

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

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

北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源	梁林林, Guenter Engling, 段凤魁, 马永亮, 程远, 杜祯宇, 贺克斌 (3935)
北京大气 PM _{2.5} 与惰性 SiO ₂ 的生物毒性比较	刘梦娇, 黄艺, 文航, 邱国玉 (3943)
APEC 期间北京及周边城市 AQI 区域特征及天气背景分析	高庆先, 刘俊蓉, 王宁, 李文涛, 高文康, 苏布达 (3952)
2000 ~ 2014 年北京市 SO ₂ 时空分布及一次污染过程分析	程念亮, 张大伟, 李云婷, 陈添, 李金香, 董欣, 孙瑞雯, 孟凡 (3961)
利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因	周静博, 任毅斌, 洪纲, 路娜, 李治国, 李雷, 李会来, 靳伟 (3972)
长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟	张亮, 朱彬, 高晋徽, 康汉青, 杨鹏, 王红磊, 李月娥, 邵平 (3981)
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征	刘建, 吴兑, 范绍佳 (3989)
春季黄渤海海水中尿素分布特征及溶解态氮的组成	李志林, 石晓勇, 张传松 (3999)
洱海流域农业用地与入湖河流水质的关系研究	庞燕, 项颂, 储昭升, 薛力强, 叶碧碧 (4005)
大辽河主要污染源营养盐输入特征	马迎群, 张雷, 赵艳民, 秦延文, 潘晓雪, 曹伟, 刘志超, 杨晨晨 (4013)
三峡库区大宁河沉积物营养盐时空分布及其与叶绿素的相关性分析	张永生, 李海英, 任家盈, 卢佳 (4021)
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	李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 袁道先, 刘文, 张陶, 莫雪 (4032)
周丛生物存在下不同水层氧化还原带的分布及其与微生物的关联	王逢武, 刘玮, 万娟娟, 杨嘉利, 刘雪梅, 向速林, 吴永红 (4043)
华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因: 以南皮县为例	孔晓乐, 王仕琴, 赵焕, 袁瑞强 (4051)
某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征	崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 杨蕾, 乔肖刚 (4060)
乳山湾邻近海域沉积物中好氧氨氧化微生物分布特征	贺惠, 甄毓, 米铁柱, 张玉, 付璐璐, 于志刚 (4068)
青木关地下河中溶解态甾醇来源及迁移、转化特征	梁作兵, 沈立成, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 张媚, 廖昱, 谢正兰, 张远瞩 (4074)
多环芳烃在岩溶地下表层沉积物-水相的分配	蓝家程, 孙玉川, 肖时珍 (4081)
降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源解析	江泽利, 孙玉川, 王尊波, 梁作兵, 任坤, 谢正兰, 张媚, 廖昱 (4088)
重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力	任坤, 梁作兵, 于正良, 张宇, 王蓉, 袁道先 (4095)
三峡水库消落带植物汞的分布特征	梁丽, 王永敏, 李先源, 唐振亚, 张翔, 张成, 王定勇 (4103)
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响	王忍, 李大鹏, 黄勇, 刘焱见, 陈俊 (4112)
超声、过硫酸钾协同去除水中诺氟沙星的效果	魏红, 史京转, 李佳霖, 李克斌, 赵琳, 韩凯 (4121)
载银活性炭活化过硫酸钠降解酸性橙 7	王忠明, 黄天寅, 陈家斌, 李文卫, 张黎明 (4127)
TiO ₂ 降解迪美唑的动力学及活性物质分析	陈冬梅, 喻泽斌, 孙蕾, 黄俊, 高丽红, 李明洁 (4135)
单宁酸铁吸附去除水中无机氮的性能与机制研究	张瑞娜, 李琳, 刘俊新 (4141)
间歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素的去除特性	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 宋小燕, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (4148)
单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液比较研究	杜安静, 范举红, 刘锐, 邱松凯, 文晓刚, 陈吕军 (4154)
水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响	王会芳, 付昆明, 左早荣, 仇付国 (4161)
氨氮对 AOB 抑制的形态及规律	崔剑虹, 李祥, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵 (4168)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水	张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷 (4174)
同步硝化反硝化耦合除磷工艺的快速启动及其运行特征	冷璐, 信欣, 鲁航, 唐雅男, 万利华, 郭俊元, 程庆锋 (4180)
HCO ₃ ⁻ 对部分亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺脱氮效能的影响	李祥, 陈宗姮, 黄勇, 袁怡, 刘忻, 张大林 (4189)
ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥亚硝化性能调控及稳态研究	巫恺澄, 吴鹏, 沈耀良, 李月寒, 王建芳, 徐乐中 (4195)
活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响	徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 虞文波, 张诗楠, 宋健, 张昊, 何姝, 杨昌柱, 杨家宽 (4202)
温度分化对 APBR 反应器性能及产甲烷菌群落的影响	谢海迎, 汪鑫, 李牧原, 阎叙西, 五十岚泰夫, 罗锋 (4208)
污染场地修复技术筛选方法及应用	白利平, 罗云, 刘俐, 周友亚, 颜增光, 李发生 (4218)
基于 Monte Carlo 模拟的土壤重金属综合风险评价与案例分析	杨阳, 代丹, 蔡怡敏, 陈卫平, 侯瑜, 杨锋 (4225)
大港工业区土壤重金属污染及生态风险评价	张倩, 陈宗娟, 彭昌盛, 李发生, 谷庆宝 (4232)
缙云山不同土地利用方式对土壤团聚体微生物量碳氮的影响	李增全, 江长胜, 郝庆菊 (4241)
不同秸秆翻埋还田对旱地和水田土壤微生物群落结构的影响	兰木岭, 高明 (4252)
生草果园土壤微生物群落的碳源利用特征	杜毅飞, 方凯凯, 王志康, 李会科, 毛鹏娟, 张向旭, 王婧 (4260)
不同有机物料对东南景天修复重金属污染土壤效率的影响	姚桂华, 徐海舟, 朱林刚, 马嘉伟, 柳丹, 叶正钱 (4268)
组配改良剂对土壤-蔬菜系统铅镉转运调控的场地研究	朱维, 刘丽, 吴燕明, 周航, 邓贵友, 杨文骏, 彭佩钦, 曾敏, 廖柏寒 (4277)
水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响	王美娥, 彭驰, 陈卫平 (4283)
大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估	王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 王凡, 杨兴, 左一龙 (4291)
覆盖层甲烷氧化动力学和甲烷氧化菌群落结构	邢志林, 赵天涛, 高艳辉, 何芝, 杨旭, 彭绪亚 (4302)
阳极内添加阳离子交换树脂提升铝压“三合一”膜电极 MFC 性能	梅卓, 张哲, 王鑫 (4311)
应用基于单克隆抗体的免疫传感器检测环境中的茚和苯并茚	李鑫, 乔琰, 钟国祯 (4319)
《环境科学》征订启事 (4224) 《环境科学》征稿简则 (4318) 信息 (4080, 4173, 4290, 4301)	

重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力

任坤^{1,2}, 梁作兵², 于正良², 张宇², 王蓉², 袁道先^{1,2}

(1. 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; 2. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715)

摘要: 2013年12月(冬季)和2014年6月(夏季)分别采集重庆南山老龙洞地下河上覆水、孔隙水和表层沉积物样品。分析重金属 Mn、Pb、Cu、As 在上覆水-孔隙水-表层沉积物中的分布及迁移特征, 研究地下河对重金属的自净能力, 以期对岩溶区城镇的发展和地下水的合理开发与保护提供科学依据。地下河上覆水和孔隙水中 Mn、Pb、Cu、As 检出率为 100%, 其质量浓度大小为 Mn > Pb > Cu > As, 夏季 > 冬季, 孔隙水 > 上覆水; 地下河上覆水因 Mn、Pb 含量超标已不可作为饮用水源, 夏季重金属在孔隙水和上覆水之间的浓度差大于冬季, 更容易扩散到上覆水中影响上覆水水质; 地下河表层沉积物存在重金属富集现象, 4 种重金属总量自采样点 UGR6 到采样点 UGR5 呈减少趋势, 由采样点 UGR5 至采样点 UGR0 段逐渐增加; 表层沉积物中 Mn 具有极强的不稳定性和迁移性, 容易污染上覆水, 扩大污染区域; 地下河对 Mn 具有很强的自净能力, 其中表层沉积物对 Mn 的自净能力要大于岩溶管道壁。

关键词: 重金属; 分布; 迁移; 自净能力; 地下河系统; 南山

中图分类号: X142; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4095-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.11.020

Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing

REN Kun^{1,2}, LIANG Zuo-bing², YU Zheng-liang², ZHANG Yu², WANG Rong², YUAN Dao-xian^{1,2}

(1. Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources & Guangxi, International Research Center on Karst, United National Educational, Scientific and Cultural Organization, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: For figuring out the distribution and transportation characteristics of heavy metals Mn, Pb, Cu and As among overlying water-pore water-surface sediments so as to offer a scientific basis for the development of urban construction and protection of karst groundwater, overlying water, pore water and surface sediment samples were collected in December 2013 (winter) and June 2014 (summer) respectively. Results show that the detection rates of Mn, Pb, Cu and As are 100% both in overlying water and pore water with the concentration Mn > Pb > Cu > As, summer > winter, pore water > overlying water, respectively, and the groundwater could not be a source of drinking water because of the excessive content of Mn and Pb. In addition, the concentration of heavy metals Mn, Pb, Cu and As in pore water are higher than that in overlying water, indicating that heavy metals could diffuse into overlying water from pore water because of concentration gradient, especially in summertime. Moreover, study also finds that heavy metals are accumulated in surface sediments, the total content of four heavy metals has a decreasing trend between UGR6 (sampling site 7) and UGR5 (sampling site 6), but has an increasing trend from UGR5 (sampling site 6) to UGR0 (sampling site 1). Mn, in surface sediments, has strong instability and mobility, which can not only cause the pollution of overlying water but also enlarge contaminated area. In a word, Laolongdong subterranean river has strong capacity of self-purification, especially the surface sediments.

Key words: heavy metals; distribution; transportation; capacity of self-purification; subterranean river system; Nanshan

岩溶地下河系统作为岩溶地区水资源赋存和运动的重要场所, 是当地水资源开发利用的主要对象, 全世界有 20% ~ 25% 的人口把岩溶地下水作为饮用水源^[1], 在干旱季节岩溶地下水常成为我国西南岩溶区唯一饮用水源。然而, 岩溶区土层普遍较薄, 且存在地表地下双层结构^[2~4], 重金属等污染物可通过薄的土壤层和落水洞、天窗及岩溶裂隙等进入

地下含水层, 加之岩溶含水系统自净能力较差, 使得

收稿日期: 2015-03-17; 修订日期: 2015-06-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2015D003); 重庆市基础与前沿研究计划院士专项项目(cstc2013jcyjys20001); 国家自然科学基金项目(41103068); 乌蒙山重点地区水文地质环境地质调查项目(12120113052500); 西南典型岩溶流域水文地质环境地质调查项目(1212011220950)

作者简介: 任坤(1988~), 男, 硕士, 主要研究方向为岩溶环境学与水文地质, E-mail: rkhlhkk@163.com

岩溶地下水极易受到污染^[5]. 研究表明在没有人干扰的情况下,由于岩溶地下河的自净作用,上覆水重金属质量浓度自污染源向下游呈减少的趋势^[6,7]. 然而,表层沉积物中的重金属可以通过二次悬浮^[8,9]或因浓度差的存在经孔隙水扩散进入上覆水^[10~12],污染上覆水水质. 当人类活动输入的重金属含量超过地下河自净能力时,地下河水也会遭受污染^[13,14]. 因此,查明重金属在地下河上覆水-孔隙水-表层沉积物中的分布、迁移特征及地下河的自净能力显得尤为重要. 本文以重庆南山老龙洞地下河系统为例,研究 Mn、Pb、Cu 和 As 等重金属的分布、迁移特征及自净能力,以期对岩溶区城镇的建设和地下水资源的合理开发与保护提供科学依据.

1 区域概况

南山老龙洞地下河流域位于重庆市南岸区,29°28′30″N~29°33′25″N,106°34′56″E~106°36′58″E,属亚热带湿润性季风气候,降雨集中在4~9月,多年平均降雨量1180 mm. 植被为亚热带常绿阔叶林,土壤为黄壤和石灰土. 研究区属于裸露型岩溶环境,区内有岩溶洼地、落水洞、岩溶天窗等岩溶地貌类型发育. 由于碳酸盐岩的条带状展布和差异溶蚀,该区构

成一个典型的地下水系统,形成了典型的岩溶槽谷型地下河. 地下河总长约6.0 km,由地下河出口可进入距离约1.3 km,沿地下河流向,落水洞与天窗呈串珠状分布. 老龙洞地下河流域约5万人,人口密度3751人·km⁻²,流域内分布有黄桷垭街区、重庆邮电大学、老厂社区、重庆第二师范学院等人口聚集区,另外还有石材厂、机械厂、电焊厂及塑胶厂等. 当地居民、工厂常利用岩溶洼地和岩溶天窗堆放垃圾,且生活污水、工业废水直接通过落水洞排入地下河,使老龙洞地下河成为天然的排污管道.

2 研究方法

2.1 采样与测试

沿地下河流向共布置了7个采样点(图1),由于上游只有仙女洞天窗出露,在天窗底部布置了UGR6一个采样点,根据地下河的可进入程度,中下游共布置UGR5、UGR4、UGR3、UGR2、UGR1和UGR0这6个采样点,每个采样点同时采集上覆水、孔隙水和表层沉积物样品,采样时间为2013年12月和2014年6月,每次共采集7组样品. 用于吸附实验的表层沉积物由7个采样点混合而成,灰岩取自地下河管道壁.

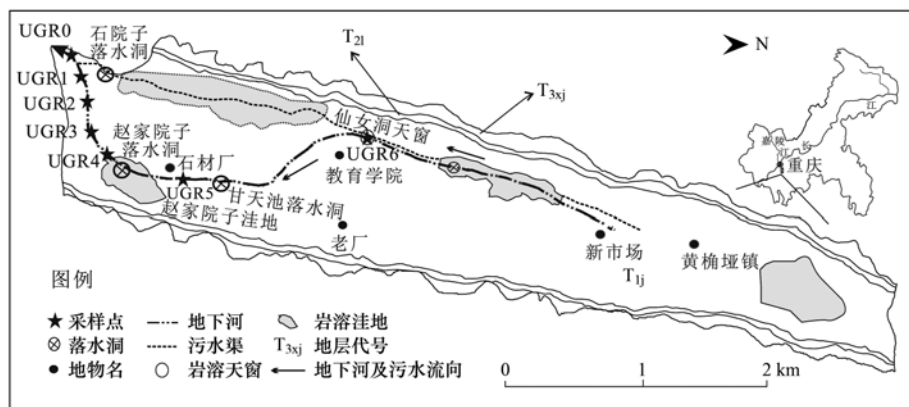


图1 研究区及采样点分布示意

Fig. 1 Map of study area and sampling sites

样品采集: ①上覆水: 取表层沉积物-上覆水界面之上2~5 cm处水样,采样瓶用0.45 μm滤膜过滤的欲采集的水样涮洗3~4次,然后正式采样; ②孔隙水: 用自制的底泥采样器采集表层0~5 cm的沉积物,每个采样点采集3个平行样,现场混均匀后装入聚乙烯塑料袋,8000 r·min⁻¹的转速离心10 min,过滤取上清液; ③表层沉积物: 离心后的表层沉积物室内自然风干,玛瑙碾磨,过60目和100目尼龙筛,充分混匀后放在干燥器中. 采集水样用的

聚乙烯塑料瓶事先经酸浸泡24 h以上,超纯水清洗,烘干. 样品加1:1优级纯HNO₃至pH<2,4℃条件下冷藏待测.

样品测试: ①用WTW3430现场测定地下河水的pH、EC(electrical conductivity)、DO(dissolved oxygen)、水温,检测精度分别为0.001、1 μS·cm⁻¹、0.01 mg·L⁻¹和0.1℃; ②重金属分析: 取0.30 g过100目筛的沉积物样,用HNO₃-HF-HClO₃三酸消解,每批样做2个空白样,用水系沉积

物标准参考样(GSD-9)对消解过程进行质量控制, Mn、Pb、Cu、As 的回收率分别为 102.36%、97.12%、88.97% 和 97.58%; ③重金属弱酸溶解态^[15]:称 1.00 g 过 100 目筛的样品于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 20 mL 的 0.11 mol·L⁻¹ 的 HOAc, 室温下振荡 16 h,离心 15 min,过滤; ④沉积物总有机碳(total organic carbon, TOC)测试:重铬酸钾容量法; ⑤沉积物 pH 测试:玻璃电极法(水土比 2.5:1); ⑥粒度分析:Masterisizer2000(英国 Malvern 公司)粒度分析仪测定; ⑦比表面积:氮气吸附法. Mn 由 ICP-OES 测试, Cu、Pb 和 As 用 ICP-MS 测试, 测定工作在西南大学地球化学与同位素实验室完成.

2.2 实验方法

准确称取一定量的氯化锰固体(MnCl₂·4H₂O), 超纯水定容至 1 L, 得到 Mn 的标准储备液为 1 000.0 mg·L⁻¹. 不同初始浓度的 Mn 溶液以 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaNO₃ 为支持电解质, 用标准储备液配制. 实验所需 pH 用 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 0.01 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 缓冲液调节. 吸附剂共 1.00 g(1 mm), 其比例分为 3 种: 沉积物 1.00 g, 灰岩 0.00 g(1:0); 沉积物 0.75 g, 灰岩 0.25 g(3:1); 沉积物 0.50 g, 灰岩 0.50 g(1:1). 将吸附剂置于 50 mL 聚乙烯离心管内, 加入 20 mL 一定浓度的 Mn 溶液, 以 200 r·min⁻¹ 的速度在 (25 ± 0.5) °C 条件下振荡 180 min (通过吸附动力学实验求得 Mn 的吸附达到平衡为 180 min), 离心, 过滤, 4 °C 条件下冷藏待测. 每个样品做 3 个平行样, 并做 3 个空白样.

2.3 数据分析

实验达到吸附平衡后, 吸附量(c_s^s)可以表示为:

$$c_s^s = \frac{V_o \cdot (c_o - c_e^s)}{M_s} \quad (1)$$

Langmuir 等温式可以为评价沉积物对某种污染物物质吸附容量提供可靠数据^[16], 其表达式为:

$$c_s^s = \frac{X_m \cdot c_e^s}{C_e^s + K_d} \quad (2)$$

Freundlich 等温式也广泛地运用于沉积物对各种污染物质的吸附, 其表达式为:

$$c_s^s = K \cdot c_e^{1/n} \quad (3)$$

式中, c_o 和 c_e^s 分别为初始和吸附平衡后溶液中 Mn 的质量浓度(mg·L⁻¹); M_s 为吸附剂的质量(g); V_o 为溶液体积(L); X_m 为最大吸附量(mg·kg⁻¹); K_d 为与重金属离子亲和力有关的常数, K_d 值愈大亲和力愈强; K 为与吸附容量有关的参数; n 为与吸附

强度有关的常数, n 值愈小吸附强度愈大.

3 结果与分析

3.1 上覆水和表层沉积物基本理化性质

老龙洞地下河上覆水基本特征见表 1, 冬季上覆水 pH 在 7.04 ~ 7.60 之间, 平均值为 7.19, 夏季 pH 在 6.70 ~ 7.27 之间, 平均值为 7.15, 说明地下水略偏碱性. 地下河处于一个比较封闭的环境, 洞内温度常稳定在 18 °C 左右, 因此地下河水温冬夏两季相差不大. 冬季 DO、EC 分别在 0.86 ~ 4.25 mg·L⁻¹ 和 857 ~ 1 064 μS·cm⁻¹ 之间, 夏季在 1.21 ~ 4.38 mg·L⁻¹ 和 925 ~ 947 μS·cm⁻¹ 之间, 其各自的平均值在夏季要大于冬季. 研究区降雨主要集中在夏季, 雨水 DO(9.00 ~ 11.00 mg·L⁻¹) 较高, 雨水的注入能够促进地下水体的更新和增加地下水含氧量, 使其 DO 在夏季大于冬季. 冬夏两季, UGR0 ~ UGR4 段, 上覆水 DO 呈下降的趋势, 这可能是随着距洞口距离的增加, 洞内大气与外界大气交换逐渐减弱, “掺气作用”进入地下河水中的空气含氧量较小造成的^[17]; 另外, 随着距洞口距离的加深, 地下水深度增加, 这也是造成上覆水 DO 由 UGR0 ~ UGR4 段减少的原因之一^[18]. 两个季节, DO 值在 UGR6 最高, 与此处地下水由仙女洞天窗直接出露地表密不可分.

由表 1 可知, 老龙洞地下河表层沉积物的 pH 在 7.00 ~ 8.32 之间, 平均值为 7.75, 为偏碱性土壤. 地下河水动力条件比较稳定, 表层沉积物分选性好, 各个采样点粉砂含量都高于 75%, 属粉砂质沉积物. 地下河表层沉积物有机质含量在 0.62% ~ 5.46% 之间, 平均值为 2.13%. 其中, UGR0 和 UGR4 有机质含量较高. UGR0 为地下河出口, 当地菜农常常在此清洗蔬菜, 弃去的菜叶和根茎留在地下河中, 增加了沉积物中有机质含量; UGR4 为一个常年不断的滴水点, 其上面工业废水和生活污水下渗进入地下河也会使沉积物中有机质含量偏高.

3.2 重金属在上覆水-孔隙水-表层沉积物之间分布特征

3.2.1 上覆水

由表 2 可知, 在老龙洞地下河 7 个采样点, 上覆水中 Mn、Pb、Cu 和 As 在冬夏两季都有检出, 检出率是 100%. 冬季, 地下河上覆水 Mn、Pb、Cu 和 As 质量浓度分别在 0.133 ~ 0.163 mg·L⁻¹、1.33 ~ 6.65 μg·L⁻¹、2.45 ~ 4.75 μg·L⁻¹ 和 2.07 ~ 3.53 μg·L⁻¹ 之间, 4 种重金属质量浓度平均值分别为

表 1 上覆水和表层沉积物基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physico-chemical properties of overlying water and surface sediments

采样点	上覆水								表层沉积物					水深	
	pH		温度/℃		EC/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$		DO/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		pH	砂 /%	粉砂 /%	黏土 /%	TOC /%	冬季 /cm	夏季 /cm
	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季							
UGR0	7.18	6.70	18.8	19.1	887	936	2.60	2.69	7.43	2.13	83.84	14.03	5.46	37	50
UGR1	7.60	7.21	18.9	19.9	857	935	2.30	2.63	8.01	0	76.15	23.85	1.14	45	63
UGR2	7.10	7.27	18.9	19.7	859	927	2.00	2.57	7.99	0.24	87.23	12.53	1.87	75	85
UGR3	7.08	7.26	19.0	19.8	858	925	1.56	2.49	7.85	0	86.17	11.15	0.62	76	89
UGR4	7.04	7.23	18.9	19.7	860	946	0.86	1.21	7.00	0	88.37	11.63	2.59	75	87
UGR5	7.19	7.23	19.0	19.7	859	947	2.49	2.29	7.65	1.13	86.41	13.59	1.60	70	85
UGR6	7.13	7.18	18.0	19.6	1064	—	4.25	4.38	8.32	2.68	85.25	13.62	1.60	30	≥120
平均值	7.19	7.15	18.8	19.7	892	936	2.29	2.61	7.75	0.88	84.78	14.34	2.13	58	77
标准偏差	0.19	0.20	0.35	0.26	76.59	9.21	1.05	0.93	0.43	1.13	4.06	4.33	1.59	20.16	16.10

1) “—”表示未测试

0.142 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、3.75 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、3.06 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.83 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均质量浓度大小顺序依次是 $\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$; 夏季, 地下河上覆水 Mn 、 Pb 、 Cu 和 As 质量浓度分别在 0.103 ~ 0.279 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、5.32 ~ 11.34 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、4.32 ~ 6.33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.01 ~ 4.47 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 4 种重金属质量浓度平均值分别为 0.232 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、8.47 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、5.58 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 3.59 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均质量浓度大小顺序依次是 $\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$, 与冬季相同. 从 Mn 、 Pb 、 Cu 和 As 平均质量浓度来看, 上覆水 4 种重金属夏季 $>$ 冬季. 夏季, 携带重金属的城市地表径流、流失的水土等通过岩溶天窗、落水洞、竖井进入地下河^[19,20], 使得地下河上覆水重金属含量较高, 这也是地下河上覆水中 EC 夏季大于冬季的原因之一. 在两个季节中, Cu 和 As 的质量浓度皆小于生活饮用水限值(表 2), 但各个采样点 Mn 都超过了饮用水限值, 夏季部分采样点 Pb 的质量浓度超过了饮用水限值. 因此, 老龙洞地下河水因为 Mn 和 Pb 的超标, 尤其是 Mn , 已不可作为饮用水源.

3.2.2 孔隙水

由表 2 可知, 在老龙洞地下河 7 个采样点, 孔隙水中 Mn 、 Pb 、 Cu 和 As 在两个季节都有检出, 检出率是 100%. 冬季, 孔隙水中 Mn 、 Pb 、 Cu 和 As 质量浓度分别在 0.835 ~ 2.778 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、128.37 ~ 325.66 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、98.37 ~ 423.62 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 108.39 ~ 263.13 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 4 种重金属质量浓度平均值分别为 1.922 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、215.94 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、175.18 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 166.32 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均质量浓度大小顺序依次是 $\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$; 夏季, 孔隙水中 Mn 、 Pb 、 Cu 和 As 质量浓度分别在 1.036 ~ 3.679 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、176.33 ~ 425.31 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、154.37 ~ 525.93 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

和 138.37 ~ 317.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 4 种重金属质量浓度平均值分别为 2.745 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、288.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、267.78 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 207.71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均质量浓度大小顺序依次是 $\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$. 冬夏两季, 上覆水和孔隙水重金属平均质量浓度大小顺序相同. 南山老龙洞地下河重金属主要来自城市地表径流和流失的水土^[21], 而该区降雨主要集中在每年的 4 ~ 9 月, 因此地下河夏季孔隙水中的重金属质量浓度要高于冬季(表 2). 孔隙水与对应的上覆水中 4 种重金属浓度差明显大于冬季, 说明地下河孔隙水中重金属夏季更易因浓度差的存在污染上覆水^[10], 这也是地下河夏季上覆水重金属质量浓度高于冬季的原因.

3.2.3 表层沉积物

本研究选取 2013 年 12 月的样品对地下河表层沉积物 Mn 、 Pb 、 Cu 和 As 含量进行分析, 不做季节变化讨论. 由表 2 可知, Mn 、 Cu 和 As 含量在每个采样点都超过了重庆市土壤环境背景值, 超标率为 100%, Pb 有 5 个采样点超过背景值, 超标率为 71.43%, 说明老龙洞地下河表层沉积物存在重金属富集现象. Cu 的变异系数最大, 达 0.79, 属强变异性, 表明地下河表层沉积物各样点 Cu 的含量变化十分大; Pb 的变异系数最小, 为 0.14, 各采样点含量变化不大; Mn 、 As 变异系数居中.

3.3 表层沉积物重金属总量及稳定度

3.3.1 重金属总量空间分布

研究区 4 种重金属的总量沿地下河流向呈增加的趋势(图 2, UGR6 除外), 说明地下河在流动的过程中含有重金属污染物质的输入. UGR6 位于老龙洞上游的仙女洞天窗底部, 仙女洞天窗是当地生活垃圾和建筑垃圾的倾倒点, 垃圾中重金属元素通过雨水淋滤等途径进入地下河, 使得 UGR6 处沉积物

表 2 老龙洞地下河上覆水-孔隙水-表层沉积物重金属分布¹⁾

Table 2 Concentrations of heavy metals in overlying water-pore water-surface sediments of Laolongdong subterranean river

采样点	上覆水								孔隙水			
	Mn/mg·L ⁻¹		Pb/μg·L ⁻¹		Cu/μg·L ⁻¹		As/μg·L ⁻¹		Mn/mg·L ⁻¹		Pb/μg·L ⁻¹	
	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季
UGR0	0.134	0.241	2.87	5.32	3.40	6.32	2.76	3.99	1.68	2.32	178.33	353.21
UGR1	0.138	0.237	3.68	7.33	4.75	5.64	2.64	3.97	2.49	3.21	152.36	176.33
UGR2	0.133	0.243	1.33	7.33	2.45	5.32	2.88	4.08	2.04	3.22	128.37	198.37
UGR3	0.135	0.249	2.01	8.33	2.56	5.93	2.07	4.65	2.78	3.43	142.36	253.65
UGR4	0.138	0.272	6.65	11.34	2.95	5.84	3.53	3.25	2.78	3.68	325.66	425.31
UGR5	0.15	0.279	5.37	9.33	2.69	5.73	3.47	2.01	0.86	2.32	286.13	326.33
UGR6	0.163	0.103	4.33	10.33	2.65	4.32	2.47	3.21	0.84	1.04	298.36	—
极小值	0.133	0.103	1.33	5.32	2.45	4.32	2.07	2.01	0.84	1.04	128.37	176.33
极大值	0.163	0.279	6.65	11.34	4.75	6.32	3.53	4.65	2.78	3.68	325.66	425.31
平均值	0.142	0.232	3.75	8.47	3.06	5.58	2.83	3.59	1.92	2.75	215.94	288.87
标准差	0.01	0.06	1.87	2.04	0.81	0.63	0.52	0.86	0.83	0.92	83.96	96.18
变异系数	0.08	0.25	0.50	0.24	0.26	0.11	0.19	0.24	0.43	0.33	0.39	0.33
生活饮用水标准 ^[22]	0.1		10		1 000		10					

采样点	孔隙水				表层沉积物(干重)/mg·kg ⁻¹			
	Cu/μg·L ⁻¹		As/μg·L ⁻¹		Mn	Pb	Cu	As
	冬季	夏季	冬季	夏季				
UGR0	149.37	335.70	108.39	206.32	846.02	124.47	113.15	15.16
UGR1	111.71	154.37	119.36	138.37	998.49	26.54	27.53	9.98
UGR2	128.12	179.36	136.33	142.37	981.67	21.66	25.70	10.23
UGR3	151.36	188.36	154.32	157.36	784.27	20.91	30.57	10.25
UGR4	163.70	291.36	196.35	253.69	587.41	30.33	41.75	12.16
UGR5	98.37	199.36	186.35	238.63	507.50	25.75	49.59	8.25
UGR6	423.62	525.93	263.13	317.26	981.83	26.17	54.67	13.21
极小值	98.37	154.37	108.39	138.37	507.50	20.91	25.70	8.25
极大值	423.62	525.93	263.13	317.26	998.49	124.47	113.15	15.16
平均值	175.18	267.78	166.32	207.71	806.86	25.23	38.30	10.68
标准差	111.98	131.33	53.67	66.69	198.95	37.64	30.40	2.33
变异系数	0.64	0.49	0.32	0.32	0.25	0.14	0.79	0.22
重庆市土壤环境背景值 ^[23]					454.40	22.20	21.96	6.76

1) “—”表示未测试,变异系数为无量纲,表层沉积物重金属含量平均值不包含采样点 UGR0

4 种重金属总量较高。UGR6 ~ UGR5 段老龙洞地下河处于伏流段,沉积物中 4 种重金属总量明显减少,Mn 由 981.83 mg·kg⁻¹减少至 507.50 mg·kg⁻¹,减少了 48.31%; As 由 13.21 mg·kg⁻¹减少至 8.25 mg·kg⁻¹,减少了 37.55%; Pb、Cu 含量也在减少,分别减少了 20.10% 和 9.29%,减少幅度小于 Mn、As。岩溶地下河对重金属污染物具有一定自净能力,地下河表层沉积物及岩溶管道壁对重金属的吸附、吸着重金属的悬浮颗粒物随搬运距离沉降等^[24],是 Mn、Pb、Cu 和 As 由 UGR6 ~ UGR5 段含量减少的主要原因。由 UGR5 ~ UGR0 段,老龙洞地下河表层沉积物 4 种重金属总量呈增加趋势。当地居民在岩溶洼地、岩溶天窗堆放垃圾,利用落水洞直接排放生活污水、工业废水的现象普遍存在,地下河在流动过程中不断有含重金属的污染物质输入,使老龙洞地下河水体自净能力逐渐减弱,表层沉

积物中重金属总量沿地下河流向逐渐增加。

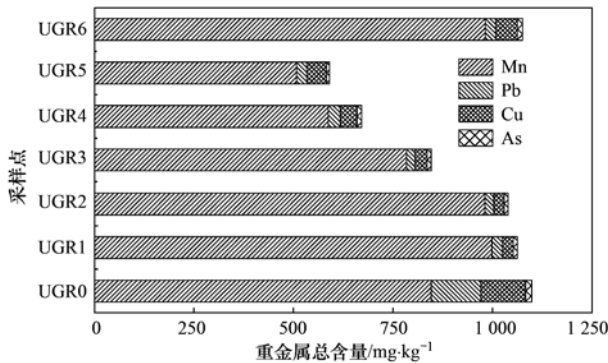


图 2 表层沉积物重金属总量空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of total heavy metals in surface sediments

3.3.2 沉积物重金属稳定度特征

重金属稳定度(stability assessment code, SAC)分析引用文献[25]中的标准,计算公式为:

$$SAC = (c_e/c_l) \times 100\% \tag{4}$$

式中,SAC 为稳定度; c_e 为重金属弱酸溶解态含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_l 为重金属总量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). 当 $SAC \leq 1\%$ 时,为“极稳定”;当 $1\% < SAC \leq 10\%$ 时,为“稳定”;当 $10\% < SAC \leq 30\%$ 时,为“中等稳定”;当 $30\% < SAC \leq 50\%$ 时,为“不稳定”;当 $50\% < SAC \leq 75\%$ 时,为“极不稳定”.

重金属弱酸溶解态易在酸性条件下发生迁移,是产生环境效应的重要因子,其含量与重金属总量之比代表不同土壤系统中重金属的稳定程度,可以预测土壤系统中多种有害重金属的相对迁移性^[26]. 7 个采样点 Mn、Pb、Cu、As 的 SAC 均值分别为 41.93%、1.88%、2.71% 和 8.45%,Pb 的稳定性最强,Mn 最弱,稳定程度为: $Pb > Cu > As > Mn$. 由图 3 可知,7 个采样点,Pb 在 UGR0 处于极稳定状态,其它采样点处于稳定状态. Cu 在 UGR6 处于极稳定状态,其它 6 个采样点处于稳定状态. As 在 UGR3 和 UGR5 处于中等稳定状态,其它 5 个采样点处于稳定状态. 相对于 Pb、Cu 和 As,Mn 的稳定性最差,只有 1 个采样点处于中等稳定状态,5 个处于不稳定状态,1 个处于极不稳定状态,所有采样点中不稳定率达 85.71%,说明老龙洞地下河表层沉积物 Mn 具有极强的不稳定性和迁移性,容易污染

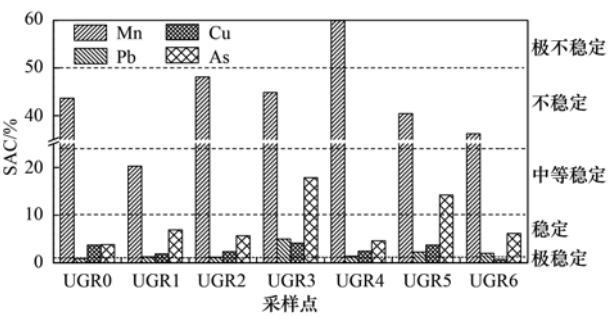


图 3 各采样点表层沉积物重金属稳定度分析
Fig. 3 Assessment of stability for heavy metals
in surface sediments at sampling sites

上覆水,扩大污染区域.

3.4 老龙洞地下河自净能力

与 Pb、Cu 和 As 相比,地下河上覆水中 Mn 污染最严重;地下河表层沉积物 Mn 的稳定性最弱,容易污染上覆水,扩大污染区域. 地下河的自净机制主要包括稀释、吸附、沉积和挥发等物理过程及其它化学过程,而未被输出地表的污染物质随着距离的运输最终归宿是沉积物或岩溶管道壁. 因此选取 Mn 为代表元素,来研究地下河表层沉积物及岩溶管道壁对其自净能力. 表层沉积物的比表面积为 $11.61\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,岩溶管道壁灰岩为 $0.49\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 吸附剂基本特征见表 3.

表 3 吸附剂基本特征¹⁾

Table 3 Characterization of adsorbents

吸附剂	pH	EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	溶液中的离子含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$								
			Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	HCO_3^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Cl^{-}
灰岩	9.2	88.6	263.8	3.26	3.42	3.41	1.2	2.13	12.58	1.26	6.67
沉积物	7.5	1 198	182.6	7.22	6.02	9.63	4.0	5.36	301.34	0.32	45.66

1) 水土比 5:1, 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 60 min,离心,过滤

3.4.1 不同土岩比例条件下锰的吸附影响

吸附剂 1:0、3:1 和 1:1 中 Mn 的吸附量和对应的溶液初始浓度之间的 Pearson 相关系数分别为 0.963 ($P < 0.001$)、0.974 ($P < 0.001$) 和 0.998 ($P < 0.001$),呈极显著性正相关关系. 由图 4 可知,当溶液初始浓度小于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土岩比例变化对 Mn 的吸附量影响较弱;紧接着,随着初始浓度增大,吸附量大小变为 $1:0 > 3:1 > 1:1$. 沉积物比表面积的大小,直接影响其吸附力^[16]. 当溶液初始浓度小于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,表层沉积物对 Mn 的吸附起主导作用,不同的土岩比例均可提供一定量的吸附点位或比表面,在此范围内随着初始浓度的增加,吸附百分比由最初的 100% ($0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时)下降至 82.23% ($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时),吸附

量由 $0.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升至 $815.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,但 3 种土岩比例的吸附剂对 Mn 的吸附量相差不大. 当溶液初始浓度大于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附剂质量及土岩比例一定时,随着初始浓度的上升,吸附剂 1:0 仍然能够为溶液中的 Mn 离子提供一定的吸附点位或比表面;但灰岩的比表面积远小于表层沉积物,随着灰岩比例的增加,吸附剂 3:1、1:1 能够提供的吸附点位或比表面相对不足^[27],因此这个阶段灰岩的比例越大,吸附量越小. 另外,表层沉积物有机质含量达 2.19%,灰岩中只有 0.12%,有机质的相对减少可能会导致能够与重金属发生络合作用的羟基、羧基和羰基等特殊官能团不足^[28],也会导致灰岩比例大的吸附剂对 Mn 的吸附量减少.

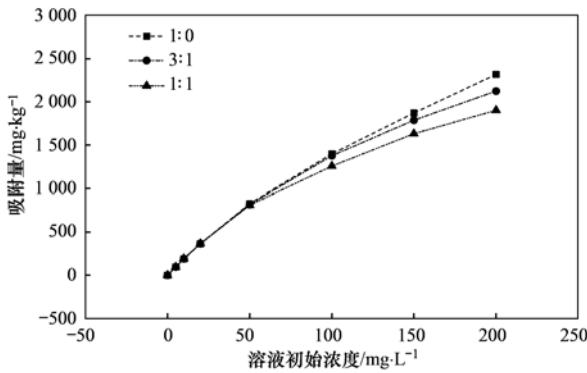


图 4 不同土岩比例条件下 Mn 在沉积物上的等温吸附曲线

Fig. 4 Adsorption isotherms curves of Mn under different proportions of soil and rock

3.4.2 吸附等温线的拟合

为了从具体参数上描述沉积物和灰岩对 Mn 的吸附能力,对 Mn 的吸附等温线进行 Langmuir 和

Freundlich 方程拟合,拟合效果均较好(表 4)。由 Langmuir 方程中 X_m 可知 3 种吸附剂对 Mn 的最大吸附量为 1:0 ($2\,779.23\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 3:1 ($2\,400.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 1:1 ($2\,024.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),由 K_d 值可以看出吸附剂与 Mn 的亲合力大小顺序为 1:0 > 3:1 > 1:1;从 Freundlich 方程拟合结果可以看出,随着吸附剂中灰岩的比例增加,土壤的 K 值逐渐减少,说明表层沉积物大的吸附剂对 Mn 的吸附量更大,这与 Langmuir 方程拟合得出的结果相一致。由 n 值知随着灰岩比例增加,吸附剂对 Mn 的吸附强度却在增大,这说明吸附剂的吸附强度与最大吸附量没有必然的联系^[29]。总体来看,老龙洞地下河对 Mn 具有很强的自净能力,其中表层沉积物比岩溶管道壁对 Mn 有更大的自净作用。然而,当输入地下河的污染物质超过表层沉积物和岩溶管道壁的自净能力时,地下河水质也会受到污染,应引起足够重视。

表 4 吸附等温线拟合参数

Table 4 Fitting parameters of adsorption isotherms in adsorbents

重金属	吸附剂	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		$X_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	K_d	R^2	K	n	R^2
Mn	1:0	$2\,779.23 \pm 302.71$	23.21 ± 7.43	0.975	389.68 ± 13.73	0.48 ± 0.01	0.999
	3:1	$2\,400.01 \pm 213.22$	18.12 ± 5.45	0.975	325.60 ± 11.44	0.42 ± 0.01	0.999
	1:1	$2\,024.35 \pm 188.54$	14.83 ± 5.37	0.963	323.60 ± 14.03	0.38 ± 0.01	0.999

4 结论

(1)老龙洞地下河上覆水中重金属 Mn、Pb、Cu、As 检出率为 100%,其质量浓度大小为 Mn > Pb > Cu > As,各自的浓度夏季 > 冬季,其中因 Mn、Pb 超标已不可作为饮用水源;孔隙水中重金属质量浓度大小为 Mn > Pb > Cu > As,夏季 > 冬季;重金属质量浓度在冬夏两季孔隙水中都高于上覆水,夏季浓度差更大,说明夏季地下河孔隙水中重金属更容易扩散到上覆水,影响地下河水质;表层沉积物中存在 Mn、Pb、Cu、As 富集现象。

(2)由于地下河自净作用,表层沉积物中 4 种重金属总量自采样点 UGR6 到采样点 UGR5 呈减少趋势;流经采样点 UGR5 至采样点 UGR0 途中有工厂废水、生活污水、垃圾等含有重金属的污染物质进入地下河,使表层沉积物 4 种重金属总量自采样点 UGR5 到采样点 UGR0 逐渐增加;表层沉积物中 Mn 具有极强的不稳定性 and 迁移性,容易污染上覆水,扩大污染区域。

(3)吸附剂 1:0、3:1、1:1 对 Mn 的最大吸附量分别为 $2\,779.23$ 、 $2\,400.01$ 和 $2\,024.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,吸

附能力很强,说明地下河对 Mn 具有很强的自净能力;随着灰岩比例的增加,吸附剂最大吸附量及对 Mn 的亲合力都在降低,说明表层沉积物对 Mn 的自净能力要大于岩溶管道壁。

参考文献:

[1] Ford D, Williams P. Karst hydrogeology and geomorphology [M]. New York: John Wiley & Sons, 2007.

[2] 杨明德. 论喀斯特环境的脆弱性[J]. 云南地理环境研究, 1990, 2(1): 21-29.

[3] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1988. 23-126.

[4] 任坤, 师阳, 李晓春, 等. 典型岩溶槽谷区地下水化学特征及地球化学敏感性分析[J]. 中国岩溶, 2014, 33(1): 15-21.

[5] Ravbar N, Goldscheider N. Comparative application of four methods of groundwater vulnerability mapping in a Slovene karst catchment[J]. Hydrogeology Journal, 2009, 17(3): 725-733.

[6] Vukosav P, Mlakar M, Cukrov N, et al. Heavy metal contents in water, sediment and fish in a karst aquatic ecosystem of the Plitvice Lakes National Park (Croatia) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(5): 3826-3839.

[7] Dautović J, Fiket Ž, Barešić J, et al. Sources, distribution and behavior of major and trace elements in a complex karst lake system[J]. Aquatic Geochemistry, 2014, 20(1): 19-38.

[8] 郭芳, 王文科, 姜光辉, 等. 岩溶地下河污染物运移特征及

- 自净能力——以广西里湖地下河为例[J]. 水科学进展, 2014, **25**(3): 414-419.
- [9] 杨平恒, 袁道先, 叶许春, 等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. 科学通报, 2013, **58**(18): 1755-1763.
- [10] 马英军, 万国江. 湖泊沉积物-水界面微量重金属扩散作用及其水质影响研究[J]. 环境科学, 1999, **20**(2): 7-11.
- [11] 苏春利, 王焰新. 墨水湖上覆水与沉积物间隙水中重金属的分布特征[J]. 长江流域资源与环境, 2008, **17**(2): 285-290.
- [12] 利锋, 温琰茂, 朱娉婷. 城市污染河道沉积物 AVS 与重金属生物毒性研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 1800-1815.
- [13] 胡英, 祁士华, 张俊鹏, 等. 我国桂林毛村地下河重金属健康风险评价[J]. 环境化学, 2010, **29**(3): 392-396.
- [14] 李杰, 王英辉, 刘枝刚, 等. 漓江桂林市区段沉积物重金属环境地球化学特征[J]. 地球与环境, 2011, **39**(4): 456-463.
- [15] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, **1**(1): 57-61.
- [16] 王焰新. 地下水污染与防治[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007. 52-63.
- [17] 尹则高, 赵强, 曹先伟. 水气混合洞塞泄流溶解氧输移扩散的数值计算[J]. 水科学进展, 2013, **24**(3): 410-417.
- [18] 张莹莹, 张经, 吴莹, 等. 长江口溶解氧的分布特征及影响因素研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1649-1654.
- [19] 陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 等. 降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 123-130.
- [20] 杨平恒, 旷颖伦, 袁文昊, 等. 降雨条件下典型岩溶流域地下水中的物质运移[J]. 环境科学, 2009, **30**(11): 3249-3255.
- [21] 任坤, 杨平恒, 江泽利, 等. 降雨期间岩溶城镇区地下水重金属变化特征及来源解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1270-1276.
- [22] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [23] 重庆市环境科研检测所, 西南农学院土化系, 西南师范学院环境科研组. 重庆地区土壤中 11 种元素背景值的调查研究[J]. 重庆环境科学, 1982, (4): 1-8.
- [24] 贾亚男, 袁道先. 土地利用变化对水城盆地岩溶水水质的影响[J]. 地理学报, 2003, **58**(6): 831-838.
- [25] Singh K P, Mohan D, Singh V K, *et al.* Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India[J]. Journal of Hydrology, 2005, **312**(1-4): 14-27.
- [26] 赵世民, 王道玮, 李晓铭, 等. 滇池及其河口沉积物中重金属污染评价[J]. 环境化学, 2014, **33**(2): 276-285.
- [27] 王涛, 刘廷凤, 何忠, 等. 砂壤中铜的吸附行为及其影响因素研究[J]. 土壤学报, 2007, **44**(1): 84-89.
- [28] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 中国南方两类典型土壤对五价铈的吸附行为研究[J]. 土壤学报, 2014, **51**(2): 279-285.
- [29] 刘佳. 重金属汞在中国两种典型土壤中的吸附解吸特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing	LIANG Lin-lin, Guenter Engling, DUAN Feng-kui, <i>et al.</i> (3935)
Comparing Cell Toxicity of <i>Schizosaccharomyces pombe</i> Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, <i>et al.</i> (3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the APEC ...	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, <i>et al.</i> (3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO ₂ and An Ambient SO ₂ Pollution Process in Beijing During 2000-2014	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer(SPAMS)	 ZHOU Jing-bo, REN Yi-bin, HONG Gang, <i>et al.</i> (3972)
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta	ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3981)
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	LIU Jian, WU Dui, FAN Shao-jia (3989)
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring	LI Zhi-lin, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuang-song (3999)
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin	PANG Yan, XIANG Song, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (4005)
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River	MA Ying-qun, ZHANG Lei, ZHAO Yan-min, <i>et al.</i> (4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Yong-sheng, LI Hai-ying, REN Jia-ying, <i>et al.</i> (4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China	 LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (4032)
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms	WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, <i>et al.</i> (4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County	 KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, ZHAO Huan, <i>et al.</i> (4051)
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City	CUI Ya-feng, HE Jiang-tao, SU Shi-hui, <i>et al.</i> (4060)
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay	HE Hui, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (4068)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River	LIANG Zuo-bing, SHEN Li-cheng, SUN Yu-chuan, <i>et al.</i> (4074)
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, XIAO Shi-zhen (4081)
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events	JIANG Ze-li, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing	 REN Kun, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (4095)
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	LIANG Li, WANG Yong-min, LI Xian-yuan, <i>et al.</i> (4103)
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combination Disturbance	WANG Ren, LI Da-peng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4112)
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System	WEI Hong, SHI Jing-zhuan, LI Jia-lin, <i>et al.</i> (4121)
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon	WANG Zhong-ming, HUANG Tian-yin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (4127)
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂	CHEN Dong-mei, YU Ze-bin, SUN Lei, <i>et al.</i> (4135)
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater	ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin (4141)
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (4148)
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC	DU An-jing, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4154)
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier	WANG Hui-fang, FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (4161)
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule	CUI Jian-hong, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4168)
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	ZHANG Shi-ying, WU Peng, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (4174)
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics	LENG Lu, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (4180)
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitritation-ANAMMOX Process	LI Xiang, CHENG Zong-heng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4189)
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	XU Xin, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (4202)
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community	XIE Hai-ying, WANG Xin, LI Mu-yuan, <i>et al.</i> (4208)
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application	BAI Li-ping, LUO Yun, LIU Li, <i>et al.</i> (4218)
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, <i>et al.</i> (4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, <i>et al.</i> (4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain	LI Zeng-quan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4241)
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, <i>et al.</i> (4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by <i>Sedum alfredii</i> Hance	YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, <i>et al.</i> (4268)
<i>In-situ</i> Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System	ZHU Wei, LIU Li, WU Yan-ming, <i>et al.</i> (4277)
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, <i>et al.</i> (4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, <i>et al.</i> (4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel Cells	MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a)pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4319)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 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. 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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行