

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第5期

Vol.37 No.5

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015年12月北京市空气重污染过程分析及污染源排放变化	薛亦峰,周震,聂滕,潘涛,齐璐,聂磊,王占山,李云婷,李雪峰,田贺忠(1593)
北京 APEC 期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源	周雪明,仝雪娇,项萍,谭吉华,段菁春,何晓明,贺克斌,马永亮(1602)
利用 SPAMS 分析北京市硫酸盐、硝酸盐和铵盐季节变化特征及潜在源区分布	刘浪,张文杰,杜世勇,侯鲁健,韩斌,杨文,陈敏东,白志鹏(1609)
兰州城区大气 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	王新,聂燕,陈红,王博,黄韬,夏敦胜(1619)
成都市西南郊区春季大气 PM _{2.5} 的污染水平及来源解析	林瑜,叶芝祥,杨怀金,张菊,殷蔚雯,李晚芬(1629)
中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征	刘伟明,马明,王定勇,孙涛,魏世强(1639)
固定源排放污染物健康风险评价方法的建立	陈强,吴焕波(1646)
北京市典型燃烧源颗粒物排放水平与特征测试	胡月琪,邬晓东,王琛,梁云平,马召辉(1653)
南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价	王呈,钱新,李慧明,孙一轩,王金花(1662)
CoCuMnO ₂ 光催化氧化多组分 VOCs 特性及其动力学	孟海龙,卜龙利,刘嘉栋,高波,冯奇奇,谭娜,谢帅(1670)
大辽河感潮河段及近岸河口氮、磷的分布及潜在性富营养化	张雷,曹伟,马迎群,韩超南,秦延文,赵艳民,刘志超,杨晨晨(1677)
典型温冰川区湖泊的稳定同位素空间分布特征	史晓宜,蒲焘,何元庆,陆浩,牛贺文,夏敦胜(1685)
利用δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ 和 δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ 示踪北京城区河流硝酸盐来源	赵庆良,马慧雅,任玉芬,王效科,彭剑锋,贺成武,武俊良,刘梦贞,闫苗苗(1692)
柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布特征及影响因素分析	王贺,谷洪彪,迟宝明,李海君,姜海宁(1699)
三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响	陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华(1707)
亚热带农区生态沟渠对农业径流中氮素迁移拦截效应研究	王迪,李红芳,刘锋,王毅,钟元春,何洋,肖润林,吴金水(1717)
平原河网典型污染物生物降解系数的研究	冯帅,李叙勇,邓建才(1724)
沉水植物对沉积物微生物群落结构影响:以洪泽湖湿地为例	张丁予,章婷曦,董丹萍,李德芳,王国祥(1734)
苏南水库硅藻群落结构特征及其控制因素	任杰,周涛,朱广伟,金颖薇,崔扬,许海,朱梦圆,夏明芳,陈伟民(1742)
河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价	王乃姗,张曼胤,崔丽娟,马牧源,颜亮,穆泳林,秦鹏(1754)
顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价	蔡怡敏,陈卫平,彭驰,王铁宇,肖荣波(1763)
台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险	陈香平,彭宝琦,吕素平,陈强,张勇,黄长江,董巧香(1771)
乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素	黄奇波,覃小群,刘朋雨,蓝芳宁,张连凯,苏春田(1779)
岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析:以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例	王巧莲,蒋勇军,陈宇(1788)
广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素	黄嘉仪,陈琳,陈琼,刘淑华,杨亮,童晓宁,贺海波,米小建,邓肖敏,彭小桃,李汉杰,杨琰,周厚云(1798)
基于 PCR-DGGE 和拟杆菌(<i>Bacteroides</i>) 16S rRNA 的岩溶地下水粪便污染源示踪研究:以重庆南山老龙洞地下河系统为例	张弘,蒋勇军,张远瞩,段逸凡,吕现福,贺秋芳(1805)
典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征	梁作兵,孙玉川,李建鸿,王尊波,谢正兰,张媚,廖昱,江泽利(1814)
钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成	刘阔,金浩,董为,季跃飞,陆隽鹤(1823)
天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究	丁春生,李乃军,张涛,章梦青(1831)
臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素	董秉直,张佳丽,何畅(1837)
污水管网典型混流制区域水量水质波动特征解析	程珣,张明凯,刘艳臣,施汉昌(1845)
HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学	郭俊元,王彬(1852)
放射性废水处理中吸附铀的优势藻种筛选	李鑫,胡洪营,余骏一,赵文玉(1858)
微米 Fe ₃ O ₄ 磁粉调理-压力电场污泥脱水工艺过程研究	钱旭,王毅力,赵丽(1864)
间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能	宋小燕,刘锐,税勇,川岸朋树,占新民,陈吕军(1873)
不同灌溉方式对华北平原冬小麦田土壤 CO ₂ 和 N ₂ O 排放通量的影响	郭树芳,齐玉春,尹飞虎,彭琴,董云社,贺云龙,闫钟清(1880)
卫河新乡市区段春季溶解 CH ₄ 与 N ₂ O 浓度特征	侯翠翠,张芳,李英臣,王奇博,刘赛(1891)
模拟氮沉降对内蒙古克什克腾草原 N ₂ O 排放的影响	杨涵越,张婷,黄永梅,段雷(1900)
土壤呼吸与土壤有机碳对不同秸秆还田的响应及其机制	曹湛波,王磊,李凡,付小花,乐毅全,吴纪华,陆兵,徐殿胜(1908)
黑土丘陵区小流域土壤有机质空间变异及分布格局	高凤杰,马泉来,韩文文,单培明,周军,张少良,张志民,王宏燕(1915)
耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响	史琼彬,赵秀兰,常同举,卢吉文(1923)
北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险	赵倩,马琳,刘翼飞,何江涛,李广贺(1931)
准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析	刘巍,杨建军,汪君,王果,曹月娥(1938)
纳米 TiO ₂ 对土壤重金属释放及形态变化的影响	张金洋,王定勇,梁丽,李楚娟,张成,周雄,刘娟(1946)
纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学	马少云,祝方,商执峰(1953)
低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响	宋永伟,王鹤茹,曹艳晓,李飞,崔春红,周立祥(1960)
粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响	黄俊,衣俊,强丽媛,程金平(1968)
萱草修复石油烃污染土壤的根际机制和根系代谢组学分析	王亚男,程立娟,周启星(1978)
高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响	郑宁国,黄南,王卫卫,喻曼,陈晓旻,姚燕来,王卫平,洪春来(1986)
磺胺抗性消长与堆肥进程交互特征	林辉,汪建妹,孙万春,符建荣,陈红金,马军伟(1993)
《环境科学》征订启事(1830) 《环境科学》征稿简则(1977) 信息(1698,1851,1992)	

卫河新乡市区段春季溶解 CH_4 与 N_2O 浓度特征

侯翠翠, 张芳, 李英臣, 王奇博, 刘赛

(河南师范大学生命科学学院, 新乡 453007)

摘要: 对卫河新乡市区段春季 CH_4 与 N_2O 浓度进行调查分析, 初步探讨了城市河流中典型温室气体的溶存量空间变化及其影响因素。结果表明, 受到水中污染物质浓度及人类活动影响, 春季卫河表层水中 CH_4 与 N_2O 浓度处于超饱和状态, 饱和度分别为 147.59 ~ 2 667.85 和 4.06 ~ 188.25。影响市区内 N_2O 浓度的主要环境因素为 NH_4^+-N ($P < 0.01$), 而新区污水处理厂排水输入显著提高了 N_2O 的溶存量, 说明污染物类型影响温室气体的产生和积累, NH_4^+-N 的硝化过程是城市河流 N_2O 产生的主要来源。逐步回归分析表明 CH_4 浓度是 NH_4^+-N 浓度与水温的相关函数, 其中 CH_4 浓度与 NH_4^+-N 极显著相关 ($R^2 = 0.70$, $P < 0.01$), 说明春季卫河中 NH_4^+-N 浓度是影响卫河春季 CH_4 溶存的关键因素。此外研究结果显示在 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度较低并且 NH_4^+-N 浓度高时水中 CH_4 与 N_2O 浓度具有显著正相关关系, 表明有效态氮浓度差异影响 CH_4 与 N_2O 产生过程的耦合机制。

关键词: 卫河; CH_4 ; N_2O ; 城市; 环境因子

中图分类号: X144; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)05-1891-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.05.037

Characteristics of Dissolved CH_4 and N_2O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring

HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, WANG Qi-bo, LIU Sai

(College of Life Sciences, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Distributions of CH_4 and N_2O concentrations in Weihe River in Xinxiang City were monitored in spring of 2015, and their influencing factors were discussed. The result showed that CH_4 and N_2O were super-saturated in surface water of Weihe River. The variation ranges of two gases' saturations in the surface water of Weihe River were 147.59-2 667.85 (CH_4) and 4.06-188.25 (N_2O). In the urban area, significant correlation existed between N_2O and NH_4^+-N concentrations ($P < 0.01$), but in the new district, dissolved N_2O concentration showed sharp increase because of the water input from the urban sewage plants, illustrating that the controlling mechanism on N_2O production varied as pollutant characteristics changed. Stepwise regression analysis showed that CH_4 concentrations could be explained by NH_4^+-N concentrations and water temperature, and CH_4 concentrations in the surface water of Weihe River was significantly correlated with NH_4^+-N concentrations ($R^2 = 0.70$, $P < 0.01$), suggesting that NH_4^+-N was the key factor in regulating the production and assumption of CH_4 oxidation in Weihe River in spring. Besides, this study showed that when there was less $\text{NO}_3^- - \text{N}$ but more NH_4^+-N in river water, CH_4 and N_2O concentrations would be positively correlated, indicating that different nitrogen sources would impact the coupling mechanism of CH_4 and N_2O productions.

Key words: Weihe River; CH_4 ; N_2O ; urban; environmental factors

甲烷和氧化亚氮是重要的温室气体, 在大气中的长期增温潜势分别为 CO_2 的 25 倍和 298 倍^[1], 对温室效应的贡献分别达 20% 和 6%^[2]. 随着人类对自然的改造能力增强, 燃料开采利用、化肥施用、土地利用方式改变等活动大大影响了全球 C、N 循环, 如现今大气中 CH_4 浓度几乎是工业革命前的 3 倍, 而 N_2O 浓度与工业革命前相比也增加了近 20%^[3,4]. 在众多温室气体排放源中, 水体占据了重要地位. 人类活动增加了水生生态系统的碳、氮负荷^[5], 增大了 CH_4 和 N_2O 在水中的溶存量^[6,7], 使得二者在河流、湖泊等淡水水体表层呈现过饱和状态, 排放明显增加. Bastviken 等^[8] 根据全球 474 个淡水生态系统研究进行估算得出, 淡水水域碳排放量相当于全球陆地温室气体汇的 79%, 其中 CH_4 的

排放量相当于全球陆地温室气体汇的四分之一. 在 N_2O 排放方面, 有研究指出溪流和河流释放的 N_2O 已超过人类向大气排放 N_2O 量的 10%, 是 IPCC 估计数量的 3 倍^[9]. 河流是重要的淡水生态系统类型, 尤其是城市中的河流承担着重要的纳污排污作用. 污染物输入导致河流中有机质、氨氮和硝氮浓度增加, 为温室气体的产生提供了反应基质, 但污染物的类型与数量的差异会影响温室气体的生成与消耗速率, 如与硝态氮对河流 N_2O 的排放的促进作用相比,

收稿日期: 2015-09-15; 修订日期: 2015-12-15

基金项目: 河南师范大学博士科研启动项目 (qd12126, qd12129); 河南师范大学青年科学基金项目 (2013qk09); 国际原子能机构合作项目 (17680)

作者简介: 侯翠翠 (1986 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为生态系统碳循环, E-mail: houcuicui0902@126.com

具有高铵态氮浓度的城市河流具有更高的 N_2O 排放潜势^[10]. 而 CH_4 的产生不仅依赖于河流的有机质及溶解氧浓度,其氧化过程也与水中氮氧化物的特性有关^[11]. 在人类活动密集及景观多样化水平较高的城市地区,不同来源污水汇集之后河流中微生物的代谢底物种类增加^[12],会进一步影响温室气体排放能力,增大对河流 CH_4 、 N_2O 排放预测的不准确性,因此有必要积极开展对城市河流温室气体溶存及排放的研究^[13],进一步明确环境因子变化与河流生态服务功能的相关关系. 本研究选取河南省新乡市城市河流卫河为对象,进行全程水质采样及调查,重点分析水体 CH_4 和 N_2O 溶存浓度特征,以期为揭示水质变化对淡水生态系统生态服务功能影响提供数据支撑.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

新乡市位于河南省北部,黄河中下游地区,地理坐标为 $113^\circ 50' \text{E}$, $35^\circ 21' \text{N}$. 位于北温带大陆气候区,年平均气温 14°C ,平均降水量 617.8 mm ,集中于夏秋两季^[14]. 卫河是海河流域最大支流,其中新乡市区河段西起大里,东至曲里,河道全长 25 km ,流域面积 100 km^2 ,是市区排出内涝的主要河流. 市区段上游有孟姜女河水流汇入,下游有人民胜利渠水流汇入,水体有一定程度污染. 2015年春季采样区域内降水稀少,仅在3月底及4月初时有少量降水,总量为 79.5 mm ,主要监测断面平均水位为 71.34 cm (新乡市水文水资源勘测局),整体流速缓慢.

根据卫河两岸的土地利用类型,可将卫河划分为三段,即铁西段、核心段、新区段. 各段土地使用特征如下^[14]: ①铁西段,东部多分布为工厂和旧居民区等城市大型基础设施,局部有小块绿地,西部基本属村庄弱城市化地区,河流两侧有面积较大河漫滩,自然生态性相对较好; ②核心段,属新乡中心城区,多分布居民区和企事业单位等,有一定数量滨河绿地,节假日成为居民休闲活动场所,市民活度密集; ③新区段,城市化水平不高,土地利用类型复杂,南段有公园等城市绿地,有面积较大河漫滩,北段多居民区及乡镇企业等,至出口处有面积农田分布. 本研究考虑新乡市区卫河河段所流经的土地利用类型及支流汇入情况,沿河道设置12个监测点(图1),其中监测点5和8分别位于支流孟姜女河与人民胜利渠下游.

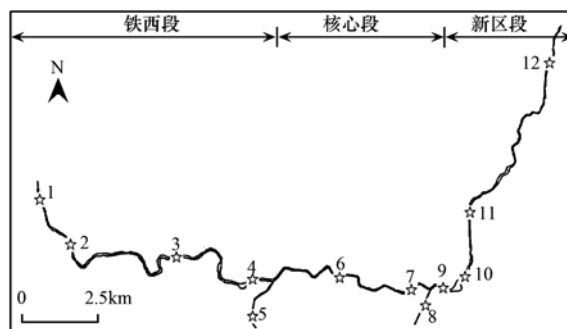


图1 采样点设置示意

Fig. 1 Location of the sampling sites

1.2 试验材料与方法

河流表层样品采集时间为2015年4月23日上午09:00~11:30,下午14:30~17:30. 该时段研究区内环境条件变化较小,不同研究结果说明两时段内同一水体 CH_4 、 N_2O 排放与浓度差异不明显^[15, 16]. 采用有机玻璃采水器采集各监测点表层河水,通过乳胶管将水样缓慢注入 50 mL 玻璃样品瓶中,避免气泡产生,并使水样溢出约瓶体积的一半. 加入 0.6 mL 饱和 HgCl_2 溶液以抑制微生物活动,然后用带PTFE衬层的橡胶塞和铝帽将样品瓶密封,密封时尽量避免瓶中存有气泡,每个采样点采集3个平行样品,采集后放在箱中避光、低温保存,于30d内完成测样、分析工作. 另外采集 500 mL 水样用于各项水质指标的测定.

样品采集同时,现场采用医用注射器和铝箔气体采样袋采集河流上空气样,用以测定采样点大气的 CH_4 和 N_2O 浓度背景值. 并同时利用便携式仪器监测气温、水温、水体pH、溶解氧(DO)等各项环境指标.

样品测定:水体中溶解 CH_4 和 N_2O 浓度采用顶空平衡-气相色谱法测定^[17~19]. Agilent A(7890)型气相色谱仪分析气体 CH_4 和 N_2O . 水样 NH_4^+-N 的测定采用纳氏试剂分光光度法测定, NO_3^--N 浓度的测定采用分光光度法测定,水中总溶解碳(DOC)采用总有机碳分析仪(Elementar vario TOC, Germany)测定.

1.3 数据计算方法

水体中 CH_4 和 N_2O 溶存浓度采用顶空平衡-气相色谱法测定,其中溶解态 CH_4 的浓度计算方程为^[19, 20]:

$$c_0 = c_g(\beta RT/V_m + V_g/V_l) \quad (1)$$

式中, c_0 为水样中 CH_4 浓度($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$), c_g 为气液平衡后气相中 CH_4 浓度($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$), β 为 CH_4 溶解

度系数,本研究取值为 20℃ 条件下 CH₄ 溶解度系数 3 506 L·(L·Pa)⁻¹, R 为气体状态常数 [L·Pa·(mol·K)⁻¹], T 为绝对温度 (K), V_m 为标准状态下 CH₄ 的摩尔体积取值为 22.356 L·mol⁻¹, V_g 与 V_l 分别为顶空瓶中气相和溶液的体积 (L).

水体中溶解态 N₂O 的浓度计算方程为^[21]:

$$c_0 = c_g(K_0RT + V_g/V_l) \quad (2)$$

式中, K_0 为 N₂O 的亨利常数,文中取值为 2 918 mol·(L·Pa)⁻¹,其他参数含义与(1)式相同.

饱和度的计算方法为:

$$R = c_{\text{obs}}/c_{\text{eq}} \quad (3)$$

式中, c_{obs} 为气体溶于表层水体的实测浓度; c_{eq} 为气体溶于表层水体中与大气达到平衡时的浓度, CH₄ 与 N₂O 分别根据文献[20,21]中公式计算.

1.4 统计分析

采用 SPSS 19.0 软件的单因素方差分析 (One-Way ANOVA) 比较河流不同河段监测点之间 CH₄ 与 N₂O 溶存量、各环境要素差异,通过相关分析 (Bivariate Correlations) 方法比较温室气体浓度与不

同环境因子之间的相关性,并通过逐步分析 (ANOVA Stepwise analysis) 确定影响温室气体溶存的主要环境因子. 采用 Origin 9.0 进行作图.

2 结果与分析

2.1 CH₄、N₂O 浓度与饱和度及其变化特征

春季新乡市区段卫河表层水 CH₄ 浓度在 443.71 ~ 9 146.53 nmol·L⁻¹ 之间 [图 2(a)], 饱和度范围为 147.59 ~ 2 667.85. 西部孟姜女河与东部人民胜利渠的表层水中 CH₄ 浓度分别为 32 894.16 nmol·L⁻¹ 和 2 299.57 nmol·L⁻¹, 饱和度为 9 416.13、743.09, 前者表层水中 CH₄ 浓度与饱和度最高. 卫河表层水 CH₄ 浓度平均大小为 4 454.68 nmol·L⁻¹, 沿流向 CH₄ 浓度变化较大, 整体表现为逐渐增加趋势, 其中铁西段 CH₄ 浓度西部 (点 1、2) 高于东部 (点 3、4), 平均大小为 1 846.74 nmol·L⁻¹, 核心段 (点 6、7) 平均大小为 2 438.61 nmol·L⁻¹, 新区段 (点 9 ~ 12) 平均大小为 7 550.95 nmol·L⁻¹, 新区段 CH₄ 浓度显著高于铁西段与核心段 ($P < 0.05$).

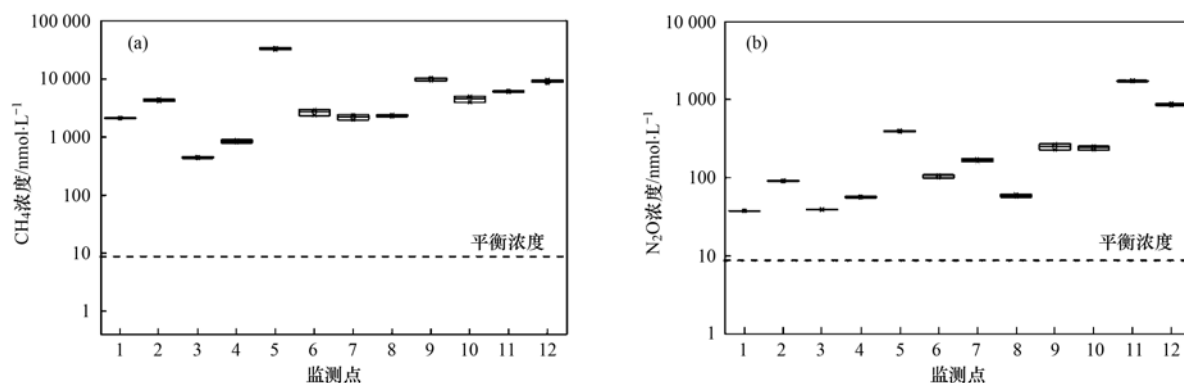


图 2 各监测点河水中 CH₄、N₂O 溶存浓度

Fig. 2 Dissolved CH₄ and N₂O concentrations of each study site along the river

卫河 N₂O 浓度在 37.54 ~ 1 708.24 nmol·L⁻¹ 之间 [图 2(b)], 饱和度范围为 4.06 ~ 188.25. 两条汇入河流表层水中 N₂O 浓度分别为 390.92 nmol·L⁻¹、58.54 nmol·L⁻¹, 饱和度为 42.06、6.52, 孟姜女河具有较高的 N₂O 浓度与饱和度值. 整个新乡市段卫河 N₂O 平均浓度为 382.19 nmol·L⁻¹, 不同采样点间变化较大, 随河流流向其浓度大小变化与 CH₄ 类似, 表现为逐渐增高趋势. 其中铁西段 N₂O 浓度平均大小为 57.78 nmol·L⁻¹, 核心段平均大小为 136.27 nmol·L⁻¹, 新区段平均大小为 890.65 nmol·L⁻¹, 新区段 N₂O 浓度显著高于铁西段与核心段 ($P < 0.05$).

2.2 河流 DIC 与 DOC 质量浓度

水体中的含碳有机物是微生物生活的基本生命物质, 为甲烷的产生提供了基本的物质来源. 对卫河水体中溶解态无机碳及有机碳的分析表明, 春季卫河表层水 DIC 与 DOC 变化趋势一致 (图 3), 在铁西段随水流方向 DIC 与 DOC 均逐渐增加, 至核心段二者均表现出下降趋势, 到达新区段时, 二者又随河流流向表现出缓慢上升, 铁西段 DIC 显著低于核心段与新区段 ($P < 0.05$). DIC 质量浓度变化范围为 12.52 ~ 59.52 mg·L⁻¹, 平均为 41.50 mg·L⁻¹, DOC 质量浓度变化范围为 4.79 ~ 11.54 mg·L⁻¹, 平均为 7.72 mg·L⁻¹, 其中 DIC 与 DOC 最高值分别出现在核心段 (点 6) 与新区段北段 (点 12). 通过 Paired T 检验表

明整条河流及其支流 DIC 浓度显著高于 DOC ($P <$

0.01), 西部孟姜女河溶解碳浓度高于其他各监测点.

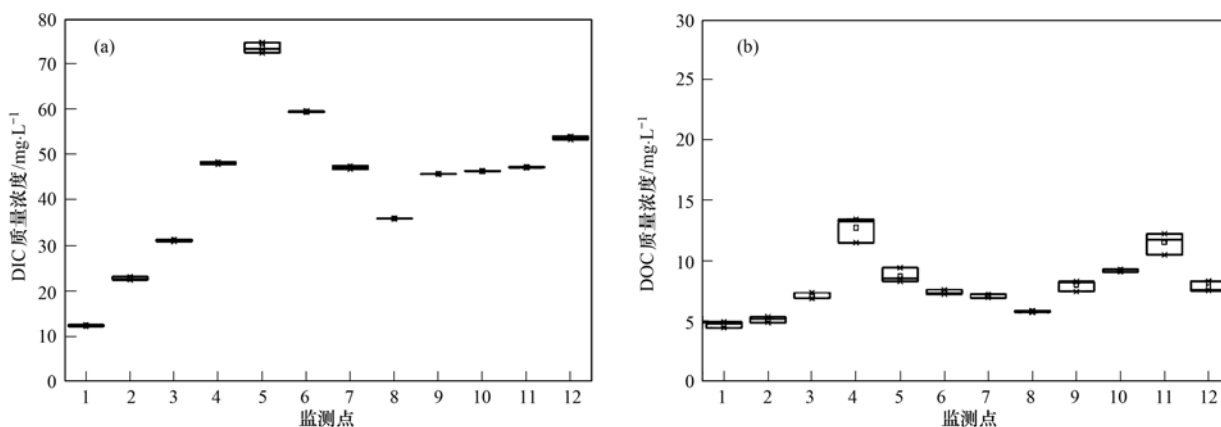


图3 各监测点河水中 DIC 与 DOC 浓度特征

Fig. 3 DIC and DOC concentrations of each study site along the river

2.3 河流 NO_3^- -N与 NH_4^+ -N质量浓度

新乡市市区段卫河表层水 NO_3^- -N与 NH_4^+ -N浓度差异明显(图4), 其中 NO_3^- -N浓度除在监测点9和10处表现出明显下降外, 整体呈现增加趋势, 在铁西段入口即监测点1、2处 NO_3^- -N浓度最低($0.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 新区段出口处监测点11、

12达到最大值($5.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $6.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 相比之下, 卫河干流 NH_4^+ -N浓度表现出增加后降低而又继续增加的趋势, 入口处 NH_4^+ -N浓度极低趋于0, 至铁西段东段表现出显著上升, 极值出现在监测点6($10.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)与出口处监测点12($14.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

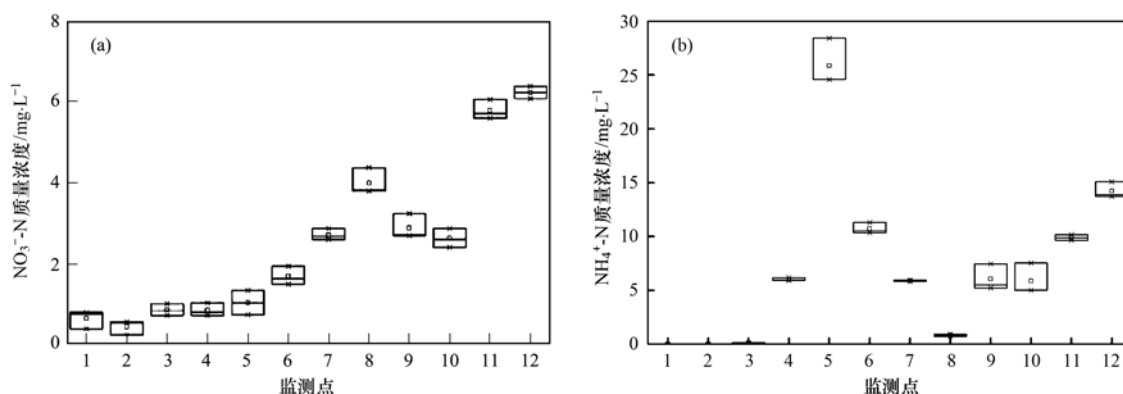


图4 各监测点河水中 NO_3^- -N与 NH_4^+ -N浓度

Fig. 4 NO_3^- -N and NH_4^+ -N concentrations of each study site along the river

3 讨论

3.1 河流不同环境因子空间差异

河流的 DIC 主要包括 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和溶解性的 CO_2 等, 其来源包括生物呼吸作用、底泥有机质分解、含碳盐类的化学风化、大气中的 CO_2 溶解、外源污染物的分解转化等^[22~24], 研究表明城市污水的输入对河流中 DIC 组成具有重要贡献^[25]. 河流 DOC 的来源众多, 包括土壤中有有机碳向水体中的释放, 动植物残体、藻类的代谢物质积累, 污水输入、农田以及城市等不同类型景观的物质随径流输

入^[26~28]. 在本研究中, 卫河河流与其它城市河流^[29]相比溶解碳尤其是 DIC 浓度较高, 并在进入市区后呈现出增长态势, 基于其发挥重要的景观水体以及城市纳污排涝渠道作用, 可以推测造成卫河溶解碳浓度增长的原因主要为底泥有机质分解以及外源污染物的分解转化. 另一方面, 河流中污染物质浓度增加促进藻类等水生生物生长^[30], 其代谢物质积累也会促进 DOC 的浓度增长及其向 DIC 的转化. 自监测点1~6河段, 城市化逐渐加强, 乡镇企业在城乡交错带分布广泛, 工业废水及城镇居民生活污水排放, DOC 与 DIC 呈现出逐渐增大趋势. 而进入

核心段,工业企业减少,城市污水排放受限,并且近年来的城市河道清淤过程频繁,使得监测点 6 之后河段(7)表层水中 DIC 与 DOC 浓度显著降低($P < 0.01$)。进入新区段后二者浓度随着工农业活动密集而逐渐增高,在出口处达到最大值,其原因可能有二,其一为河岸周围农田中有机及无机碳随灌溉排水等向河流中汇集,其二为该段河流中水生植物密集,植物呼吸等生物过程提高了底泥中有机质的分解和释放。

综合对比有关城市河流污染程度研究表明,新乡市卫河表层水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度明显高于国内部分大中城市河流^[6, 31],而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 较为接近,说明卫河是典型的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 污染型河流,并且城市规模、人口集中程度影响了污染物的输出类型与积累水平。河流中污染物随着人口活动及污染物输入强度增高而趋向于积累,但也受到河道疏浚、河岸绿化带性质的影响^[32]。卫河表层水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度随流向变化大致相同,均在监测点 10 处略有降低,该采样点位于新乡市重要景观水体牧野湖湖心处,人工湖上游河流两岸为自然生态廊道,采样期间水生植物的大量繁殖和开阔的水面促进了水体中营养盐的生物固定,其综合作用降低了水体中的 N 素浓度。湖泊下游存在明显生活污水及工业废水排放,导致 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度急剧增高。对比两条汇入支流可以发现其污染源性质具有明显差异,孟姜女河流经西部城郊工业区,其污染源兼具 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 特征,其中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 源最为明显,浓度显著高于其他监测点($P < 0.001$);而东部人民胜利渠污染源主要为在郊区的农田面源污染及城市内的污水汇入,具有较高的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度,在其影响下卫河新区段监测点 9 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度略有增长。

水中碳氮有机质是微生物活动的重要底物,决定了 CH_4 与 N_2O 的产生潜力。由以上结果可以看出,卫河新乡段水体中溶解性活性碳氮的浓度与分布受到人类活动强度以及土地利用方式的影响,地表覆被物类型、污水性质也是决定卫河表层水体物理化学性质的重要因素。

3.2 河流 CH_4 、 N_2O 与环境因子相互关系

本研究中河流中 N_2O 浓度及饱和度远远高于已有研究的国内及国外部分河流^[6, 10, 33],其原因可能为卫河新乡段水体中含有较高的有效态氮促进了 N_2O 的生成,或者是高 N_2O 浓度的污水输入致使其在河流中的积累。如 Beaulieu 等^[33] 研究表明污水处

理厂的排出水中含有高浓度的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ($2.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $17.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),其特殊的环境条件导致废水中 N_2O 饱和度达 135.60 以上。而新乡市城区东北部有 2 座较大的污水处理厂(骆驼湾污水处理厂与小尚庄污水处理厂),其废水排出点分别位于监测点 10 与监测点 11 之后,可以说明污水排放是新区段河流中 N_2O 浓度持续增长(监测点 11、12)的主要原因之一。

N_2O 产生的主要机制可能有 3 种:硝化作用、反硝化作用以及微生物对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的同化还原作用(DNRA)^[12, 34, 35],而水体中溶解氧浓度对 3 种过程的相对强度具有决定性作用,Rönnner^[36] 研究得出当水体 DO 饱和度低于 5% 时 3 种作用同时发挥作用,在 5% ~ 110% 之间时, N_2O 主要通过硝化反应产生,DO 浓度更高时则抑制 N_2O 作为硝化作用中间产物的生成量。Venkiteswaran 等^[37] 也指出,在具有大量外源 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 输入的河流中,DO 与 N_2O 生成之间呈显著负相关,即厌氧条件促进 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 参与反硝化作用生成 N_2O 。相同结果也出现在对快速流动水体的研究中^[38],其与前者相同之处表现为河流中的氮源均以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为主。Wang 等^[38] 则指出城市河流中,由于较高的生活污水输入以及较低的水流速度, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度对 N_2O 产生具有重要作用,二者具有显著正相关关系。

对整个新乡段卫河表水 N_2O 浓度与不同氮源浓度相关性进行分析发现, N_2O 浓度与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度呈显著相关性($R^2 = 0.55$, $P < 0.01$),与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 无显著相关。但鉴于新区段卫河表水 N_2O 溶存受到临近污水处理企业的影响,排除监测点 11、12 后对影响 N_2O 浓度的因素进行分析可得出,市区卫河表水 N_2O 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度之间极显著相关($R^2 = 0.65$, $P < 0.01$)(图 5),与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度无显著相关性。说明影响城市河流 N_2O 溶存量的主要过程中硝化作用占优势。一般城市河流具有较高的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度^[6, 38],本研究中卫河市区内有效氮浓度也表现出 $\text{NH}_4^+ - \text{N} > \text{NO}_3^- - \text{N}$ 。此外,卫河表层水 DO 浓度较高($7.28 \sim 8.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),因此反硝化作用受到的氧气浓度的限制可能弱于硝化作用,导致市区段卫河 N_2O 产生主要受到 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度影响而使得二者表现出正相关。

生物对 N 素的转化利用还受到水体中有效态碳浓度的影响,如 Adouani 等^[39] 研究指出,无机碳源增加促进了 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在反硝化过程中生成更多的

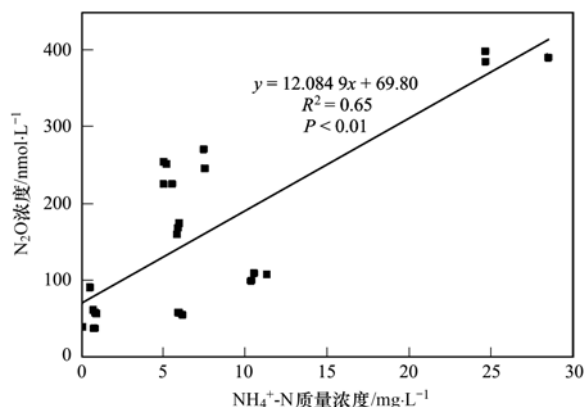


图5 市区内各监测点河水中 N_2O 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 关系

Fig. 5 Relations of N_2O and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations along the river in the urban area

N_2O 与 $\text{NO}^{[34]}$. 也有研究表明,碳源充足条件下,N素输入及温度是影响河流水体及沉积物中硝化过程的主要因素^[40, 41]. 对比分析所有监测点溶存 N_2O 浓度与环境因子之间的关系可以发现,除影响卫河新乡段表层水体 N_2O 浓度的主要环境因子为水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度, N_2O 浓度与DIC、DOC等其它环境因子等相关性不大,说明卫河表水硝化反硝化作用不受碳源限制.

水中有有机质及营养物质浓度影响水生动植物的新陈代谢等生命过程,有研究表明水生生态系统中甲烷溶存量与沉积物中有机质浓度呈正相关关系^[42, 43]. 污水输入和泥沙堆积等效应都会促进沉积物的 CH_4 释放^[44, 45],其中污染可以造成沉积物中较高的有机碳积累,为甲烷生成提供有利条件^[46]. 水体中 CH_4 的产生同样受到DO浓度的影响,厌氧条件促进甲烷产生菌活性,而好氧条件下,甲烷氧化菌活性增强,甲烷消耗增大,使得在部分水体中 CH_4 排放量与水体DO变化表现出显著的负相关^[47]. 本

研究中 CH_4 溶存量与DO呈负相关关系,但相关性不显著,可能因为研究区域内河流DO浓度较高且变化不显著. 分析 CH_4 与河流DOC、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 相关性表明, CH_4 浓度与DOC表现出显著正相关($R^2 = 0.44, P < 0.05$),并与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 极显著相关($R^2 = 0.70, P < 0.01$) (图6). 卫河水体中含有较高的DOC浓度($4.79 \sim 11.54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),为水中微生物提供了重要的碳源;而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除了为甲烷产生菌提供氮源之外,还会影响甲烷的消耗过程,众多研究表明土壤中较高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度会促使甲烷氧化菌优先利用 NH_4^+ ,从而抑制 CH_4 的氧化^[48, 49]. 本研究的水中 CH_4 溶存量与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度极显著相关,说明在水生生态系统中,氨离子对甲烷氧化的抑制作用更为明显.

由以上结果可以看出,河流中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 对甲烷浓度的作用相关性强于DOC,并且进一步分析表明DOC、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之间相关关系达极显著水平($R^2 = 0.86, P < 0.01$),说明二者随河道流向具有相同的变化趋势,其原因可能为随污水同时输入或者由河流底泥在微生物作用下分解释放. 鉴于二者变化的同步性,采用逐步回归分析以明确影响 CH_4 排放的关键因子,结果表明卫河表层水中 CH_4 浓度是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与水温的相关函数($P < 0.05$) (表1),说明在较高DOC浓度及DO条件下,碳源不是限制甲烷产生的因素,其主要影响因子首先为对甲烷氧化起限制作用的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度,其次为水体温度. 其中后者与 CH_4 的关联系数为负值(-0.346),说明温度对水中甲烷的溶存起到抑制作用,应与甲烷溶解度随温度升高而降低有关.

由以上结果可以看出,环境中C、N元素的矿化是相互影响的过程,因此 N_2O 与 CH_4 常表现出一定的相关性. 前人研究表明 N_2O 与 CH_4 溶存浓度具

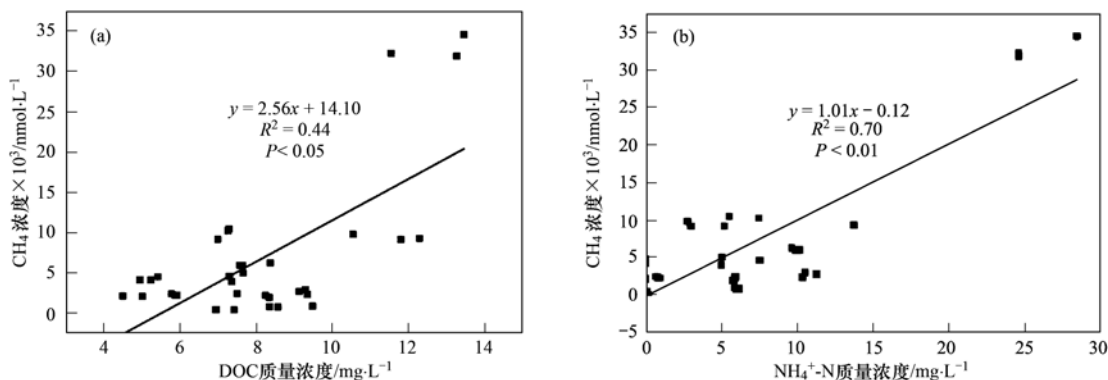


图6 各监测点河水中 CH_4 浓度与DOC、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 关系

Fig. 6 Relations of CH_4 and DOC, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations along the river

表 1 ANOVA 逐步相关分析结果

模型	非标准化系数		标准化系数	t 值	显著性 Sig.
	β	标准误差			
常量	49 417. 039	19 396. 776		2. 548	0. 031
NH ₄ ⁺ -N	5 489. 284	788. 571	0. 928	6. 961	0. 000
水温	-2 364. 632	911. 216	-0. 346	-2. 595	0. 029

有负相关关系,原因可能有两种:一是N₂O在反硝化过程中作为电子接受器被产甲烷菌利用,使得某些高氮输入河流中N₂O浓度仍处于亚饱和状态^[49];其二为厌氧环境如洪泛泥浆中NO₃⁻-N浓度增加以及反硝化产物N₂O、NO及N₂积累会降低土壤中H₂分压,并争夺还原剂,继而对产甲烷菌产生毒害作用,抑制甲烷的产生^[50~52].而对本研究中两种温室气体浓度分析表明二者具有显著正相关关系(图7, $R^2=0.51$, $P<0.001$),其原因可能为NO₃⁻-N浓度较低,在现有DO水平下反硝化作用缓慢,对CH₄产生菌的抑制作用较弱,并且河道中含有较高的NH₄⁺-N,一方面促进了硝化过程中N₂O的产生,另一方面阻碍了CH₄氧化,使二者表现出正相关关系.值得一提的是,新区段尤其是监测点11、12处,N₂O浓度随NO₃⁻-N浓度的升高而增大,但CH₄浓度有所降低,与前人研究相符,但由于监测点较少,其具体机制有待于进一步研究验证.

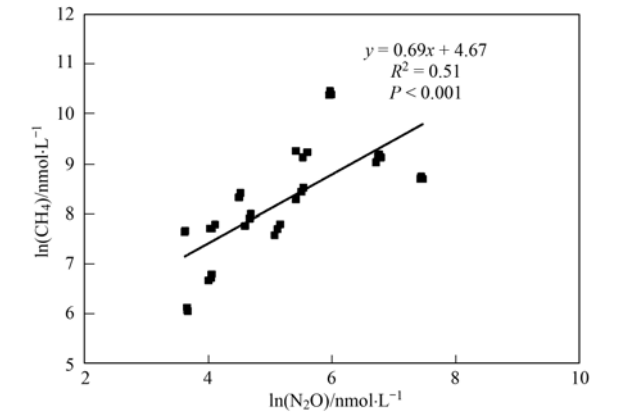


图 7 各监测点河水中 CH₄、N₂O 浓度间的关系
Fig. 7 Relations of CH₄ and N₂O concentrations along the river

4 结论

- (1) 卫河新乡市区段水体碳氮元素浓度受到河岸环境变化及人类活动影响,有机碳及有效态氮(NO₃⁻-N、NH₄⁺-N)浓度高,河流表层水中CH₄与N₂O浓度处于超饱和状态(147.59~2 667.85、4.06~188.25),远远高于其他自然水体.
- (2) 较高的溶解碳浓度使得春季卫河中微生物

活动不受碳源限制,而更多地表现为氮限制性.其中N₂O浓度主要受到NH₄⁺-N浓度控制,至新区段受到工业活动影响,N₂O浓度上升明显;CH₄浓度是NH₄⁺-N浓度与水温的相关函数,并与NH₄⁺-N极显著相关($R^2=0.70$, $P<0.01$),说明在水生生态系统中氨离子对甲烷氧化的抑制作用更为明显.

(3) 卫河表层水中CH₄与N₂O浓度具有显著正相关,与以往研究结论相反,表明有效态氮浓度差异影响CH₄与N₂O产生过程的耦合性,在较高的溶氧水平并且NH₄⁺-N浓度高时二者变化呈现同步性.

参考文献:

[1] Ström L, Christensen T R. Below ground carbon turnover and greenhouse gas exchanges in a sub-arctic wetland [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2007, 39(7): 1689-1698.

[2] World Meteorological Organization. Annual greenhouse gas bulletin[R]. Geneva: WMO-GAW, 2006.

[3] IPCC. Climate change 1995: the science of climate change: contribution of Working Group I to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 588.

[4] Rigby M, Prinn R G, Fraser P J, et al. Renewed growth of atmospheric methane[J]. Geophysical Research Letters, 2008, 35(22): L 22805, doi: 10.1029/2008GL036037.

[5] 虞中杰. 上海市河网水体溶存氧化亚氮和甲烷的时空分布及排放通量[D]. 上海: 华东师范大学, 2011.

[6] Yu Z J, Deng H G, Wang D Q, et al. Nitrous oxide emissions in the Shanghai river network: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology [J]. Global Change Biology, 2013, 19(10): 2999-3010.

[7] Musenze R S, Werner U, Grinham A, et al. Methane and nitrous oxide emissions from a subtropical estuary (the Brisbane River estuary, Australia) [J]. Science of the Total Environment, 2014, 472: 719-729.

[8] Bastviken D, Tranvik L J, Downing J A, et al. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink [J]. Science, 2011, 331(6013): 50.

[9] Beaulieu J J, Tank J L, Hamilton S K, et al. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(1): 214-219.

[10] 王佳宁, 晏维金, 陈能汪, 等. 我国河流N₂O饱和度与释放系数变化及其与河流氮水平的关系研究[J]. 农业环境科学

- 学报, 2012, **31**(8): 1576-1585.
- [11] 沈李冬. 亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 1133-1140.
- [12] Nogaro G, Burgin A J. Influence of bioturbation on denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) in freshwater sediments[J]. Biogeochemistry, 2014, **120**(1-3): 279-294.
- [13] 杨平, 仝川. 淡水水生生态系统温室气体排放的主要途径及影响因素研究进展[J]. 生态学报, 2015, **35**(20): 6868-6880.
- [14] 郭晖. 新乡市卫河滨水景观规划设计研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012. 21-22.
- [15] Yang L B, Yan W J, Ma P, *et al.* Seasonal and diurnal variations in N_2O concentrations and fluxes from three eutrophic rivers in Southeast China[J]. Journal of Geographical Sciences, 2011, **21**(5): 820-832.
- [16] 黄文敏, 朱孔贤, 赵玮, 等. 香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1270-1276.
- [17] Bange H W, Rapsomanikis S, Andreae M O. Nitrous oxide cycling in the Arabian Sea[J]. Journal of Geophysical Research, 2001, **106**(C1): 1053-1065.
- [18] Walter S, Peeken I, Lochte K, *et al.* Nitrous Oxide measurements during EIFEX, the European iron Fertilization Experiment in the subpolar South Atlantic Ocean [J]. Geophysical Research Letters, 2005, **32**(23): L23613.
- [19] Johnson K M, Hughes J E, Donaghay P L, *et al.* Bottle-calibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater[J]. Analytical Chemistry, 1990, **62**(21): 2408-2412.
- [20] Wiesenburg D A, Guinasso N L. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1979, **24**(4): 356-360.
- [21] Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater[J]. Marine Chemistry, 1980, **8**(4): 347-359.
- [22] Wachniew P. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: the Vistula, Poland [J]. Chemical Geology, 2006, **233**(3-4): 293-308.
- [23] Atekwana E A, Fonyuy E W. Dissolved inorganic carbon concentrations and stable carbon isotope ratios in streams polluted by variable amounts of acid mine drainage [J]. Journal of Hydrology, 2009, **372**(1-4): 136-148.
- [24] 张连凯, 覃小群, 杨慧, 等. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3025-3034.
- [25] Shin W J, Lee K S, Park Y, *et al.* Tracing anthropogenic DIC in urban streams based on isotopic and geochemical tracers [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **74**(3): 2707-2717.
- [26] Chen N W, Wu J Z, Zhou X P, *et al.* Riverine N_2O production, emissions and export from a region dominated by agriculture in Southeast Asia (Jiulong River) [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2015, **208**: 37-47.
- [27] Herzsprung P, von Tümpling W, Hertkorn N, *et al.* Variations of DOM quality in inflows of a drinking water reservoir: linking of van Krevelen Diagrams with EEMF spectra by rank correlation [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(10): 5511-5518.
- [28] Yu H B, Song Y H, Gao H J, *et al.* Applying fluorescence spectroscopy and multivariable analysis to characterize structural composition of dissolved organic matter and its correlation with water quality in an urban river [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **73**(9): 5163-5171.
- [29] 郭威, 李祥忠, 刘卫国. 西安周边河流溶解无机碳浓度及同位素组成初探[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1291-1297.
- [30] 马剑敏, 杨程, 靳萍, 等. 牧野湖浮游植物时空分布及水质分析[J]. 水生态学杂志, 2014, **35**(5): 68-74.
- [31] 刘姝, 孔繁翔, 蔡元锋, 等. 巢湖四条入湖河流硝态氮污染来源的氮稳定同位素解析[J]. 湖泊科学, 2012, **24**(6): 952-956.
- [32] 李婉, 张娜, 吴芳芳. 北京转河河岸带生态修复对河流水质的影响[J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 80-87.
- [33] Beaulieu J J, Shuster W D, Rebholz J A. Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: the Ohio River [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(19): 7527-7533.
- [34] Hahn J, Junge C. Atmospheric nitrous oxide: a critical review [J]. Zeitschrift für Naturforschung A, 1977, **32**(2): 190-214.
- [35] Smith M S, Zimmerman K. Nitrous oxide production by nondenitrifying soil nitrate reducers [J]. Soil Science Society of America Journal, 1981, **45**(5): 865-871.
- [36] Rönner U. Distribution, production and consumption of nitrous oxide in the Baltic Sea [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, **47**(12): 2179-2188.
- [37] Venkiteswaran J J, Rosamond M S, Schiff S L. Nonlinear response of riverine N_2O fluxes to oxygen and temperature [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(3): 1566-1573.
- [38] Wang J N, Chen N W, Yan W J, *et al.* Effect of dissolved oxygen and nitrogen on emission of N_2O from rivers in China [J]. Atmospheric Environment, 2015, **103**: 347-356.
- [39] Adouani N, Lendormi T, Limousy L, *et al.* Effect of the carbon source on N_2O emissions during biological denitrification [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, **54**(5): 299-302.
- [40] Li Y J, Chen Z L, Lou H J, *et al.* Denitrification controls in urban riparian soils: implications for reducing urban nonpoint source nitrogen pollution [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(17): 10174-10185.
- [41] Teixeira C, Magalhães C, Boaventura R A R, *et al.* Potential rates and environmental controls of denitrification and nitrous oxide production in a temperate urbanized estuary [J]. Marine Environmental Research, 2010, **70**(5): 336-342.
- [42] 赵玉川. 长江流域及长江口溶解甲烷和氧化亚氮的分布与释放通量[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011. 21-23.

- [43] 杨丽标, 王芳, 晏维金. 巢湖流域河流沉积物 N_2O 释放对水体溶存 N_2O 贡献研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(4): 771-777.
- [44] Konnerup D, Betancourt-Portela J M, Villamil C, *et al.* Nitrous oxide and methane emissions from the restored mangrove ecosystem of the Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2014, **140**: 43-51.
- [45] Adams C A, Andrews J E, Jickells T. Nitrous oxide and methane fluxes vs. carbon, nitrogen and phosphorous burial in new intertidal and saltmarsh sediments[J]. Science of the Total Environment, 2012, **434**: 240-251.
- [46] Rajkumar A N, Barnes J, Ramesh R, *et al.* Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, **56**(12): 2043-2051.
- [47] Schrier-Uijl A P, Veraart A J, Leffelaar P A, *et al.* Release of CO_2 and CH_4 from lakes and drainage ditches in temperate wetlands[J]. Biogeochemistry, 2011, **102**(1-3): 265-279.
- [48] Bronson K F, Mosier A R. Suppression of methane oxidation in aerobic soil by nitrogen fertilizers, nitrification inhibitors, and urease inhibitors[J]. Biology and Fertility of Soils, 1994, **17**(4): 263-268.
- [49] Goulding K W T, Willison T W, Webster C P, *et al.* Methane fluxes in aerobic soils[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1996, **42**(1-2): 175-187.
- [50] 续勇波, 蔡祖聪, 雷宝坤. 亚热带土壤反硝化过程中 NO_3^- -N 对 CH_4 排放的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3513-3519.
- [51] Klüber H D, Conrad R. Effects of nitrate, nitrite, NO and N_2O on methanogenesis and other redox processes in anoxic rice field soil[J]. FEMS Microbiology Ecology, 1998, **25**(3): 301-318.
- [52] Bonnet S A F, Blackwell M S A, Leah R, *et al.* Temperature response of denitrification rate and greenhouse gas production in agricultural river marginal wetland soils[J]. Geobiology, 2013, **1**(3): 252-267.

CONTENTS

Exploring the Severe Haze in Beijing During December, 2015; Pollution Process and Emissions Variation	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, NIE Teng, <i>et al.</i> (1593)
Pollution Characteristics and Source of HULIS in the Fine Particle During the Beijing APEC	ZHOU Xue-ming, QI Xue-jiao, XIANG Ping, <i>et al.</i> (1602)
Seasonal Variation Characteristics and Potential Source Contribution of Sulfate, Nitrate and Ammonium in Beijing by Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry	LIU Lang, ZHANG Wen-jie, DU Shi-yong, <i>et al.</i> (1609)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Lanzhou City	WANG Xin, NIE Yan, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1619)
Pollution Level and Source Apportionment of Atmospheric Particles PM _{2.5} in Southwest Suburb of Chengdu in Spring	LIN Yu, YE Zhi-xiang, YANG Huai-jin, <i>et al.</i> (1629)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Simian Mountain Background Station in Mid-subtropical Region	LIU Wei-ming, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (1639)
Establishment of Method for Health Risk Assessment of Pollutants from Fixed Sources	CHEN Qiang, WU Huan-bo (1646)
Testing of Concentration and Characteristics of Particulate Matters Emitted from Stationary Combustion Sources in Beijing	HU Yue-qi, WU Xiao-dong, WANG Chen, <i>et al.</i> (1653)
Pollution Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in the Parks of Nanjing	WANG Cheng, QIAN Xin, LI Hui-ming, <i>et al.</i> (1662)
CoCuMnO ₂ Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis	MENG Hai-long, BO Long-li, LIU Jia-dong, <i>et al.</i> (1670)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Tidal Reach and Estuary of the Daliao River and Analysis of Potential Eutrophication	ZHANG Lei, CAO Wei, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (1677)
Spatial Distribution of Stable Isotope from the Lakes in Typical Temperate Glacier Region	SHI Xiao-yi, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (1685)
$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers	ZHAO Qing-liang, MA Hui-ya, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (1692)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Nitrate Pollution in Shallow Groundwater of Liujiang Basin	WANG He, GU Hong-biao, CHI Bao-ming, <i>et al.</i> (1699)
Nitrogen Losses Under the Action of Different Land Use Types of Small Catchment in Three Gorges Region	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1707)
Interception Effect of Ecological Ditch on Nitrogen Transport in Agricultural Runoff in Subtropical China	WANG Di, LI Hong-fang, LIU Feng, <i>et al.</i> (1717)
Biodegradation Coefficients of Typical Pollutants in the Plain Rivers Network	FENG Shuai, LI Xu-yong, DENG Jian-cai (1724)
Influence of Submerged Plants on Microbial Community Structure in Sediment of Hongze Lake	ZHANG Ding-yu, ZHANG Ting-xi, DONG Dan-ping, <i>et al.</i> (1734)
Community Structure Characteristics of Diatom in Reservoirs Located in the South of Jiangsu Province, China and Its Control Factors	REN Jie, ZHOU Tao, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1742)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Mercury in Hengshuihu Wetland, Hebei Province	WANG Nai-shan, ZHANG Man-yin, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (1754)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments in Shunde Waterway, Southern China	CAI Yi-min, CHEN Wei-ping, PENG Chi, <i>et al.</i> (1763)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of PBDEs in Water and Sediment from an Electronic Waste Dismantling Area in Taizhou	CHEN Xiang-ping, PENG Bao-qi, LÜ Su-ping, <i>et al.</i> (1771)
Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (1779)
Export of Total Organic Carbon (TOC) from Karst Watershed and Its Influencing Factors; An Example from Xueyudong Underground River System, Chongqing	WANG Qiao-lian, JIANG Yong-jun, CHEN Yu (1788)
Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojinggong Cave in Guangdong Province	HUANG Jia-yi, CHEN Lin, CHEN Qiong, <i>et al.</i> (1798)
Tracing the Fecal Contamination Sources Based on <i>Bacteroides</i> 16S rRNA PCR-DGGE in Karst Groundwater; Taking Laolongdong Underground River System, Nanshan, Chongqing as an Example	ZHANG Hong, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1805)
Sources and Variation Characteristics of Dissolved Lipid Biomarkers in a Typical Karst Underground River	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (1814)
Formation of Halogenated By-products in Co ²⁺ Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process	LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, <i>et al.</i> (1823)
Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile	DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (1831)
Influencing Factors of Assimilable Organic Carbon (AOC) Formation in Drinking Water During Ozonation Process	DONG Bing-zhi, ZHANG Jia-li, HE Chang (1837)
Wastewater Quantity and Quality Fluctuation Characteristics of Typical Area of Hybrid Sewage System	CHENG Xun, ZHANG Ming-kai, LIU Yan-chen, <i>et al.</i> (1845)
Preparation of HDTMA-modified Zeolite and Its Performance in Nitro-phenol Adsorption from Wastewaters	GUO Jun-yuan, WANG Bin (1852)
Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment	LI Xin, HU Hong-ying, YU Jun-yi, <i>et al.</i> (1858)
Magnetic Fe ₃ O ₄ Microparticles Conditioning-Pressure Electro-osmotic Dewatering (MPEOD) of Sewage Sludge	QIAN Xu, WANG Yi-li, ZHAO Li (1864)
Stability of Short-cut Nitrification Nitrogen Removal in Digested Piggery Wastewater with an Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor	SONG Xiao-yan, LIU Rui, SHUI Yong, <i>et al.</i> (1873)
Effect of Irrigation Patterns on Soil CO ₂ and N ₂ O Emissions from Winter Wheat Field in North China Plain	GUO Shu-fang, QI Yu-chun, YIN Fei-hu, <i>et al.</i> (1880)
Characteristics of Dissolved CH ₄ and N ₂ O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring	HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, <i>et al.</i> (1891)
Effect of Stimulated N Deposition on N ₂ O Emission from a <i>Stipa krylovii</i> Steppe in Inner Mongolia, China	YANG Han-yue, ZHANG Ting, HUANG Yong-mei, <i>et al.</i> (1900)
Response of Soil Respiration and Organic Carbon to Returning of Different Agricultural Straws and Its Mechanism	CAO Zhan-bo, WANG Lei, LI Fan, <i>et al.</i> (1908)
Spatial Variability and Distribution Pattern of Soil Organic Matter in a Mollisol Watershed of China	GAO Feng-jie, MA Quan-lai, HAN Wen-wen, <i>et al.</i> (1915)
Effects of Tillage on Distribution of Heavy Metals and Organic Matter Within Purple Paddy Soil Aggregates	SHI Qiong-bin, ZHAO Xiu-lan, CHANG Tong-ju, <i>et al.</i> (1923)
Distribution Characteristics and Potential Ecological Hazards Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing	ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, <i>et al.</i> (1931)
Contamination Assessment and Sources Analysis of Soil Heavy Metals in Opencast Mine of East Junggar Basin in Xinjiang	LIU Wei, YANG Jian-jun, WANG Jun, <i>et al.</i> (1938)
Effect of Nano-TiO ₂ on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil	ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, LIANG Li, <i>et al.</i> (1946)
Reduction Kinetics of Cr(VI) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic	MA Shao-yun, ZHU Fang, SHANG Zhi-feng (1953)
Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of <i>Acidithiobacillus</i> Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil	SONG Yong-wei, WANG He-ru, CAO Yan-xiao, <i>et al.</i> (1960)
Contribution of Particle Size and Surface Coating of Silver Nanoparticles to Its Toxicity in Marine Diatom <i>Skeletonema costatum</i>	HUANG Jun, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (1968)
Rhizospheric Mechanisms of <i>Hemerocallis middendorffii</i> Trautv. et Mey. Remediating Petroleum-contaminated Soil and Metabonomic Analyses of the Root Systems	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1978)
Effects of Thermophilic Composting on Antibiotic Resistance Genes (ARGs) of Swine Manure Source	ZHENG Ning-guo, HUANG Nan, WANG Wei-wei, <i>et al.</i> (1986)
Interaction Between Sulfonamide Antibiotics Fates and Chicken Manure Composting	LIN Hui, WANG Jian-mei, SUN Wan-chun, <i>et al.</i> (1993)

《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)

2016年5月15日 第37卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 5 May 15, 2016

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