05$; 而花园口站表层却呈现出非常显著的正相关关系, $P < 0.01$ 。主要是因为正常调度期间小浪底站直接反映了水库水体 $p\text{CO}_2$, 其和水库下泄流量相关性不强; 而且水库正常调度期间,小浪底站 TSS 含量特别低且变化小,对水体 $p\text{CO}_2$ 影响不明显。但是河水从小浪底站向下流动的过程中由于大量泥沙进入水体而显著增加了 TSS 含量(图 3), 水库下泄流量越大对河道泥沙的冲刷能力就越强, TSS 含量也就越高,对水体 $p\text{CO}_2$ 的影响也就越明显,即在水库正常调度期间,花园口站的河水流量通过影响水体 TSS 含量进而影响水体 $p\text{CO}_2$ 。

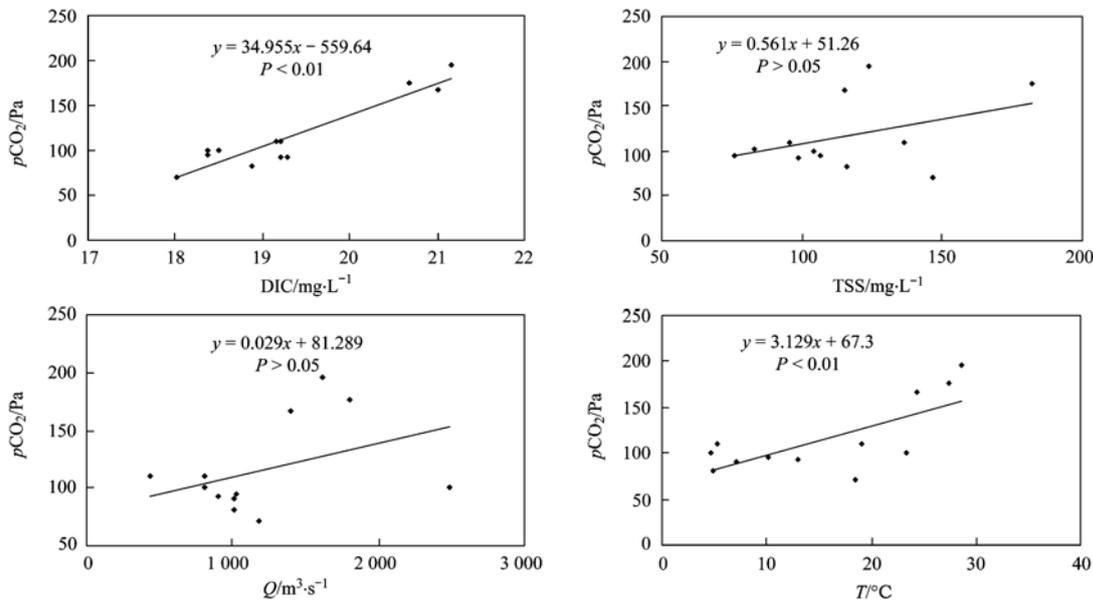


图 5 小浪底水库正常调度期间小浪底站 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、TSS、流量和水温的关系

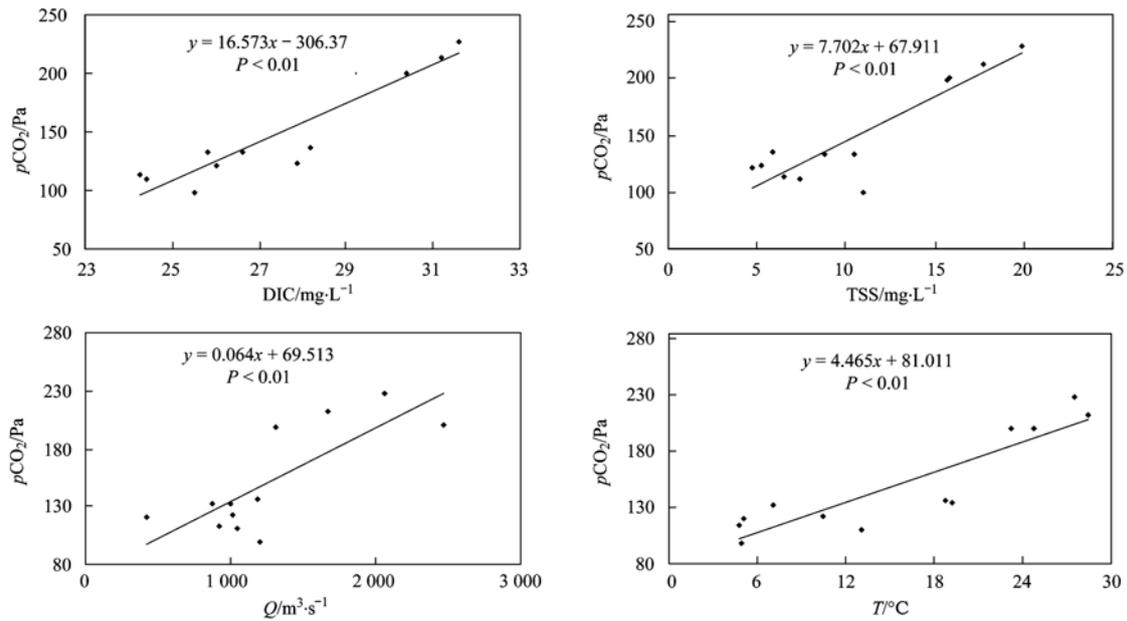
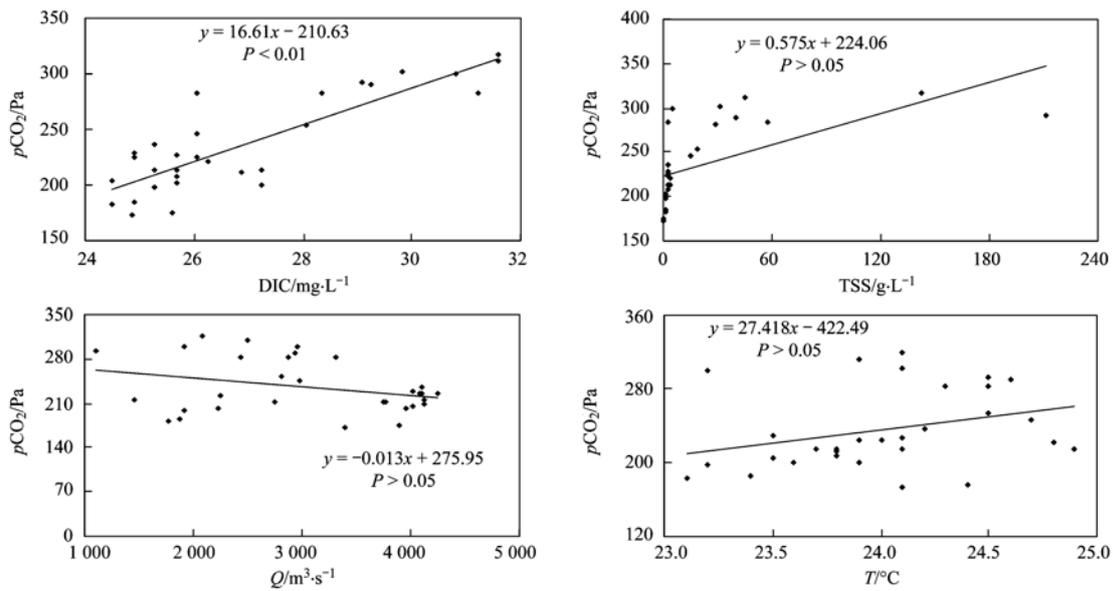
Fig. 5 Relationship between $p\text{CO}_2$ and DIC, TSS, flow and water temperature in Xiaolangdi station when Xiaolangdi Reservoir operated normally

2.2.2 小浪底水库调水调沙期间表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、TSS、流量和水温的关系

为了全面说明调水调沙期间表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、TSS、流量和水温之间的关系,将小浪底和花园口两个站的数据合并在一起分析(图 7)。从图 7 可知,在调水调沙期间表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 含量呈现显著的正相关关系($P < 0.01$),表明在水库调水调沙期间 DIC 仍是影响表层水体 $p\text{CO}_2$ 的主要因素。

在小浪底水库调水调沙期间表层水体 $p\text{CO}_2$ 随 TSS 含量增加也呈现明显的增加趋势,但是两者相关性不强, $P > 0.05$,这表明尽管高含碳酸盐的泥沙

对表层水体 $p\text{CO}_2$ 有一定的影响,但是当河流泥沙含量发生急剧变化时,受河水碳酸盐平衡体系的影响表层水体 $p\text{CO}_2$ 却没有出现同步变化。在调水调沙期间表层水体 $p\text{CO}_2$ 与流量却呈现反向变化(图 7),即表层水体 $p\text{CO}_2$ 随着流量的增加而减小。这主要是因为在水库泄水阶段河水流量大而水表层体 $p\text{CO}_2$ 却相对较低,在水库排沙阶段河水流量明显减小而表层水体 $p\text{CO}_2$ 却相对较高,这就造成了表层水体 $p\text{CO}_2$ 随流量增加而减小的现象。在调水调沙期间,表层水体 $p\text{CO}_2$ 与水温相关性不强($P > 0.05$),主要是因为调水调沙期间河水温度变化不大,而表层水体

图6 小浪底水库正常调度期间花园口站 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、TSS、流量和水温的关系Fig. 6 Relationship between $p\text{CO}_2$ and DIC, TSS, flow and water temperature in Huayuankou station when Xiaolangdi Reservoir operated normally图7 调水调沙期间 $p\text{CO}_2$ 与 DIC、TSS、流量和水温的关系Fig. 7 Relationship between $p\text{CO}_2$ and DIC, TSS, flow and temperature during runoff and sediment control

$p\text{CO}_2$ 却发生了明显的变化。

2.3 生物好氧呼吸作用对表层水体 $p\text{CO}_2$ 的影响

生物好氧呼吸作用是水体 CO_2 的重要来源,当水体中生物好氧呼吸作用受到抑制时,水体溶解氧的饱和度就会上升,而作为好氧呼吸作用产物的 CO_2 也会相应降低。通常用表观耗氧量(AOU)来表征水体溶解氧的偏离量,即实测溶解氧浓度对于饱和溶解氧浓度的偏离量^[31]:

$$\text{AOU} = O_{\text{sat}} - D_{\text{O}_2} \quad (13)$$

式中,AOU 为表观耗氧量, O_{sat} 为现场水温和气压条件下水体饱和溶解氧, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; D_{O_2} 为现场实测溶解氧, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

水体中超额的二氧化碳分压($E_{p\text{CO}_2}$)和表观耗氧量(AOU)的比值($E_{p\text{CO}_2}/\text{AOU}$)可以定量表征好氧呼吸的作用程度,其中超额部分的二氧化碳分压($E_{p\text{CO}_2}$)可表示为:

$$E_p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2 - p\text{CO}_{2\text{sat}} \quad (14)$$

式中, $p\text{CO}_2$ 为现场实测水体 CO_2 分压; $p\text{CO}_{2\text{sat}}$ 为现场水温和气压条件下水体 CO_2 达到饱和时所对应的 CO_2 分压。

2011年11月至2012年10月在花园口站实测水体溶解氧浓度为 $5.37 \sim 12.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据现场实测水温以及采样时的气压(来自河南省气象局), 计算出水体饱和溶解氧浓度在 $7.86 \sim 12.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 采用公式(13)计算出水体表观耗氧量在 $0.37 \sim 2.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. 根据水体实际 $p\text{CO}_2$ 以及饱和 $p\text{CO}_2$, 采用公式(14)计算出超额部分的二氧化碳分压 $E_p\text{CO}_2$, 最后可以得出 $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ 的值在 $0.04 \sim 0.89$ 之间。

当生物好氧呼吸作用所利用的有机质完全由浮游植物构成时, 按照经典的 Redfield 比值, $E_p\text{CO}_2/\text{AOU} = 0.77$, 然而浮游植物体内的元素比率并不是严格的 Redfield 比值, $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ 值通常在 $0.62 \sim 0.79$ 之间^[32]; 而在 HCO_3^- 含量较高的水体中, $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ 的值可以达到 0.90 ^[33]. 因此可以把 0.90 和 0.62 分别作为生物好氧呼吸作用产生的 CO_2 和消耗的 O_2 比值的上限和下限^[1,2]. 图 8 给出了 $E_p\text{CO}_2$ 与 AOU 之间的关系, $E_p\text{CO}_2$ 与 AOU 的斜率为 0.43 , 远低于生物好氧呼吸作用控制水体 $p\text{CO}_2$ 的理论下限 0.62 , 因此从总体上来说生物好氧呼吸作用对水体 $p\text{CO}_2$ 的影响较弱。

然而每个月 $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ 的值又有所不同, 8 月和 9 月 $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ 的值分别为 0.89 和 0.85 , 其他各月 $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ 的值均低于 0.62 , 这说明 8 月和 9 月生物好氧呼吸作用是影响水体 $p\text{CO}_2$ 的主要因素. 8~9 月黄河流域降水比较丰沛, 植被生长旺盛, 生物、物理和化学的风化过程强烈, 汇入河流系统的易于降解的生源有机质和植物营养元素较多. 另外, 当河水进入小浪底水库后泥沙大量沉积, 水体清澈也有利于浮游植物的生长, 因此在 8 月和 9 月好氧呼吸作用成为影响水体 $p\text{CO}_2$ 的重要因素。

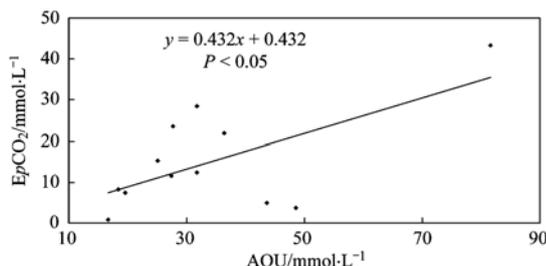


图 8 $E_p\text{CO}_2$ 与 AOU 的关系

Fig. 8 Relationship between $E_p\text{CO}_2$ and AOU

张龙军等^[1]研究指出, 秋季黄河干流和库区 $E_p\text{CO}_2/\text{AOU}$ 的值分别为 0.14 和 0.20 , 远低于生物好氧呼吸作用控制水体 $p\text{CO}_2$ 的理论值下限 0.62 , 生物好氧呼吸作用对水体 $p\text{CO}_2$ 的贡献不大. 孙超等^[19]研究指出, 调水调沙期间黄河水体的碳酸盐系统是控制水体 $p\text{CO}_2$ 的主要因素, 洪水时期降雨对地表的冲刷给河水带来了大量的陆源易降解有机物, 有利于水体生物的生长, 生物好氧呼吸作用是控制水体 $p\text{CO}_2$ 的主要因素。

2.4 水-气 CO_2 扩散通量

水-气界面的 CO_2 扩散主要受制于大气和水体中的二氧化碳分压之差、温度、风速和河水流速等因素. 黄河小浪底站和花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 均高于大气, 说明在水-气 CO_2 交换过程中存在着水体 CO_2 向大气空间释放的过程. 在计算水-气 CO_2 扩散通量时, 大气 $p\text{CO}_2$ 值取 38 Pa . 由于小浪底水文站位于济源市, 花园口站位于郑州市, 根据地域所属关系, 分别用济源市和郑州市各气象站的平均风速分别代替小浪底和花园口站风速. 根据公式(11)分别估算了花园口站和小浪底站逐月水-气 CO_2 扩散通量和调水调沙期间的水-气 CO_2 扩散通量。

在小浪底水库正常调度期间, 花园口站水-气 CO_2 扩散通量在 $0.197 \sim 0.614 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ 之间, 平均为 $0.339 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$; 小浪底站水-气 CO_2 扩散通量在 $0.164 \sim 0.506 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ 之间, 平均为 $0.253 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$. 并且小浪底站和花园口站的水-气 CO_2 交换通量均有明显的季节变化, 7~9 月水-气 CO_2 扩散通量明显高于其他月份; 就两个水文站而言, 花园口站水-气 CO_2 扩散通量略高于同期的小浪底站。

在 2012 年小浪底水库调水调沙期间, 在水库泄水期间的小浪底站和花园口站的平均水-气 CO_2 扩散通量分别为 $0.489 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $0.558 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$, 花园口站明显高于小浪底站; 在水库排沙期间小浪底站和花园口站的平均水-气 CO_2 扩散通量分别为 $0.803 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $0.819 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$, 两者比较接近. 总的来说两个水文站均表现为水库泄水期间水-气 CO_2 扩散通量明显低于水库排沙期间的水-气 CO_2 扩散通量。

受流域地表以及河流水体的物理、化学、生物过程以及人类活动的影响, 不仅同一河流不同河段(支流)、不同时间水-气 CO_2 扩散通量不同, 而且不同河流之间水-气 CO_2 扩散通量也存在显著差别。

表 1 给出了世界第一大河亚马逊河以及我国的长江和西江的水-气界面 CO_2 扩散通量,从表 1 可知黄河花园口站的水-气 CO_2 扩散通量显著低于亚马逊河,也明显低于长江和西江。

表 1 不同河流 $p\text{CO}_2$ 及水-气界面 CO_2 扩散通量

Table 1 The $p\text{CO}_2$ and CO_2 degassing flux in different rivers

河流	$p\text{CO}_2/\text{Pa}$	CO_2 扩散通量 $/\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$	文献
亚马逊河(干流)	441 ± 193	1.559 ~ 2.827	[4]
长江(河口)	66 ~ 146	0.491 ~ 1.084	[7]
西江(干流)	61 ~ 729	2.21 ~ 4.122	[8]
黄河(花园口)	99 ~ 228	0.197 ~ 0.614	本研究

3 结论

(1)在小浪底水库正常调度期间,小浪底站和花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 均有明显的季节变化,且花园口站表层水体 $p\text{CO}_2$ 均高于同期的小浪底站;在小浪底水库调水调沙期间,两个水文站均表现为水库泄水时间的表层水体 $p\text{CO}_2$ 明显低于水库排沙期间的表层水体 $p\text{CO}_2$ 。

(2)黄河水体碳酸盐体系成为表层水体 $p\text{CO}_2$ 的主要控制因素,无论在正常调度期间还是在调水调沙期间 DIC 与表层水体 $p\text{CO}_2$ 均表现为显著的正相关关系;生物呼吸作用在 8 ~ 9 月对表层水体 $p\text{CO}_2$ 贡献比较明显。

(3)无论在小浪底水库正常调度期间还是在调水调沙期间,黄河花园口站和小浪底站的水体是大气 CO_2 的源;在水库正常调度期间,两个水文站水-气 CO_2 扩散通量均有明显的季节变化,且花园口站水-气 CO_2 扩散通量明显高于同期的小浪底站;在小浪底水库调水调沙期间,两个水文站均表现为水库泄水期间的水-气 CO_2 扩散通量明显低于水库排沙期间的水-气 CO_2 扩散通量。

参考文献:

- [1] 张龙军,徐雪梅,温志超. 秋季黄河 $p\text{CO}_2$ 控制因素及水-气界面通量[J]. 水科学进展, 2009, **20**(2): 227-235.
- [2] 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.
- [3] 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): 61-68.
- [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] Li S Y, Lu X X, He M, et al. Daily CO_2 partial pressure and CO_2 outgassing in the upper Yangtze River basin: A case study of the Longchuan River, China [J]. Journal of Hydrology, 2012, **466-467**: 141-150.
- [6] 姚臣谌,张靖,吴以赢,等. 三峡坝区干流及香溪河库湾水体秋季二氧化碳分压[J]. 生态学杂志, 2012, **31**(1): 152-157.
- [7] Zhai W D, Dai M H, GUO X H. Carbonate system and CO_2 degassing fluxes in the inner estuary of Changjiang (Yangtze) River, China [J]. Marine Chemistry, 2007, **107**(3): 342-356.
- [8] Yao G R, Gao Q Z, Wang Z G, et al. Dynamics of CO_2 partial pressure and CO_2 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.
- [9] 焦树林,刘昆,高全洲. 西江河口段秋季表层水体 CO_2 分压的变化特征[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(2): 356-361.
- [10] Zhang S, Gan W B, Ittekkot V. Organic matter in large turbid rivers: the Huanghe and its estuary [J]. Marine Chemistry, 1992, **38**(1-2): 53-68.
- [11] Cauwet G, Mackenzie F T. Carbon inputs and distribution in estuaries of turbid rivers: the Yangtze and Yellow Rivers (China) [J]. Marine Chemistry, 1993, **43**(1-4): 235-246.
- [12] 张龙军,徐雪梅,何会军. 黄河不同粒径悬浮物中 POC 含量及输运特征研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 342-347.
- [13] 张龙军,张向上,王晓亮,等. 黄河口有机碳的时空输运特征及其影响因素分析[J]. 水科学进展, 2007, **18**(5): 674-682.
- [14] 刘冬梅,张龙军. 黄河干流有机碳的时空分布特征[J]. 中国海洋大学学报, 2010, **40**(12): 105-110.
- [15] Wang X C, Ma H Q, Li R H, et al. Seasonal fluxes and source variation of organic carbon transported by two major Chinese Rivers: The Yellow River and Changjiang (Yangtze) River [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2012, **26**(2): GB2025, doi: 10.1029/2011GB004130.
- [16] Zhang L J, Wang L, Cai W J, et al. Impact of human activities on organic carbon transport in the Yellow River [J]. Biogeosciences, 2013, **10**: 2513-2524.
- [17] Ran L S, Lu X X, Sun H G, et al. Spatial and seasonal variability of organic carbon transport in the Yellow River, China [J]. Journal of Hydrology, 2013, **498**: 76-88.
- [18] 邱爽,刘志媛,肖纯超,等. 黄河利津站碳输运年内变化及入海通量估算[J]. 海洋环境科学, 2013, **32**(4): 486-490.
- [19] 孙超,张龙军,江春波. 黄河调水调沙与雨致洪水导致水体 $p\text{CO}_2$ 控制机制的差异[J]. 中国海洋大学学报, 2007, **37**(4S): 78-82.
- [20] Wang H J, Yang Z S, Saito Y, et al. Stepwise decreases of the Huanghe (Yellow River) sediment load (1950-2005): Impacts of climate change and human activities [J]. Global and Planetary Change, 2007, **57**(3-4): 331-354.
- [21] Dai S B, Yang S L, Li M. The sharp decrease in suspended sediment supply from China's rivers to the sea: anthropogenic and natural causes [J]. Hydrological Sciences Journal, 2009, **54**(1): 135-146.

- [22] 喻元秀, 刘丛强, 汪福顺, 等. 洪家渡水库溶解二氧化碳分压的时空分布特征及其扩散通量[J]. 生态学杂志, 2008, **27**(7): 1193-1199.
- [23] 袁希功, 黄文敏, 毕永红, 等. 香溪河库湾春季 $p\text{CO}_2$ 与浮游植物生物量的关系[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1754-1760.
- [24] 冉景江, 林初学, 郭劲松, 等. 三峡库区小江回水区二氧化碳分压的时空变化特征分析[J]. 长江流域资源与环境, 2011, **20**(8): 976-982.
- [25] 梅航远, 汪福顺, 姚臣谏, 等. 万安水库春季二氧化碳分压的分布规律研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 58-63.
- [26] 唐文魁, 高全洲. 河口二氧化碳水-气交换研究进展[J]. 地球科学进展, 2013, **28**(9): 1007-1014.
- [27] 彭希, 刘丛强, 王宝利, 等. 河流-水库体系水体表层 $p\text{CO}_2$ 时空变化特征及其扩散通量——以六冲河、洪家渡水库、红枫湖为例[J]. 地球与环境, 2013, **41**(2): 97-103.
- [28] Wnninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, **97**(C5): 7373-7382.
- [29] 文启忠. 中国黄土地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [30] Das A, Krishnaswami S, Bhattacharya S K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon(DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, **236**(1-2): 419-429.
- [31] 张正斌, 陈镇东, 刘莲生, 等. 海洋化学原理与应用[M]. 北京: 海洋出版社, 1999: 112-116.
- [32] Chen C T A, Lin C M, Huang B T, *et al.* Stoichiometry of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen in the particulate matter of the western North Pacific marginal seas[J]. Marine Chemistry, 1996, **54**(1-2): 179-190.
- [33] Taylor G T, Way J, Scranton M I. Planktonic carbon cycling and transport in surface waters of the highly urbanized Hudson River estuary[J]. Limnology and Oceanography, 2003, **48**(5): 1779-1795.

CONTENTS

Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze River Delta	LI Hao, LI Li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen	XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, <i>et al.</i> (11)
Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO ₂ over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years	FU Chuan-bo, CHEN You-long, DAN Li, <i>et al.</i> (18)
Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning	HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, <i>et al.</i> (25)
Gas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen(H ₂) in the Atmosphere	LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (34)
Partial Pressure of CO ₂ and CO ₂ Degassing Fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir	ZHANG Yong-ling, YANG Xiao-lin, ZHANG Dong (40)
Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer	LI Jiang-ping, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (49)
Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (56)
Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenritang River Watershed	MA Xiao-xue, WANG La-chun, LIAO Ling-ling (64)
Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River Basin	YU Shi, SUN Ping-an, DU Wen-yue, <i>et al.</i> (72)
Annual Variation of Different Phosphorus Forms and Response of Algae Growth in Meiliang Bay of Taihu Lake	WANG Ming, WU Xiao-fei, LI Da-peng, <i>et al.</i> (80)
Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship	SHEN Hong-yan, ZHANG Mian-mian, NI Zhao-kui, <i>et al.</i> (87)
Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue (94)
Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake	DIAO Xiao-jun, LI Yi-wei, WANG Shu-guang (107)
Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth	WU Ting-ting, LIU Guo-feng, HAN Shi-qun, <i>et al.</i> (114)
Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir	CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, <i>et al.</i> (121)
Spatial Distribution of Mercury in Soils of a Typical Small Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (130)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (136)
Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water	SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, <i>et al.</i> (143)
Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region	GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, <i>et al.</i> (151)
Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC)	ZHOU Qian-qian, SU Rong-guo, BAI Ying, <i>et al.</i> (163)
Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LI Jia-le, ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, <i>et al.</i> (172)
Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiamen	CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, <i>et al.</i> (179)
Comparative Analysis of Two Different Methods for Risk Assessment of Groundwater Pollution: A Case Study in Beijing Plain	WANG Hong-na, HE Jiang-tao, MA Wen-jie, <i>et al.</i> (186)
Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China	ZHANG Jia-quan, LI Xiu, ZHANG Quan-fa, <i>et al.</i> (194)
Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake	CHEN Jing, ZHANG Shu, YANG Xiang-jun, <i>et al.</i> (202)
Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide	CHEN Man-tang, SONG Zhou, WANG Nan, <i>et al.</i> (209)
Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon	WU Yi-xiao, LI Ai-min, WANG Di-hua, <i>et al.</i> (215)
Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, <i>et al.</i> (221)
Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene	ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao, SU Si-hui (227)
Impact on the Microbial Community of Municipal Sewage in the ANAMMOX System During the Cooling Process	ZHAO Zhi-rui, MIAO Zhi-jia, LI Duo, <i>et al.</i> (237)
Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study	CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (244)
Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of <i>Pseudomonas putida</i>	DENG Ting-jin, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (252)
Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions	ZENG Su, LI Nan-hua, SHENG Hong-chan, <i>et al.</i> (259)
Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, China	ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> (266)
Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province	ZHOU Ying, SUN Yi-ming, JIN Jun, <i>et al.</i> (274)
Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, WANG Nan, <i>et al.</i> (280)
Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber(<i>Cucumis sativus</i> L.)	XIONG Shi-juan, LIU Jun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (286)
Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen	HONG Zhen-yu, HONG You-wei, YIN Li-qian, <i>et al.</i> (295)
Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China	SHANG Jing-min, LUO Wei, WU Guang-hong, <i>et al.</i> (301)
Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil	WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, <i>et al.</i> (309)
Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Livestock and Poultry Manures	SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (314)
Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China	ZHANG Hai-long, LI Xiang-ping, QI Jian-ying, <i>et al.</i> (325)
Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation	LIU Chang-geng, ZHANG Pan-yue, JIANG Jiao-jiao, <i>et al.</i> (333)
Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor	XU Wei-qi, ZHANG Yong-ming, ZHOU Xiao-hong, <i>et al.</i> (338)
A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide	LIU Chun-xia, MA Xing, WEI Guo-hua, <i>et al.</i> (343)
Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China	ZHANG Han-dan, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (349)
Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from <i>Macrocystis pyrifera</i>	ZHAO Xiao-xian, FAN Xiao-lei, GUO Rong-bo, <i>et al.</i> (357)
Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton	LI Man-lu, JIANG Yue-lu (365)

《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)

2015年1月15日 第36卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行