

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

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

中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析	陈卓,刘峻峰,陶玮,陶澍 (2815)
中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单	刘海彪,孔少飞,王伟,严沁 (2823)
基于长时间序列的北京 PM _{2.5} 浓度日变化及气象条件影响分析	苗蕾,廖晓农,王迎春 (2836)
2004~2015年北京市清洁点臭氧浓度变化特征	
程念亮,李云婷,张大伟,陈添,魏强,孙彤卉,王步英,富佳明,何乐为,程兵芬,皮帅,马立光,崔继宪,孟凡 (2847)	
抗战胜利70周年大阅兵期间石家庄大气细颗粒物在线来源解析	
周静博,李治国,路娜,徐曼,杨鹏,高康宁,王建国,靳伟 (2855)	
成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征	蒋燕,贺光艳,罗彬,陈建文,王斌,杜云松,杜明 (2863)
嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析	
沈利娟,王红磊,李莉,吕升,袁婧,张孝寒,章国骏,王翥 (2871)	
泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析	张棕巍,胡恭任,于瑞莲,刘贤荣,胡起超,王晓明 (2881)
城市室内灰尘重金属水平、影响因素及健康风险:以贵阳市为例	李晓燕,汪浪,张舒婷 (2889)
桂林市酸雨变化特征及来源分析	郭雅思,于爽,黎泳珊,孙平安,何若雪 (2897)
农田土壤施用系列新型氮肥后气态氮(NH ₃ 和N ₂ O)减排效果比较:以夏玉米季为例	范会,姜姗姗,魏茨,蒋静艳 (2906)
青海南部高原积雪期与生长季高寒草甸土壤CO ₂ 、CH ₄ 和N ₂ O通量的观测	吴建国,周巧富 (2914)
三峡库区香溪河秋末至中冬CO ₂ 和CH ₄ 分压特征分析	张军伟,雷丹,肖尚斌,张成,穆晓辉,刘佳,李迎晨 (2924)
气候变化对于桥水库总磷与溶解氧的潜在影响分析	张晨,刘汉安,高学平,张文娜 (2932)
三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应:以兰陵溪小流域为例	
吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄,韩黎阳 (2940)	
入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究:以洱海北部流域为例	项颂,庞燕,储昭升,胡小贞,孙莉,薛力强 (2947)
库湾营养盐循环对三峡库区营养盐运输的影响:以草堂河为例	王晓彤,罗光富,操满,王雨春,汪福顺,邓兵 (2957)
农田溪流人工深潭地貌格局暂态存储特征分析	李如忠,黄青飞,钱靖,殷晓曦,韦林 (2964)
农田排水沟渠水体-底泥中溶质氮分布特征试验研究	李强坤,胡亚伟,宋常吉,彭聪 (2973)
三峡库区典型消落带土壤微生物生物量碳、氮的变化特征及其影响因素探讨	
柴雪思,雷利国,江长胜,黄哲,范志伟,郝庆菊 (2979)	
重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究	刘静,郑丙辉,刘录三,马迎群,林岗璇,汪星,夏阳 (2989)
深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究	崔晓宇,张鸿,罗骥,张若冰 (3001)
柘林湾表层沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价	卫亚宁,潘佳钊,宋玉梅,郭鹏然,王毅 (3007)
北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析	陈永娟,胡玮璇,庞树江,王晓燕 (3017)
昌邑滨海湿地沉积物的放射性核素水平与环境指示意义	王启栋,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁,曹磊 (3026)
甬醇对南山老龙洞地下水粪便污染的指示	廖昱,孙玉川,王尊波,梁作兵,张远瞩 (3034)
漳沱河冲洪积扇地下水中酚酸酯的污染现状与分布特征	昌盛,赵兴茹,刘琰,耿梦娇,肖肖翠 (3041)
雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,赵瑞一,梁作兵 (3049)
Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制	张翔凌,黄华玲,郭露,陈巧珍,阮聪颖,冷玉洁 (3058)
Ce ³⁺ 与Cu ²⁺ 协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究	张剑桥,迟惠中,宋阳,罗从伟,江进,马军 (3067)
Pt/生物炭电极反应器处理水中腐殖酸的研究	丁文川,向星光,曾晓岚,厉晓宇,梁国强, M. M. Mian (3073)
石墨烯-TiO ₂ 光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解	徐琪,周泽宇,王洪涛 (3079)
单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制	阳海,魏宏庆,胡乐天,胡倩,阳立平,刘华杰,易翔,易兵 (3086)
硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性	马航,朱强,朱亮,李祥,黄勇,魏凡凯,杨朋兵 (3094)
膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能	刘春,于长富,张静,陈晓轩,张磊,杨景亮 (3101)
ABR工艺ANAMMOX耦合短程硝化协同脱氮处理城市污水	吴鹏,张诗颖,宋吟玲,徐乐中,沈耀良,张婷 (3108)
活性污泥厌氧Fe(III)还原氨氧化现象初探	李祥,林兴,杨朋兵,黄勇,刘恒蔚 (3114)
低浓度氨氮废水单级自养脱氮EGSB反应器的快速启动	顾书军,方芳,李凯,刘勇,郭劲松,陈猷鹏,蒋甫阳 (3120)
超低溶解氧条件下的EBPR系统除磷性能	马娟,宋璐,俞小军,李璐,孙雷军,孙洪伟,李光银 (3128)
活性污泥表面性质对絮凝沉降性能与出水悬浮物的影响	何志江,赵媛,张源凯,王洪臣,齐鲁,尹训飞,张晓军 (3135)
山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估	
王菲,吴泉源,吕建树,董玉龙,曹文涛,康日斐,曹见飞 (3144)	
电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征	赵科理,傅伟军,叶正钱,戴巍 (3151)
我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究	冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽 (3160)
流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征	李鑫,杨军,饶伟,王代长,杜光辉,化党领,刘世亮,刘红恩 (3169)
聚羧基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中Cu ²⁺ 、Zn ²⁺ 的吸附特性	朱健,雷明婧,王平,张伟丽,陈仰 (3177)
新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价	王文东,刘荟,张银婷,杨生炯 (3186)
纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附	朱倩,李正魁,张一品,韩华杨,王浩 (3192)
鼠李糖脂与β-环糊精复合提取预测污染土壤中PAHs的生物有效性	
张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,王芳,王代长,蒋新 (3201)	
不同磷水平下丛枝菌根真菌对纳米氧化锌生物效应的影响	景新新,苏志忠,邢红恩,王发园,石兆勇,刘雪琴 (3208)
中美水生生物基准受试物种敏感性差异研究	王晓南,闫振广,余若祯,王婉华,陈丽红,刘征涛 (3216)
贫营养和痕量抗生素对质粒抗生素抗性适应度代价的影响	林文芳,陈胜,万堃,王春明,林惠荣,于鑫 (3224)
不同氮水平下间作对玉米土壤硝化势和氨氧化微生物数量的影响	吕玉,周龙,龙光强,汤利 (3229)
《环境科学》征订启事(3025) 《环境科学》征稿简则(3057) 信息(3072, 3085, 3143)	

重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究

刘静^{1,2}, 郑丙辉^{1,2*}, 刘录三^{1,2}, 马迎群^{1,2}, 林岢璇^{1,2}, 汪星^{1,2}, 夏阳^{1,2}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院国家环境保护河口与海岸带环境重点实验室, 北京 100012)

摘要: 河口潮汐、盐度、悬浮颗粒物特征因影响化学物质在水体与其他介质之间分配行为, 使得咸淡水生物利用度上产生差别, 造成咸淡水水质基准标准的差异。重金属如铜、锌、铅、镉和铬等指标由于广泛分布在淡水及海水中, 在较高的浓度下可具毒性效应, 是现行《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 和《海水水质标准》(GB 3097-1997) 常规监测项目。本研究以大辽河口为例, 探索这些重金属指标在咸淡水河口区衔接情况和响应规律。首先, 基于生物、化学和地质地理相似性确定潮汐界面(TCI)和河海边界(FSI)的位置, 划分为潮汐淡水区及混合区。其次, 分析了一个潮汐周期内重金属指标的变化特征, 以及潮汐淡水区及混合区内盐度和悬浮颗粒物对分配系数 K_d 的影响, 结果表明砷、镉和铬等指标更易受盐度的影响, 而锌、铜、铅和镍等指标更易受悬浮颗粒物和潮汐状态的影响。最后, 结合潮汐状态和分配系数研究结果, 根据这些指标在 TCI 和 FSI 的变化趋势, 归纳为两类响应规律: 第一类如砷、镉和铬等指标, 这类指标在 FSI 具有明显的突变点; 第二类如锌、铜、铅和镍等指标, 从 TCI 开始发生变化。两类指标在水相-沉积相-颗粒相介质的分配行为表明颗粒相和沉积相具有相似的变化趋势, 尤其颗粒相中的重金属浓度, 取决于悬浮颗粒物的浓度, 指标响应差异主要存在于水相中。通过本研究识别出易受不同环境因子(如盐度和 SS)控制的敏感指标, 提出需关注河口本身特征造成的指标背景差异的必要性, 将有助于我国现行水质标准制定、修订工作的实施和开展。

关键词: 重金属; 河口; 分配系数; 水-悬浮颗粒物-沉积物; 水质标准

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-2989-12 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.08.021

Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area

LIU Jing^{1,2}, ZHENG Bing-hui^{1,2*}, LIU Lu-san^{1,2}, MA Ying-qun^{1,2}, LIN Kui-xuan^{1,2}, WANG Xing^{1,2}, XIA Yang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Laboratory of Estuarine and Coastal Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: In China, trace metals (such as dissolved Cu, Zn, Pb, Cd, and Cr) are the routine mandatory monitoring indicators in existing Freshwater Quality Standard (FWQS, 2002) and Seawater Quality Standard (SWQS, 1997). Using Daliao River estuary as an example, we tried to research the general response patterns of these metals in estuarine system. Firstly, we determined the location of FSI (freshwater-seawater interface) and TCI (tidal currents interface), which were based on biological, chemical and geographic similarities by descriptive and quantitative methods, respectively. Secondly, two hypotheses were proposed to explain the difference based on distribution coefficient K_d along salinity and SS (suspended solids) gradient, these results revealed that the indicators for As, Cd and Cr may be prone to be affected by salinity, and the ones in the second pattern may be more sensitive to SS. Finally, we classified the response behaviors into two patterns based on the changing trends along the distance and magnitudes affected by the FSI and TCI: ① the obvious boundary break point from FSI for As, Cd and Cr; ② the boundary zones from TCI for Zn, Cu, Pb and Ni. The partitioning behaviors showed similar changing trends at particle and sediment phases, especially for particle phase, depending on the concentration of SS along the salinity. The difference between general behaviors for the two patterns mainly existed at water phase. In general, this paper highlighted the need to consider the background difference of trace metals and identified the sensitive indicators controlled by different environment factors (such as salinity and SS) based on the native estuarine characteristics. Our work will assist the implementation of updating the current water quality standards in China.

Key words: metals; estuarine; distribution behavior; water-SPM-sediment; water quality standard/criteria

收稿日期: 2015-12-28; 修订日期: 2016-03-30

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201309007); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07503-002)

作者简介: 刘静(1981~), 女, 博士后, 主要研究方向为水质标准及评价方法, E-mail: liujing@craes.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhengbh@craes.org.cn

河口是河流的终端,其特征在于它是盐水与淡水的混合区域,以反映在这过渡生态系统中物理、化学、生物以及他们之间交互作用. 首先是潮汐特征,河口由于受径流下泄与潮流上溯影响,污染物在河口输移、回荡,随潮汐涨落的时变特点十分明显. 其次是盐度梯度特征,盐度基本决定了水生生物类群的变化^[1]. 再次是最大浑浊带特征,具有高浓度的悬浮物质^[2]. 这些特征因影响化学物质在水体与其他介质之间分配行为,进而影响咸淡水生物利用度上的差别,造成咸淡水水质标准的差异^[3]. 如对于不可电离的有机物,因海水与淡水环境的不同而造成的分配系数差异并不大(差异系数小于2). 对于可电离的有机物,环境中 pH 值将会影响化学物质的水溶解性和分配. 对于其他不可电离的化学物质,比如痕量金属,其形态或特性会直接受海水离子组成的影响,从而使其溶解性和分配受到相当大的影响^[4].

痕量重金属如铜、锌、铅、镉等是浮游植物生长所必需的营养物质,但在较高的浓度下可致毒^[5-7]. 在这种情况下,通过营养转移和富集过程,微量重金属元素可能会导致环境的恶化和造成严重损害风险^[8,9]. 这类指标由于广泛分布在淡水以及海水中,是我国现行《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《海水水质标准》(GB 3097-1997)常规监测项目. 目前,我国河口区主要采用河海划线的方式进行管理,实际管理中往往随意性较大,陆域一侧执行《地表水环境质量标准》,海域一侧执行《海水水质标准》,但并未划定具体界限,厘清《地表水环境质量标准》和《海水水质标准》中相关指标在我国河口区的应用边界,对于客观反映同一水体的评价结果至关重要. 事实上,早在八九十年代,张经发现在河口区一定的盐度范围内,水相中的重金属浓度通常是增加的,甚至可达数倍,这个现象可以在我国其它河口发现,如黄河口、长江口、九龙江口^[10]. 然而这些指标在水质标准边界究竟如何变化在我国至今未见系统地报道.

河口需作为独立的水体类型进行管理^[11],早在 20 世纪 50 年代国际上提出了河口的相关定义,“河口是河水与海水混合并在一定程度上被海水冲淡的水体”^[12]. 之后屡次被更新^[13-17]. 以河口定义为基础,对河口划分的主要差异在于确定上游界限,究竟以盐度来划分上游界限,还是以潮汐作用来划分上游界限^[18]. 但在后来的研究中不断发现,潮汐淡水区这块区域对河流和河口都很重要. 本文以河口不

同界面为出发点,探讨了重金属指标在以盐度为基础的河海界面(freshwater seawater interface, FSI)和潮汐界面(tidal currents interface, TCI)的响应规律,具体内容包括:①以大辽河口为例,基于生物物理化学相似性定量与定性结合的方法确定 FSI 和 TCI;②结合河口关键因子盐度和悬浮颗粒物分析一个潮汐周期内重金属指标的变化特征;③分析盐度和悬浮颗粒物影响下相关指标分配系数的变化;④归纳出易受不同环境因子(如盐度、悬浮颗粒物等)影响的两类指标. 通过探索这些重金属指标在河口系统响应行为的一致性和差异性,有助于我国现行水质标准制修订工作的实施与开展.

1 材料与方法

1.1 研究区域及采样时间

大辽河水系包括浑河、太子河和大辽河干流及其支流,流域面积 12 216.39 km². 辽河径流因存在封冻期而对河口影响的时间节律性有着鲜明特点,年内季节分配极不均匀. 采样站点如图 1 所示,在 2013~2014 年期间,进行了 4 次采样,分别为 2013 年 5 月 13~16 日、2013 年 8 月 22~26 日、2013 年 11 月 17~20 日和 2014 年 5 月 20~24 日,并于 2013 年的 7 月 1 日 08:00 至 7 月 2 日 12:00,对辽河公园站位进行一个潮周期的连续采样(每 2 h 采样一次).

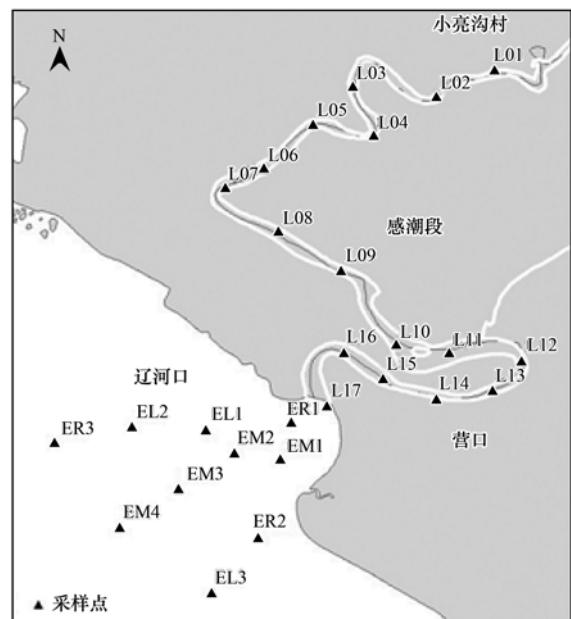


图 1 大辽河口研究区域及监测站位示意

Fig. 1 Study areas and fixed monitoring stations at Daliao River estuary

1.2 样品采集与处理

(1)上覆水和悬浮颗粒物样品的处理 用采水器采得表层水样,约 0.5 m 水深,分装于 500 mL 容器的塑料瓶中冷藏保存. Whatman 公司生产的 0.45 μm 醋酸纤维微孔滤膜先使用 5% 硝酸浸泡,高纯水清洗,低温烘干(60℃)至恒重,分上、下滤膜编号备用. 使用经预处理的上、下滤膜过滤分离悬浮颗粒物与上覆水,收集滤液后酸化用于测定上覆水中重金属含量,同时低温(50℃)烘干滤膜至恒重得到悬浮颗粒物待测.

(2)表层沉积物样品的采集与处理 用抓斗式重力采泥器采集表层沉积物样品,用木勺取顶部 0 ~ 5 cm 表层沉积物,将样品装入聚乙烯袋中密封,在实验室中于 -20℃ 条件下冷冻保存,经 FD-1A-50 型冷冻干燥机(西安德派生物仪器有限公司)冷冻干燥处理,用研钵研磨,过 100 目(0.149 mm)筛,保存于封口袋中,置于干燥器中. 沉积物样品测定重金属时采用 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 微波消解处理待测.

1.3 分析方法

(1)重金属总量分析方法 经预处理后的上覆水水样和沉积物样品,利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, 美国 Agilent 7500cx 型)测定样品中 As、Cd、Cr、Ca 和 Fe 等重金属总量;分析过程中所用聚四氟乙烯容器均在 1:1 硝酸中浸泡 48 h 以上,玻璃容器浸泡 24 h,高纯水冲洗后晾干. 分析所用酸均为优级纯,水为高纯水^[19].

(2)悬浮颗粒物重金属的总量分析方法 将过滤后烘干恒重的上滤膜放入微波消解管中,余下步骤同表层沉积物重金属总量分析方法. 实验过程中每批样品均做全程空白,以消除在样品处理及测定过程中可能带入的污染. 同时同步分析了由国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的多元素标准样品(GSB04-1767-2004)和由地球物理地球化学勘察研究所生产的水系沉积物成分分析标准(GBW 07309),以控制样品分析的精密度和准确度. 重金属元素平行样的相对误差 <5%,标准物的回收率在 80% ~ 120% 之间^[19,20].

1.4 重金属颗粒物-水分配系数的计算

水体中重金属的分配行为通过分配系数进行量化, $K_d (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ 被广泛用于定量表征在水体滞留时间、盐度以及悬浮颗粒物影响下的颗粒物-水体相互作用,计算公式如下:

$$K_d = \frac{[P]}{[D]} \quad (1)$$

式中, $[P]$ 为颗粒物中可交换的重金属浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), $[D]$ 为重金属溶解浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 河海界面 FSI 和潮汐界面 TCI 的确定

纵观美国、欧盟、澳大利亚等发达国家对各国河口边界的划定,潮汐作用可作为河口上边界划定方法之一. 大辽河口枯季受明显的潮汐流影响从河口口门上溯至 94km 的三岔河处^[19,20],因此,三岔河在本文既被视为潮汐界面 TCI,又作为大辽河口的上边界(图 2). 底栖动物因其时空上相对固定的生活习性,被用作河口生态系统变化常规监测指标. 图 2 为大辽河口咸淡水底栖动物物种随 TCI 沿程分布结果,可以看出,在 2013 年春季 L13 站位开始出现咸淡水底栖动物物种转换,而 L13 ~ L15 为无底栖动物区域(红色箭头). 本研究将上述底栖动物物种分析结果和盐度进行了相关性分析,发现 L13、L15 以及 L17 盐度几何均值分别约为 1‰、5‰和 10‰处(大辽河口 2013 年 ~ 2014 年期间 4 个航次相关数据),其中 L17 基本上以海水物种为主(图 3). 同时,图 4 中表层沉积物的不同粒径分布结果表明,L15 ~ L16 站位开始,粉质黏土、细砂含量显著增加,尤其是极细砂、粉质黏土,而中砂显著降低. 从底栖动物、盐度、沉积物的结果综合确定河海界面位于 L13 ~ L15 区域内,而在此范围内辽河公园作为显著的地理特征,被最终确定为大辽河口的河海界面 FSI(图 2). 此外,根据 TCI 和 FSI 界面,划分为两个区域:潮汐淡水区,即从 TCI 至 FSI 区域

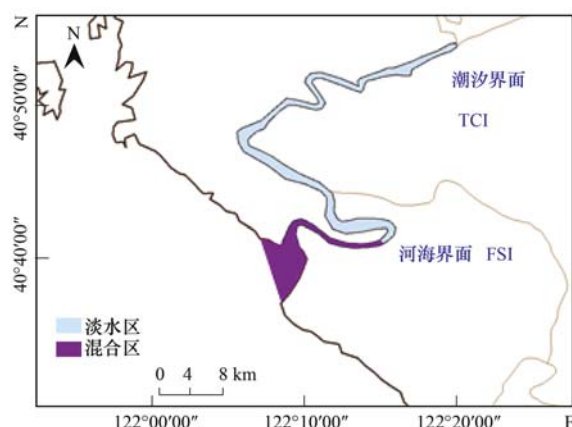


图 2 大辽河口潮汐界面 TCI 和河海界面 FSI 位置示意

Fig. 2 Tidal currents interface and river-sea interface scheme of Daliao River estuary

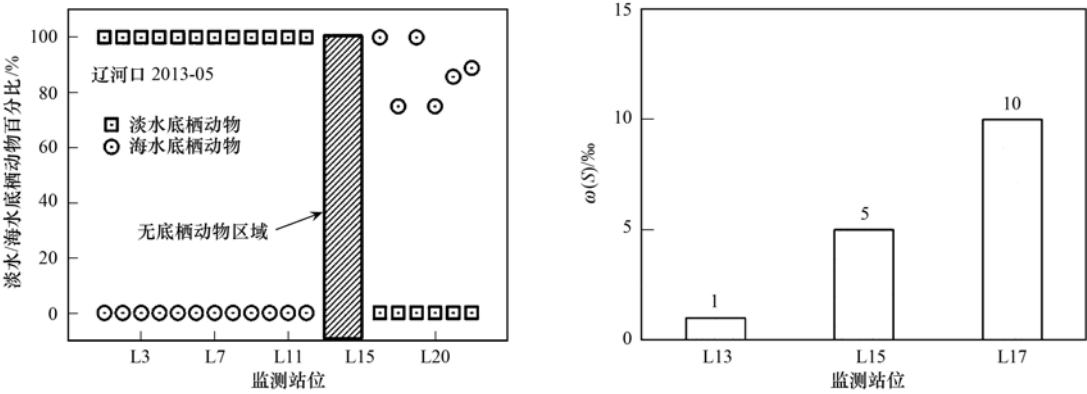


图 3 大辽河口咸淡水水生生物过渡区与盐度相关关系

Fig. 3 Switch relationship between freshwater-saltwater animals and salinity at Daliao River estuary

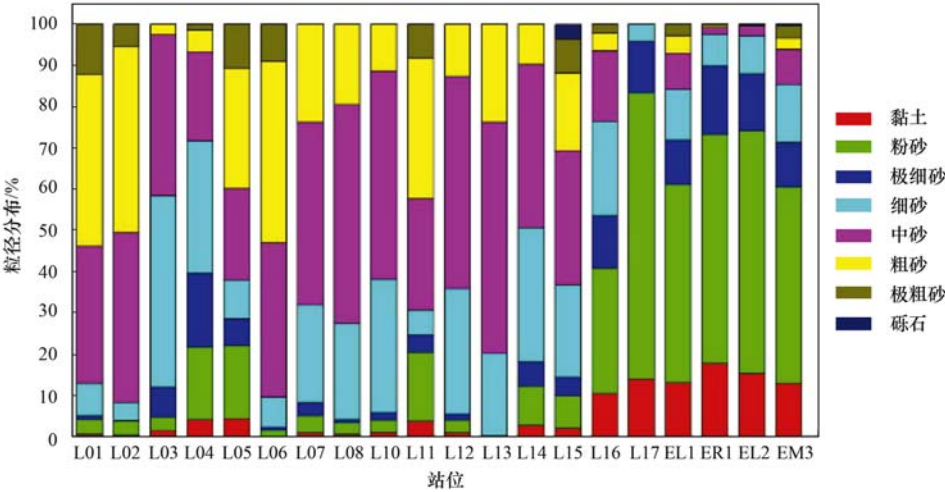


图 4 大辽河口表层沉积物的不同粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of surface sediment at Daliao River estuary

范围,从上边界至辽河公园范围,更多体现潮汐特征;咸淡水混合区:即从 FSI 至河口下边界区域范围,从辽河公园至下边界范围,更多体现盐度特征、最大浑浊带和淡水水生生物与海洋水生生物双向生态渐变特征。

2.2 一个潮汐周期内重金属指标的变化特征

河口典型特征之一即为潮汐特征,由于受径流下泄与潮流上溯影响,污染物在河口输移、回荡,随潮汐涨落的时变特点十分明显。为了分析潮汐状态对相关指标的影响,于 2013 年的 7 月 1 日 08:00 至 7 月 2 日 12:00,对辽河公园站进行了一个潮周期的连续采样(每 2 h 采样一次),最大潮位为 367 cm,最小潮位为 61 cm,实测潮位过程如图 5 所示。可以看出,大辽河口表现出半日潮特征,期间涨潮历时(06:00~12:00、18:00~23:00)和落潮历时(23:00~次日 06:00、12:00~18:00),涨落潮历时基本对

称。图 5 中悬浮颗粒物与潮位的变化特征基本保持一致,变化类似于塔玛河口(Tamar estuary),有研究表明悬浮颗粒物的中值粒径是潮汐状态的函数,且高潮时悬浮颗粒物的中值粒径明显比低潮时高数倍^[21]。而水体盐度和硬度在该时间周期半日潮特征在此处表现并不明显。可以发现,各指标及悬浮颗粒物浓度(除砷外)在 7 月 1 日 22:00 和 7 月 2 日 08:00 时均出现峰值。砷、铬、镉及铁指标不仅在涨潮时出现峰值,在低潮 7 月 1 日 10:00 和 7 月 2 日 18:00 时也出现了峰值,且浓度水平显著高于 7 月 1 日 22:00 和 7 月 2 日 08:00 的峰值,表明了砷、铬、镉及铁等指标除了受悬浮颗粒物、潮汐状态的影响外,盐度效应开始显现,从而导致在低潮时较高的浓度水平;对于溶解锌、铜、铅、镍等指标,涨潮期间重金属的浓度比其他的时间浓度高,基本与悬浮颗粒物、潮位时间基本吻合,在盐度或硬度峰值

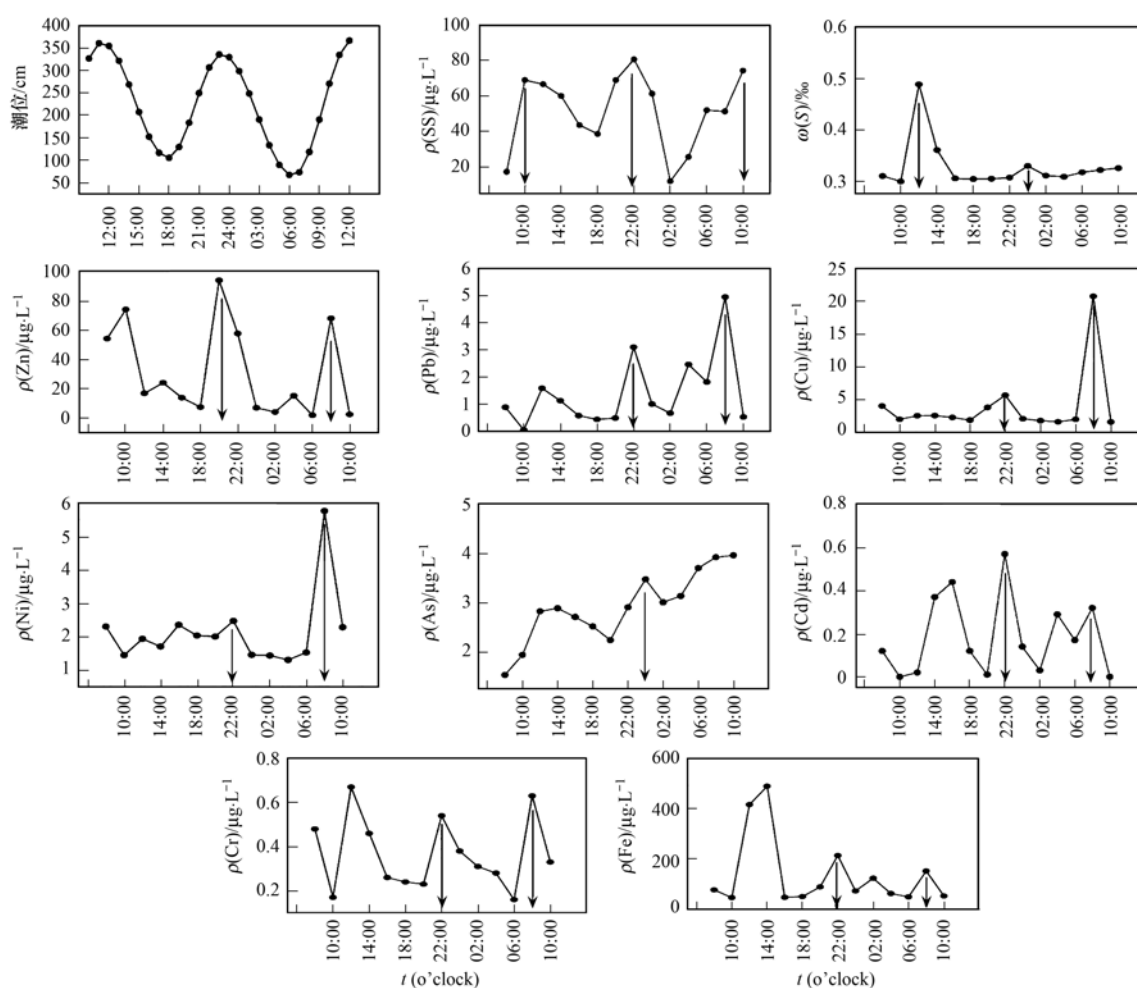


图5 一个潮周期内辽河公园连续站位各重金属指标的变化特征

Fig. 5 Changes of all the heavy metals indicators within a tidal cycle at Liaoh Park continuous stations

时表现较弱的响应特征, 主要受悬浮颗粒物及潮汐状态的影响。

2.3 在 FSI 和 TCI 界面盐度和悬浮颗粒物对重金属分配系数的影响

河口盐度和悬浮颗粒物都将影响化学物质在水体与其他介质之间分配行为, 本部分将继续通过分配系数深入说明在 FSI 和 TCI 界面处的响应差异。图 6 和图 7 分别是不同指标颗粒物-水界面分配系数 K_d 随盐度和悬浮颗粒物的变化趋势。可以看到, 砷、镉、铬等指标随盐度的增加分配系数 K_d 呈现下降的趋势。此外, 河口 FSI 界限外(L13 ~ L17 站位), 发现分配系数 K_d 向河一侧和向海一侧呈现明显差异。向河和向海区域数据集的差异采用 t -检验, 选择向河一侧和向海一侧所有监测站点分配系数的中位值作为潮汐淡水区和混合区阈值进行比较(表 1)。发现该类指标(如砷、镉、铬)分配系数 K_d 有显著差异($P < 0.05$), 其比值序列为: $\text{Cr} > \text{Cd} >$

As , 表明潮汐淡水区和混合区相关指标的分配系数 K_d 随盐度具有不同的斜率, 从而使得混合区铬的浓度是潮汐淡水区的 6 倍, 镉的浓度是 5 倍, 以及砷是 4 倍, 浓度显著增加。潮汐淡水区分配系数 $\lg K_d$ 中位值分别为 $\lg K_d\text{-Cr}$: 3.32、 $\lg K_d\text{-Cd}$: 2.04, $\lg K_d\text{-As}$: 1.43, 而混合区中位值则为 $\lg K_d\text{-Cr}$: 1.86、 $\lg K_d\text{-Cd}$: 0.77 和 $\lg K_d\text{-As}$: 0.58。分配系数 K_d 向河一侧与向海一侧的比率($K_d\text{-river}/K_d\text{-marine}$ ratio)分别为 28.84 (Cr)、18.62 (Cd)以及 7.08 (As)。也就是说, 由于在混合区较强的解吸效应使得铬的浓度比镉和砷增加更快。

同时, 对于铅、镍等指标, 分配系数 K_d 随着盐度的增加而轻微下降, 表明这类指标在盐度的影响下相比第一类指标易于平衡^[22]。同样对潮汐淡水区和混合区的分配系数 K_d 进行了 t -检验, 结果发现并没有显著差异($P > 0.05$), 尤其对锌和铜在潮汐淡水区的分配系数 K_d 反而要大于混合区。对于

铅和镍, 潮汐淡水区中的分配系数 K_d ($\lg K_d$ -Pb: 2.72; $\lg K_d$ -Ni: 1.71) 小于混合区 ($\lg K_d$ -Pb: 3.47; $\lg K_d$ -Ni: 1.89). 另一方面, 分配系数 K_d 向河一侧与向海一侧的比率(K_d -river/ K_d -marine ratio)分别为 2.82 (Zn)、1.95 (Cu)、0.66 (Ni) 和 0.18 (Pb).

显然, 对于第二类指标分配系数 K_d 向河一侧与向海一侧的比率(K_d -river/ K_d -marine ratio)相比第一类指标更接近于 1, 表明了较弱的解吸作用, 尤其是铅和镍, 换言之, 这类指标在潮汐淡水区和混合区的分配行为受盐度的影响不大.

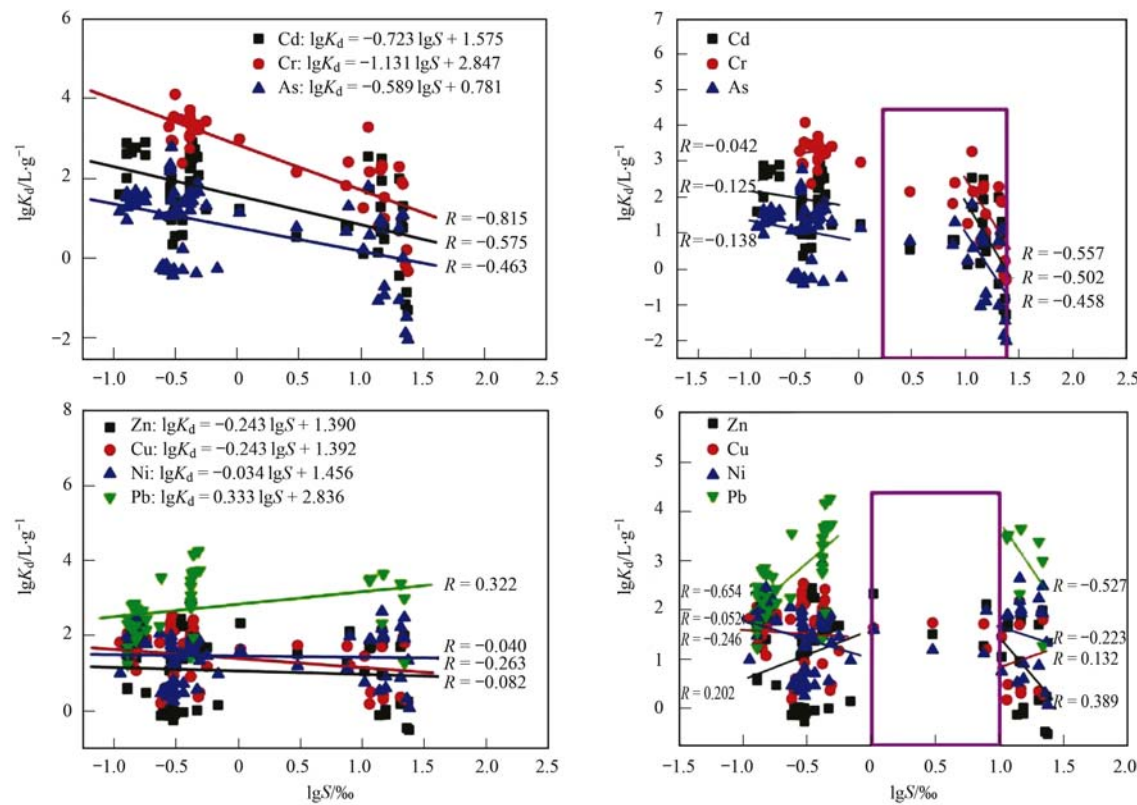


图 6 2013~2014 年大辽河口悬浮颗粒物-水相中溶解重金属的分配系数随盐度梯度的变化趋势

Fig. 6 Partitioning coefficient $\lg K_d$ of dissolved metal at particle-water interface along a salinity gradient at Daliao River estuary during 2013-2014

表 1 大辽河口潮汐淡水区及混合区重金属的分配系数比较

Table 1 Comparison of $\lg K_d$ for trace metals in river-marine boundary zones of Daliao River estuary

重金属	潮汐淡水区 $\lg K_d$ 中位值 / $L \cdot g^{-1}$	混合区 $\lg K_d$ 中位值 / $L \cdot g^{-1}$	潮汐淡水区 $\lg K_d$ 范围	混合区 $\lg K_d$ 范围	t-检验		$R^{1)}$
					F	Sig. ²⁾	
Cd	2.04	0.77	2.90 ~ 0.36	2.54 ~ -1.27	5.16	0.027 *	18.62
Cr	3.32	1.86	4.09 ~ 2.38	3.28 ~ -0.31	22.39	0.000 *	28.84
As	1.43	0.58	2.78 ~ -0.42	1.80 ~ -2.02	7.05	0.010 *	7.08
Zn	1.45	1.00	2.44 ~ 0.26	1.99 ~ -0.52	1.52	0.223	2.82
Cu	1.74	1.45	2.54 ~ 0.19	2.28 ~ 0.28	3.72	0.069	1.95
Ni	1.71	1.89	2.97 ~ 0.26	2.64 ~ 0.07	3.02	0.086	0.66
Pb	2.72	3.47	4.26 ~ 1.23	4.23 ~ 1.27	0.006	0.938	0.18
Mg	0.13	-1.37	0.52 ~ -1.79	0.30 ~ -3.08	0.942	0.335	31.62
Al	3.92	4.76	5.80 ~ 2.12	6.76 ~ 2.86	2.445	0.124	0.14
Mn	1.65	2.37	2.79 ~ 0.27	2.96 ~ 0.59	0.066	0.798	0.19
Fe	3.04	2.33	3.97 ~ 1.78	3.92 ~ 0.33	2.338	0.000 *	5.13

1) $R = K_d$ -river/ K_d -marine ratio; 2) * 表示 Sig. <0.05

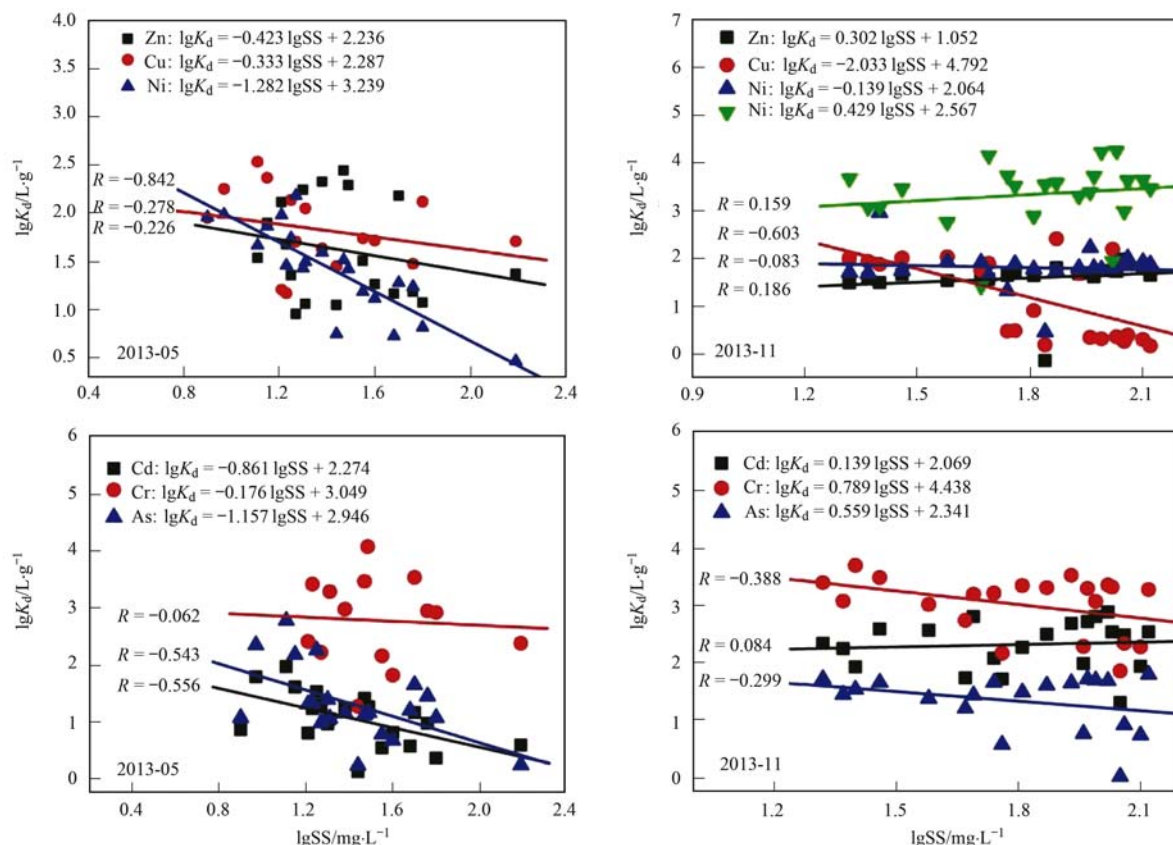


图7 2013~2014年大辽河口悬浮颗粒物-水相中溶解重金属的分配系数随悬浮颗粒物的变化趋势

Fig. 7 Partitioning coefficient $\lg K_d$ of dissolved metal at particle-water interface along a $\lg SS$ gradient at Daliao River estuary during two water periods in 2013-2014

另一方面,2013年两个水期的研究表明,两类指标中,除了Pb,多数指标的分配系数 K_d 随着悬浮颗粒物浓度的增加而减小.理论上,分配系数 K_d 的值与悬浮颗粒物的浓度无关,而实际上,由于颗粒浓度效应影响通常会随着悬浮颗粒物浓度的增加而减小^[23].在较高/较低的悬浮颗粒区域,由于吸附/解吸作用使得这些指标浓度增加/减小.尤其是最大浑浊区(盐度范围约1‰~10‰),盐度效应和颗粒物浓度效应(PCE)对这两种响应规律造成差异:①对于第一种指标,分配系数 K_d 主要受盐度效应影响,在盐度范围1‰~10‰外的潮汐淡水区和混合区具有显著的响应差异(t -检验);②对于第二种,分配系数 K_d 主要受颗粒物浓度效应影响,在盐度范围1‰~10‰外的潮汐淡水区和混合区没有显著的响应差异(t -检验),且相比第一种行为,向河一侧与向海一侧的比率($\lg K_{d\text{-river}}/\lg K_{d\text{-marine}}$ ratio)接近于1.总体而言,第一类指标易受盐度影响,而第二类指标对悬浮颗粒物更敏感.

2.4 典型河口系统重金属边界响应规律

为了印证河口系统中相关重金属指标的变化,

采用大辽河口2013年~2014年期间4个航次相关指标的几何平均值弱化偶然输入带来的误差影响.根据两个界面中相关指标不同的响应位置和强度,结合潮汐状态和分配系数研究结果,将指标变化归纳为两种响应规律:①从FSI(即混合区起点)开始有明显转折点,如砷、铬、镉、钙和铁等指标;②从TCI(即潮汐淡水区起点)开始发生变化,如锌、铜、铅、镍和锰等指标.

2.4.1 响应规律1

图8中可以看到盐度和悬浮颗粒物在距离潮汐界面TCI约60 000 m(L14: 55 247 m; L16: 61 816 m)处有非常明显的拐点,与河海界面FSI的位置相一致.悬浮颗粒物急剧增加,在此处形成最大浑浊带.溶解砷、铬、镉、钙和铁等指标在距离潮汐界面TCI大约50 000~60 000 m内指标没有明显的变化,而在60 000~80 000 m(L13~L15 站位)指标含量显著增加,呈现相对明显的河海界面特征,有明显的拐点.同时,可以发现这类指标在混合区的浓度高于潮汐淡水区,相关研究表明约90%的河流悬浮沉积物滞留在河口系统中^[24].底层沉积物的再

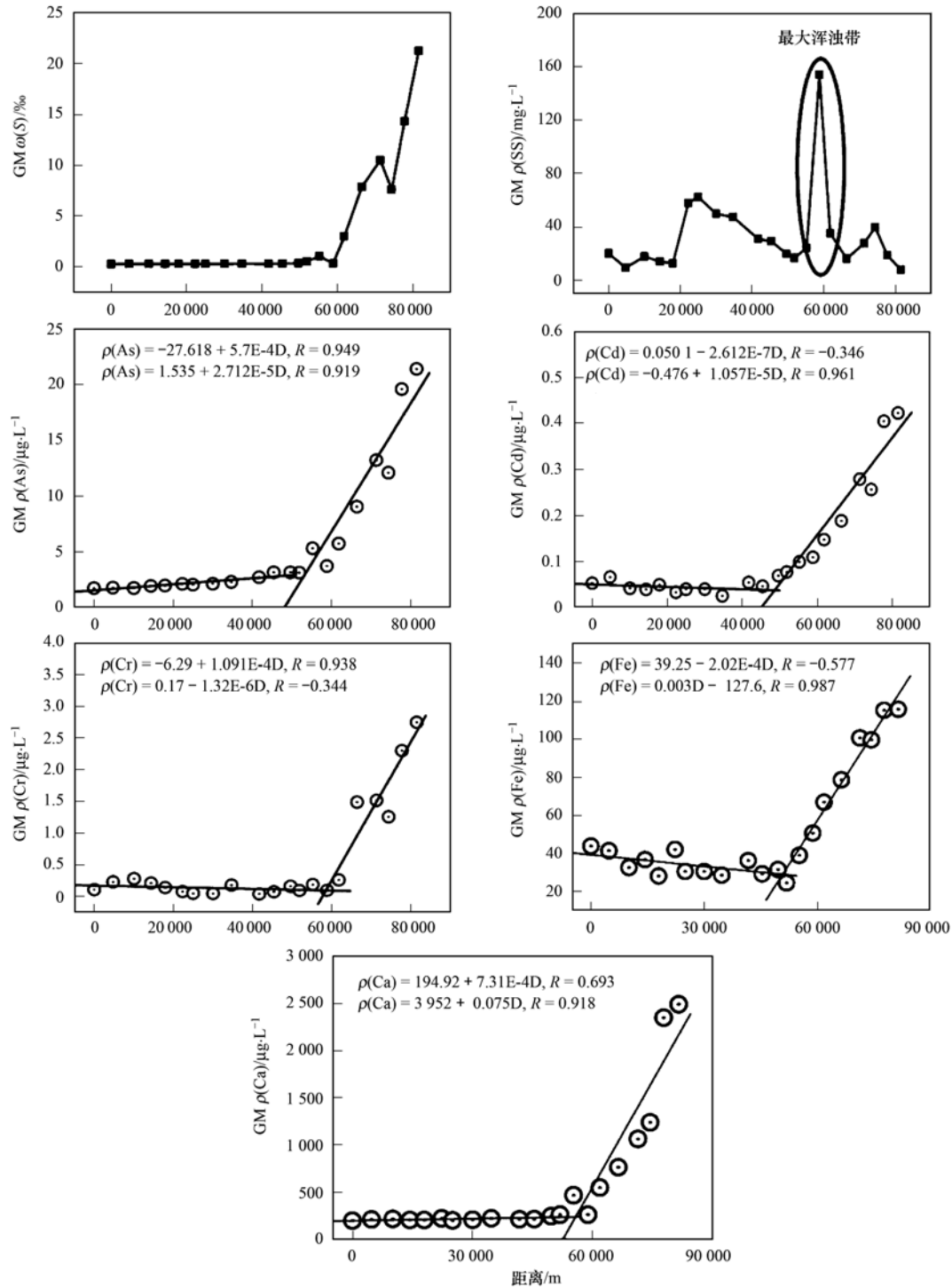


图 8 2013~2014 年溶解砷、铬、镉、钙和铁等指标随河口距离的变化趋势

Fig. 8 Relationships between the geometric mean (GM) of dissolved As, Cd, Cr, Ca, Fe and distance in water phases at Daliao River estuary during 2013-2014

悬浮可致重金属指标受相应的吸附-解吸作用,解吸至水体中,从而使得指标浓度增加数倍^[25].此外,这种现象也在黄河口出现过,在盐度较小且较高的浊度范围内(<10‰~15‰)溶解铁和锰出现了浓度最大值,这与解吸作用明显相关,最终导致浓度增加40%~60%^[10,26].

图9给出了大辽河口2013~2014年砷、铬、镉、钙和铁等指标在水-悬浮颗粒物-沉积物三相中的边界响应情况.发现这类指标在水体中和沉积物中从河海界面FSI开始具有类似的变化趋势,且具有较好的相关系数,如水体中镉的 $R=0.9832$,砷的 $R=0.9868$,铬的 $R=0.9785$;沉积物中镉的 R

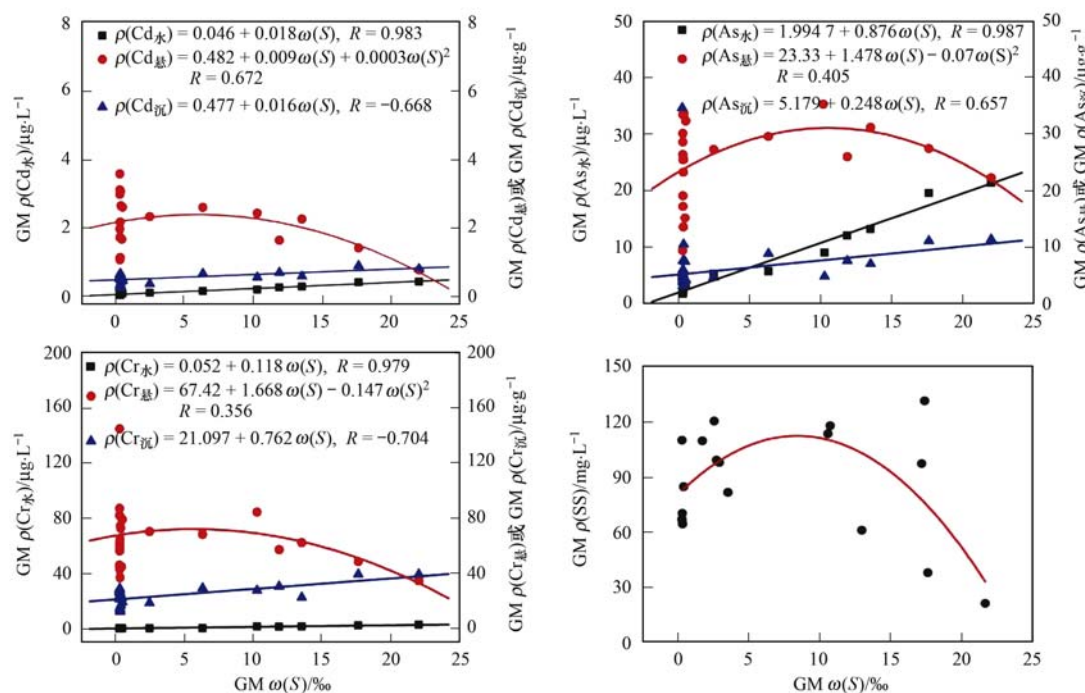


图9 2013~2014年砷、镉、铬、钙、铁等指标在水体-悬浮颗粒-沉积物相中的边界响应规律

Fig. 9 Boundary response profiles of As, Cd, Cr along a salinity gradient for particle-water-sediment phases at Daliao River estuary during 2013-2014

=0.6675, 砷的 $R=0.6567$, 铬的 $R=0.7035$ 。但在悬浮颗粒物中相关指标的浓度, 在盐度范围10‰以内呈现增加, 然后又明显下降趋势。这种空间变化趋势相似于悬浮颗粒物浓度随盐度梯度的变化, 表明了悬浮颗粒中的砷、镉、铬等指标基本上受悬浮颗粒物浓度的影响。同时, 悬浮颗粒物中重金属的浓度随着盐度的增加又明显下降, 这是由于污染的颗粒物质与相对洁净的海洋沉积物的混合作用^[26]。这种分布趋势在欧洲及北美大潮河口(例如 Gironde 以及 Scheldt 河口)研究中也出现过^[27,28]。这类指标在水相中具有较强的盐度效应, 如镉指标, 由于水体中较易形成氯络合物导致在固相中具有相对较弱的吸附能力^[10]。随着盐度的增加, 水体中的微量元素(Na、K、Ca 和 Mg)的浓度也随之增加, 会和重金属的吸附点形成竞争作用^[29], 从而导致镉在悬浮颗粒物中解吸量增加, 这种现象在 Forth Estuary (Scotland)^[30] 和 Scheldt Estuary^[31] 也出现过。

2.4.2 响应规律2

与响应规律1不同, 图10中溶解锌、铜、镍等指标从潮汐界面开始发生变化。即在潮汐界面 TCI 浓度就开始下降, 约在60 000~80 000 m (FSI, L13~L15 站位) 指标含量增加然后又下降的趋势。由

于在 TCI 至 FSI 的潮汐淡水区, 盐度几何均值均小于1‰, 主要受潮汐状态影响下悬浮颗粒物浓度的作用。塔玛河口(Tamar Estuary)研究显示, 悬浮颗粒物的中值粒径是潮汐状态的函数^[21]。这是因为理论上分配系数 K_d 虽与颗粒物浓度无关, 但随着颗粒物浓度的增加呈负相关, 即颗粒物浓度效应。河口动力的本质即为颗粒物浓度效应产生的显著时空差异, 尤其是潮汐淡水区^[32]。此外, 溶解锌、铜、镍等指标大约在50 000~80 000 m, 即 FSI 处, 浓度又明显增加, 可能受最大浑浊带的影响, 相似于 Amazon、Gironde、Orinoco 和长江口^[10]。

图11给出了大辽河口2013~2014年溶解锌、铜、铅、镍等指标在水-悬浮颗粒物-沉积物三相中的边界响应情况。发现这类指标在水体和沉积物中从潮汐界面 TCI 开始具有类似的变化趋势, 水相中除了锌指标外其他指标基本上浓度随着盐度的增加而下降, 且在沉积相中浓度增加。对于悬浮颗粒物中的浓度, 趋势相似于第一种指标的变化趋势(如砷、镉、铬等)。实际上, 指标铅的分布呈现较差的保守混合行为, 因为该指标在混合区相对稳定, 在河流及海洋中没有太大差异, 曾经也被证实^[10]。此外, 还原条件能使沉积物颗粒铁锰氧化物发生解离作用, 导致其它重金属的解吸作用, 如铁锰

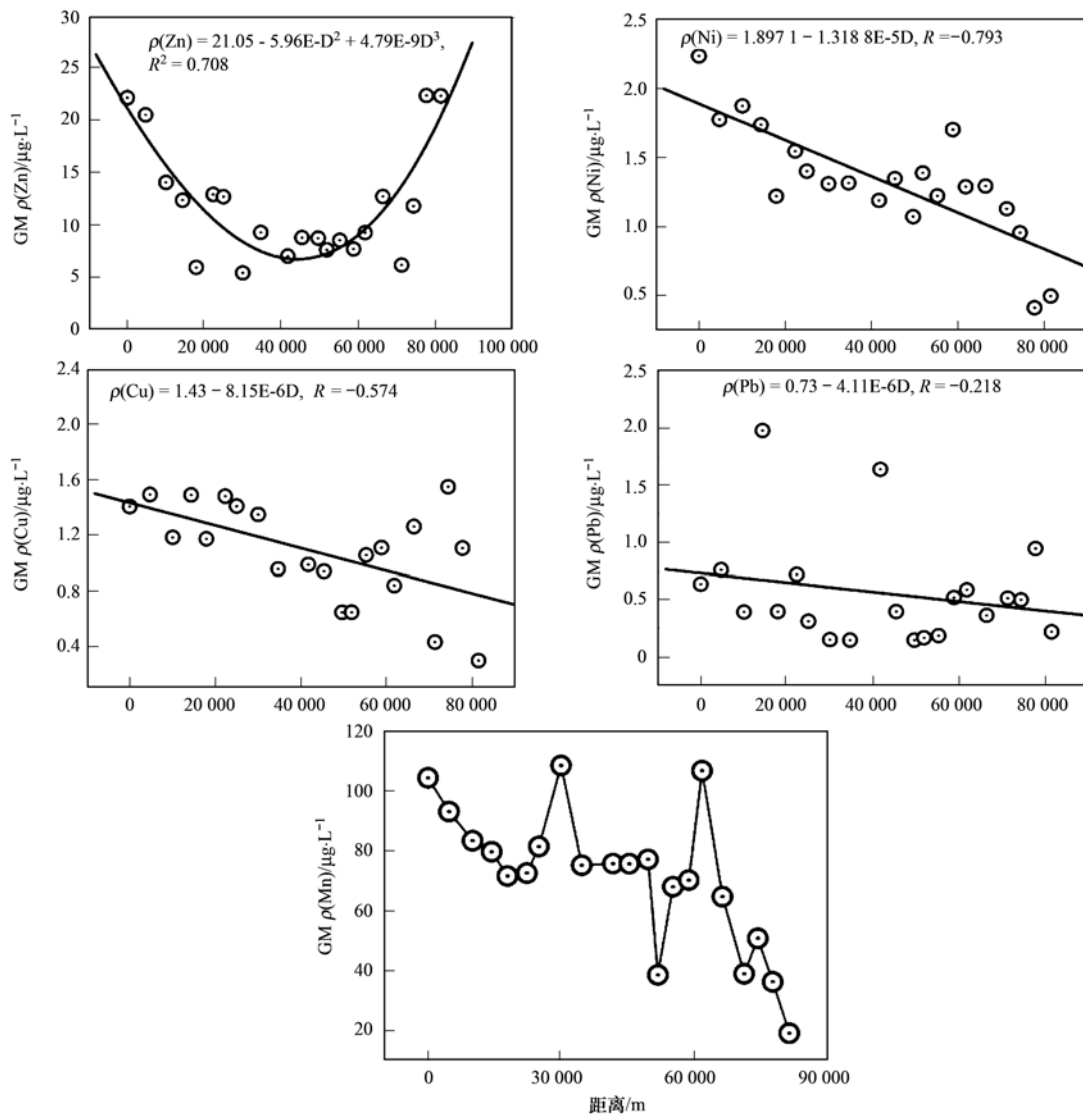


图 10 2013~2014 年溶解锌、铜、铅、镍等指标随河口距离的变化趋势

Fig. 10 Boundary response profiles between the geometric mean of dissolved Zn, Cu, Ni, Pb and distance in water phases at Daliao River estuary during 2013-2014

氧化物上结合的溶解锌、铜、铅、镍等指标^[33]。

3 结论

(1) 根据确定的河海界面 FSI 和潮汐界面 TCI, 经潮汐状态和分配系数研究发现, 砷、镉、铬、钙、铁等指标分配系数 K_d 主要受盐度效应影响, 在盐度几何均值范围 1‰~10‰ 外的潮汐淡水区和混合区具有显著的响应差异; 对于溶解锌、铜、锌、镍等指标分配系数 K_d 主要受颗粒物浓度效应影响, 在盐度几何均值范围 1‰~10‰ 外的潮汐淡水区和混合区没有显著的响应差异, 向河一侧与向海一侧中位值比率 ($K_{d\text{-river}}/K_{d\text{-marine}}$ ratio) 接近于 1。总体而言, 第一类指标易受盐度影响, 而第二类指标对悬浮颗粒物更敏感。

(2) 结合潮汐状态和分配系数研究结果, 以及两个界面中相关指标不同的响应位置和强度, 将重金属指标在两个界面的变化趋势归纳成两类响应规律: 第一类, 砷、镉和铬等指标, 在河海边界具有明显的突变点; 第二类, 锌、铜、铅和镍等指标, 从潮汐边界开始就发生变化。两类指标在水相-沉积相-颗粒相介质的分配行为表明颗粒相和沉积相具有相似的变化趋势, 尤其颗粒相中的重金属浓度, 取决于悬浮颗粒物的浓度, 指标响应差异主要存在于水相中。

(3) 提出需关注河口本身特征造成的指标背景差异的必要性, 在其它河口适用性如何有待进一步证实, 有助于我国河口水环境风险评估和现行水质标准制修订工作的实施和开展。

致谢: 特别感谢中国环境科学研究院国家环境

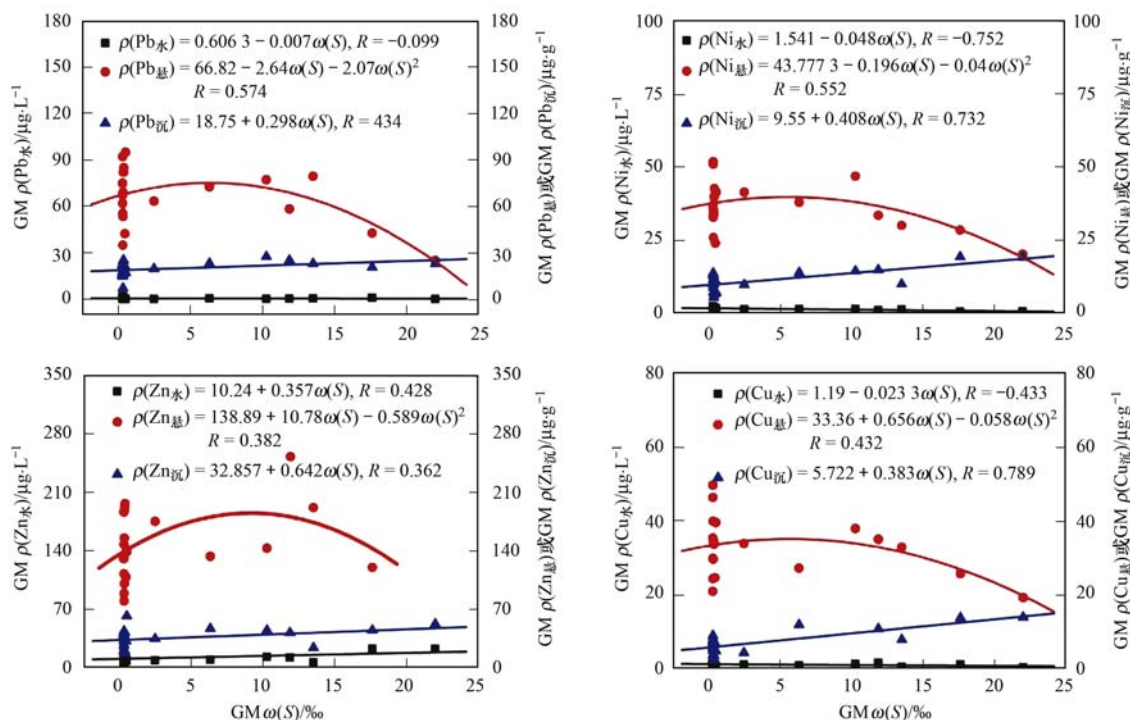


图 11 2013 ~ 2014 年溶解锌、铜、锌、镍等指标在水体-悬浮颗粒-沉积物相中的边界响应规律

Fig. 11 The partitioning behavior of Zn, Cu, Ni, Pb along a salinity gradient for particle-water-sediment phases at Daliao River estuary during 2013-2014

保护河口与海岸带环境重点实验室秦延文研究员提供的数据支持,乔飞博士提供的潮汐数据,在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] McLusky D S. Ecology of estuaries[M]. London: Heinemann, 1971.
- [2] 俞志明. 长江口水域富营养化[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [3] Newman M C, Roberts Jr M H, Hale R C 著. 郑丙辉, 王丽平, 雷坤, 译. 河口与海岸带风险评价[M]. 北京: 海洋出版社, 2011.
- [4] 杨霓云, 王宏. 新化学物质环境风险评估技术方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [5] 李飞, 徐敏. 海州湾表层沉积物重金属的来源特征及风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 1035-1040.
- [6] Peers G, Quesnel S A, Price N M. Copper requirements for iron acquisition and growth of coastal and oceanic diatoms [J]. Limnology and Oceanography, 2005, **50**(4): 1149-1158.
- [7] Boyle E, Collier R, Dengler A T, et al. On the Chemical mass-balance in estuaries [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, **38**(11): 1719-1728.
- [8] Stankovic S, Jovic M. Health risks of heavy metals in the Mediterranean mussels as seafood[J]. Environmental Chemistry Letter, 2012, **10**(2): 119-130.
- [9] Paraskevopoulou V, Zeri C, Kaberi H, et al. Trace metal variability, background levels and pollution status assessment in line with the water framework and Marine Strategy Framework EU

Directives in the waters of a heavily impacted Mediterranean Gulf [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, **87**(1-2): 323-337.

- [10] Zhang J. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1995, **41**(6): 631-658.
- [11] 郑丙辉, 刘静, 刘录三. 探析入海河口水质评价标准的合理性[J]. 环境保护, 2016, **44**(S1): 43-47.
- [12] Ketchum B H, Rawn A M. The flushing of tidal estuaries [J]. Sewage and Industrial Wastes, 1951, **23**(2): 198-209.
- [13] Pritchard D W. Salinity distribution and circulation in the Chesapeake Bay estuarine system [J]. Journal of Marine Research, 1952, **11**(2): 106-123.
- [14] Emery K O, Stevenson R E. Estuaries and lagoons: I. Physical and chemical characteristics [A]. In: Hedgpeth J W (Ed.). Treatise on Marine Ecology and Paleoecology [M]. Madison, Wisconsin: Geological Society of America, 1957. 673-750.
- [15] Dionne J C. Towards a more adequate definition of the St. Lawrence estuary [J]. Zeitschrift für Geomorphologie, 1963, **7**(1): 36-44.
- [16] Pritchard D W. What is an estuary: physical viewpoint [A]. In: Lauff G H (Ed.). Estuaries [M]. Washington, DC: American Association for the Advancement of Science Publication, 1967, **83**: 3-5.
- [17] Fairbridge R W. The estuary: its definition and geochemical role [A]. In: Olausson E, Cato I (Eds.). Chemistry and Geochemistry of Estuaries [M]. New York: John Wiley & Sons, 1980.

- [18] Day Jr J W, Hall C A S, Kemp W M, *et al.* Estuarine ecology [M]. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [19] 张雷, 秦延文, 马迎群, 等. 大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3336-3345.
- [20] Ma Y Q, Qin Y W, Zheng B H, *et al.* Seasonal variation of enrichment, accumulation and sources of heavy metals in suspended particulate matter and surface sediments in the Daliao river and Diliao river estuary, Northeast China [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **73**(9): 5107-5117.
- [21] Bale A J, Barrett C D, West J R, *et al.* Use of in-situ laser diffraction particle sizing for particle transport studies in estuaries [A]. In: McManus J, Elliott M (Eds.). Developments in Estuarine and Coastal Study Techniques [M]. Fredensborg, Denmark; Olsen and Olsen, 1989. 133-138.
- [22] Tappin A D, Millward G E, Statham P J, *et al.* Trace metals in the central and southern North Sea[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1995, **41**(3): 275-323.
- [23] Santschi P H, Lenhart J J, Honeyman B D. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries; the role of natural organic matter[J]. Marine Chemistry, 1997, **58**(1-2): 99-125.
- [24] 李锦霞, 陈泽夏, 杜荣归, 等. 厦门港表层海水痕量重金属含量及其分布特征[J]. 海洋学报, 1987, **9**(4): 450-455.
- [25] 郭劳动, 洪华生, 陈敬虔, 等. 厦门西港和九龙江口悬浮颗粒中主要元素含量及其控制因素的研究[J]. 海洋科学, 1991, **15**(2): 37-41.
- [26] Zhang J, Huang W W, Martin J M. Trace metals distribution in Huanghe (Yellow River) estuarine sediments [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1988, **26**(5): 499-526.
- [27] Regnier P, Wollast R. Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary[J]. Marine Chemistry, 1993, **43**(1-4): 3-19.
- [28] Salomons W, Förstner U. Metals in the hydrocycle[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 215-257.
- [29] Tam N F Y, Wong Y S. Mangrove soils in removing pollutants from municipal wastewater of different salinities[J]. Journal of Environmental Quality, 1999, **28**(2): 556-564.
- [30] Balls P W, Laslett R E, Price N B. Nutrient and trace metal distributions over a complete semi-diurnal tidal cycle in the Forth estuary, Scotland [J]. Netherlands Journal of Sea Research, 1994, **33**(1): 1-17.
- [31] Gerringa L J A, de Baar H J W, Nolting R F, *et al.* The influence of salinity on the solubility of Zn and Cd sulphides in the Scheldt estuary[J]. Journal of Sea Research, 2001, **46**(3-4): 201-211.
- [32] Turner A, Millward G E. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2002, **55**(6): 857-883.
- [33] Shiller A M, Boyle E A. Variability of dissolved trace metals in the Mississippi river [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, **51**(12): 3273-3277.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Source Attribution of SOA in China	CHEN Zhuo, LIU Jun-feng, TAO Wei, <i>et al.</i> (2815)
Emission Inventory of Heavy Metals in Fine Particles Emitted from Residential Coal Burning in China	LIU Hai-biao, KONG Shao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (2823)
Diurnal Variation of PM _{2.5} Mass Concentration in Beijing and Influence of Meteorological Factors Based on Long Term Date	MIAO Lei, LIAO Xiao-nong, WANG Ying-chun (2836)
Characteristics of Ozone Background Concentration in Beijing from 2004 to 2015	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2847)
Online Sources about Atmospheric Fine Particles During the 70th Anniversary of Victory Parade in Shijiazhuang	ZHOU Jing-bo, LI Zhi-guo, LU Na, <i>et al.</i> (2855)
Pollution Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter in Chengdu Plain	JIANG Yan, HE Guang-yan, LUO Bin, <i>et al.</i> (2863)
Observation Analysis on the Characteristics of Meteorological Elements and Pollutants During a Continuous Fog and Haze Episode in Spring in Jiaying City	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LI Li, <i>et al.</i> (2871)
Characteristics and Source Apportionment of Metals in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2881)
Level and the Courses of Heavy Metals and Its Risk Assessment in Indoor Dust of City: Take Guiyang as a Case	LI Xiao-yan, WANG Lang, ZHANG Shu-ting (2889)
Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin	GUO Ya-si, YU Shi, LI Yong-shan, <i>et al.</i> (2897)
Assessment of Gaseous Nitrogen (NH ₃ and N ₂ O) Mitigation After the Application of a Range of New Nitrogen Fertilizers in Summer Maize Cultivation	FAN Hui, JIANG Shan-shan, WEI Ying, <i>et al.</i> (2906)
Soil CO ₂ , CH ₄ and N ₂ O Fluxes from Alpine Meadows on the Plateau of Southern Qinghai Province During Snow Cover Period and Growing Seasons	WU Jian-guo, ZHOU Qiao-fu (2914)
Partial Pressure of Carbon Dioxide and Methane from Autumn to Winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Jun-wei, LEI Dan, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2924)
Potential Impacts of Climate Change on Phosphorus and DO in Yuqiao Reservoir	ZHANG Chen, LIU Han-an, GAO Xue-ping, <i>et al.</i> (2932)
Land Use Structure Change and Its Control Effect of Nitrogen Output in a Small Watershed of Three Gorges Reservoir Area: A Case Study of Lanlingxi Watershed	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (2940)
Response of Inflow Water Quality to Land Use Pattern in Northern Watershed of Lake Erhai	XIANG Song, PANG Yan, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (2947)
Effect of Nutrient Cycles in Tributaries on the Transport of Nutrient in the Three Gorge Reservoirs: A Case Study of Caotang River	WANG Xiao-tong, LUO Guang-fu, CAO Man, <i>et al.</i> (2957)
Transient Storage Characteristics of Artificial Pool Geomorphic Structure in an Agricultural Headwater Stream	LI Ru-zhong, HUANG Qing-fei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (2964)
Distribution Characteristics of Solute Nitrogen in the Water-Sediment of Farmland Drainage Ditch	LI Qiang-kun, HU Ya-wei, SONG Chang-ji, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics and Influencing Factors of Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2979)
Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area	LIU Jing, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (2989)
Simulation of Multimedia Transfer and Fate of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region	CUI Xiao-yu, ZHANG Hong, LUO Ji, <i>et al.</i> (3001)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments of Zhelin Bay in Guangdong Province, China	WEI Ya-ning, PAN Jia-chuan, SONG Yu-mei, <i>et al.</i> (3007)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Beiyun River	CHEN Yong-juan, HU Wei-xuan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (3017)
Distribution and Environmental Significances of Radionuclides in the Sediment of the Changyi Coastal Wetland	WANG Qi-dong, SONG Jin-ning, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (3026)
Fecal Contamination in Laolongdong Underground River as Measured by the Sterol Biomarkers	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3034)
Distribution Characteristics and Pollution Status of Phthalate Esters in the Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, LIU Yan, <i>et al.</i> (3041)
Impacts of Land Use on the Source of Dissolved Fatty Acids in Epikarst Spring During Rainy Season	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3049)
Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, <i>et al.</i> (3058)
Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce ³⁺ and Cu ²⁺ Ions	ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, <i>et al.</i> (3067)
Removal of Humic Acid from Water Using Pt/biochar Electrode Reactor	DING Wen-chuan, XIANG Xing-guang, ZENG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3073)
Generation of Graphene-titanium Dioxide Nanotubes Catalytic Board and Its Photocatalysis Capability to Degrade Pentachlorophenol	XU Qi, ZHOU Ze-yu, WANG Hong-tao (3079)
Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO ₂ in Aqueous Solution	YANG Hai, WEI Hong-qin, HU Le-tian, <i>et al.</i> (3086)
Feasibility of Sulfur-based Autotrophic Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (3094)
Operation Performance of a Bioaugmented Membrane-aerated Biofilm Reactor Treating Atrazine Wastewater	LIU Chun, YU Chang-fu, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3101)
Nitrogen Removal of Municipal Wastewater by ANAMMOX Coupled Shortcut Nitrification in Anaerobic Baffled Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (3108)
Simultaneous Ferric Reduction with Ammonia Oxidation Phenomena in Activated Sludge in Anaerobic Environment	LI Xiang, LIN Xing, YANG Peng-bing, <i>et al.</i> (3114)
Rapid Start-up of One-stage Autotrophic Nitrogen Removal Process in EGSB Reactor for Wastewater with Low Concentration of Ammonia	GU Shu-jun, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (3120)
Phosphorus Removal Performance in EBPR System under Extra-low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3128)
Influence of Activated Sludge Surface Properties on Flocculating Settling and Effluent Suspend Solid	HE Zhi-jiang, ZHAO Yuan, ZHANG Yuan-kai, <i>et al.</i> (3135)
Spatial Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Typical Gold Mining Area of Shandong Province	WANG Fei, WU Quan-yuan, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (3144)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in an E-waste Dismantling Area and Their Distribution Characteristics	ZHAO Ke-li, FU Wei-jun, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (3151)
Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties	FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, <i>et al.</i> (3160)
Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method	LI Xin, YANG Jun, RAO Wei, <i>et al.</i> (3169)
Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions	ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping, <i>et al.</i> (3177)
Preparation and NH ₄ ⁺ -N Removal Performance of a Novel Filter Substrate Made from Sludges	WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, <i>et al.</i> (3186)
Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions	ZHU Qian, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (3192)
Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin and Rhamnolipid	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (3201)
Biological Effects of ZnO Nanoparticles as Influenced by Arbuscular Mycorrhizal Inoculation and Phosphorus Fertilization	JING Xin-xin, SU Zhi-zhong, XING Hong-en, <i>et al.</i> (3208)
Difference of Species Sensitivities for Aquatic Life Criteria in China and the USA	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, YU Ruo-zhen, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Low-level Nutrition and Trace Antibiotics on the Fitness Cost of Plasmids Bearing Antibiotic Resistance	LIN Wen-fang, CHEN Sheng, WAN Kun, <i>et al.</i> (3224)
Effect of Different Nitrogen Rates on the Nitrification Potential and Abundance of Ammonia-oxidizer in Intercropping Maize Soils	LÜ Yu, ZHOU Long, LONG Guang-qiang, <i>et al.</i> (3229)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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