

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第10期

Vol.33 No.10

**2012**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

淀山湖百年营养演化历史及营养物基准的建立 ..... 李小平, 陈小华, 董旭辉, 董志, 孙敦平 (3301)

矿化度作为蒙新高原湖泊营养物基准影响指标的可行性 ..... 席北斗, 张亚丽, 许秋瑾 (3308)

小波分析在湖泊常见浮游藻类荧光识别测定中的应用 ..... 张翠, 苏荣国, 宋志杰, 张珊珊, 王修林 (3314)

湖面亮温对巢湖水华影响的遥感监测分析 ..... 张红, 黄勇, 李莹 (3323)

基于地下水暴露途径的健康风险评价及修复案例研究 ..... 姜林, 钟茂生, 贾晓洋, 夏天翔, 姚珏君, 樊艳玲, 张丽娜, 唐振强 (3329)

基于多生物标志物污染指数法的北部湾潮间带污染程度评价 ..... 杜秀萍, 孟范平, 王志峰, 李祥蕾, 杨菲菲, 程凤莲, 杨跃志, 李正炎 (3336)

东海无机氮排海通量年际变化估算 ..... 吴家林, 方倩, 石晓勇, 李克强, 张传松, 王修林 (3344)

海洋酸化对大型海藻生长以及磷酸盐、硝酸盐吸收利用的影响 ..... 于娟, 张瑜, 杨桂朋, 田延旺 (3352)

北黄海表层沉积物中颗粒态磷的形态分布 ..... 孟佳, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (3361)

湖泊疏浚对沉积物再悬浮及磷迁移影响的模拟研究 ..... 余居华, 钟继承, 张银龙, 范成新, 何伟, 张雷, 唐阵武 (3368)

降雨条件下岩溶泉水中悬浮颗粒物的运移特征及来源分析 ..... 杨平恒, 刘子琦, 贺秋芳 (3376)

三峡水库试验性蓄水前后大宁河富营养化状态比较 ..... 张佳磊, 郑丙辉, 刘录三, 王丽婧, 吴光应 (3382)

三峡库区不同土地利用类型氮磷流失特征及其对环境因子的响应 ..... 曾立雄, 黄志霖, 肖文发, 田耀武 (3390)

山地城市地表径流源区水质特征监测研究 ..... 李立青, 单保庆, 赵建伟, 郭树刚, 高勇 (3397)

唐山开滦煤矿区土壤及地表水中 Se 元素赋存状态及其生态效应研究 ..... 张秀芝, 马忠社, 王荫楠, 王志军, 谢伟民 (3404)

西藏地表水中砷的分布 ..... 王明国, 李社红, 王慧, 肖唐付, 郑宝山 (3411)

锡林河流域地表水痕量元素的时空分布 ..... 薛丽洋, 吴锦奎, 张明泉, 丁永建, 叶柏生 (3417)

天津滨海地区表层沉积物中持久性有机污染物的含量特征与生态风险 ..... 卢晓霞, 张姝, 陈超琪, 侯珍, 杨君君 (3426)

松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价 ..... 裴海峰, 赵传冬, 刘应汉, 彭敏, 李括, 杨柯, 刘飞 (3434)

长江口近岸表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征 ..... 李涛, 侯立军, 刘敏, 赵迪, 尹国宇, 郑艳玲, 赵慧 (3443)

烟台四十里湾柱状沉积物氮形态地球化学特征 ..... 杨玉玮, 高学鲁, 李培苗 (3449)

黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义 ..... 姚鹏, 尹红珍, 姚庆祯, 陈洪涛, 刘月良 (3457)

含藻水中壬基酚的光降解转化研究 ..... 彭章娥, 冯劲梅, 何淑英, 吴峰 (3466)

硝酸铁-过硫酸盐改性 GAC 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化橙黄 IV ..... 张瑛洁, 徐淑芬, 廖霞, 曹天静, 杨榕, 李大鹏 (3473)

Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究 ..... 还中科, 宗恩敏, 魏丹, 万海勤, 郑寿荣, 许昭怡 (3479)

曝气稳定塘处理农村生活污水曝气控制条件研究 ..... 李怀正, 姚淑君, 徐祖信, 陈卫兵 (3484)

以亲水化改性聚氨酯为多孔载体的生物膜移动床反应器处理污水中试研究 ..... 王玉晓, 孔秀琴, 冯权, 卢海涛, 王德源, 唐黎明, 邢新会 (3489)

光催化降解渗滤液 DOM 不同组分的相对分子量变化特征 ..... 贾陈忠, 王焰新, 张彩香 (3495)

短程硝化-反硝化生物滤池脱氮机制研究 ..... 孙迎雪, 徐栋, 田媛, 李燕飞 (3501)

CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响 ..... 付昆明, 张杰, 曹相生, 李冬, 孟雪征 (3507)

MUCT 工艺全程硝化和短程硝化模式下反硝化除磷研究 ..... 曾薇, 王向东, 张立东, 李博晓, 彭永臻 (3513)

活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究 ..... 袁冬琴, 王毅力 (3522)

有机负荷条件对间歇式气提内循环反应器中好氧颗粒污泥形成的影响 ..... 刘孟媛, 周丹丹, 高琳琳, 马德方, 张予萌, 李克宇 (3529)

厌氧污泥降解动力学与生物多样性研究 ..... 曹新垵, 杨琦, 郝春博 (3535)

雌二醇在土壤/沉积物中的吸附特征及猪粪 DOM 对吸附的影响 ..... 张丰松, 李艳霞, 黄泽春, 杨明 (3542)

近海沉积物对粪固醇的等温吸附和热力学研究 ..... 张晓蕾, 薛文平, 徐恒振, 马新东 (3547)

甲苯在北京褐潮土中的运移分布及其 STOMP 模拟研究 ..... 韩春媚, 冉娟, 张慧, 李发生, 李雁, 谷庆宝 (3554)

聚丙烯酸钠为结合相的梯度扩散薄膜技术预测甘蔗田土壤中镉的生物有效性 ..... 王芳丽, 宋宁宁, 赵玉杰, 张长波, 沈跃, 刘仲齐 (3562)

土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd ..... 汤民, 张进忠, 张丹, 陈舜, 张训, 刘万平, 余建 (3569)

基于不同通车时间的路旁土壤重金属健康风险: 以连霍高速郑州—商丘段为例 ..... 谷蕾, 仝致琦, 宋博, 马建华 (3577)

生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险 ..... 卢再亮, 李九玉, 姜军, 徐仁扣 (3585)

沉积物中多环芳烃对反硝化功能基因垂直分布的影响 ..... 吴艳阳, 吴群河, 黄珊, 叶嘉欣, 张恒军, 张仁铎 (3592)

阴离子黏土(层状双氢氧化物)对鲑鱼精 DNA 在重金属作用下的保护作用研究 ..... 唐旖旎, 吴平霄, 朱能武 (3598)

预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对 As(III) 吸附的影响 ..... 梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 周立祥 (3606)

铜绿假单胞菌 ZGKD2 的重金属耐性机制研究 ..... 张玉秀, 王姣, 柴团耀, 张倩, 刘金光, 李霞, 白志强, 苏增健 (3613)

1 株 1,2-二氯乙烷降解菌的分离及降解特性研究 ..... 王小春, 陈东之, 金小君, 陈建孟 (3620)

PCBs 降解菌的筛选及其降解特性研究 ..... 史舜燕, 冯流, 龚吉 (3627)

青草沙水库蓄水期间细菌群落结构变化的初步研究 ..... 彭青, 谢冰, 袁琦, 黄智婷, 崔璐璐, 王文婷 (3634)

华北平原玉米-小麦轮作农田 N<sub>2</sub>O 交换通量的研究 ..... 裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 伦小秀, 牟玉静 (3641)

影响南京地区的两次典型空气污染过程分析 ..... 王飞, 朱彬, 康汉清, 高晋徽, 王瑛, 江琪 (3647)

济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究 ..... 刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 刘玉堂, 吕波 (3656)

活性炭分解臭氧机制研究 ..... 刘海龙, 张智辉, 张忠明, 焦媛媛, 王瑞军 (3662)

大气 O<sub>3</sub> 浓度升高对 2 种基因型矮菜豆丛枝菌根 (AM) 结构及球囊霉素蛋白产生的影响 ..... 王鹏腾, 刁晓君, 王曙光 (3667)

铝胁迫下外源钙对外生菌根真菌抗氧化保护酶活性的影响 ..... 王明霞, 黄建国, 袁玲, 周志峰 (3675)

锌冶炼不同群落生境蟋蟀汞污染 ..... 郑冬梅, 李昕馨, 罗庆 (3680)

《环境科学》征订启事 (3313) 《环境科学》征稿简则 (3322) 信息 (3328, 3512, 3561, 3640)

# 黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义

姚鹏<sup>1,2</sup>, 尹红珍<sup>1</sup>, 姚庆祯<sup>1</sup>, 陈洪涛<sup>1</sup>, 刘月良<sup>3</sup>

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋有机地球化学研究所, 青岛 266100; 3. 山东黄河三角洲国家级自然保护区管理局, 东营 257091)

**摘要:** 对黄河口湿地表层土壤中的总有机碳、正构烷烃等进行了分析, 计算了正构烷烃分子指标, 探讨了其物源指示意义, 并对不同采样区域和采样时间的结果进行了比较. 结果表明, 黄河口湿地土壤中正构烷烃以高碳奇数烷烃 ( $C_{25} \sim C_{33}$ ) 为主, 说明土壤有机质主要来自于陆地高等植物, 而样品中未分离混合物的存在表明土壤可能受到了油类污染. 土壤中总的正构烷烃含量有明显的时间和区域差异, 总的变化范围在  $0.57 \sim 3.90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . 在 2009 年 4 月 (枯水期) 总的正构烷烃含量相对 6 月 (调水调沙期间) 要高, 以黄河口湿地核心恢复区最高, 其次是黄河入海前最后一个浮桥下方的黄河北岸, 最后是黄河故道区域, 而 6 月的变化趋势与此相反. 这一变化趋势与总有机碳是一致的, 而与中值粒径的变化趋势相反, 反映了两个不同的采样时间水环境条件的差异. 基于正构烷烃的分子指标, 如平均链长 ACL、奇偶优势度 OEP、烷烃指数 AI、碳优势指数 CPI 和陆海比 TAR 等表明黄河口湿地土壤的有机质的成熟度较低, 有较强的陆源高等植物输入优势, 且主要来自于草本植物. 与其他指标相比, 陆海比指标 TAR 更好地反映了水环境条件的变化.

**关键词:** 黄河口湿地; 土壤有机质; 来源; 正构烷烃; 分子指标

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)10-3457-09

## Composition of *n*-Alkanes in Soils of the Yellow River Estuary Wetlands and Their Potential as Organic Matter Source Indicators

YAO Peng<sup>1,2</sup>, YIN Hong-zhen<sup>1</sup>, YAO Qing-zhen<sup>1</sup>, CHEN Hong-tao<sup>1</sup>, LIU Yue-liang<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Institute of Marine Organic Geochemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. Yellow River Delta National Nature Reserve Administration Bureau, Dongying 257091, China)

**Abstract:** Surface soil samples from the Yellow River Estuary Wetlands were analyzed for total organic carbon (TOC) and *n*-alkanes. Molecular indicators of *n*-alkanes were calculated and their potential as organic matter source indicators was discussed and compared among different sampling areas and times.  $C_{25}\text{-}C_{33}$  *n*-alkanes with odd-to-even predominance were observed in most surface soils of the wetlands, suggesting the dominant contribution of terrestrial higher plants for the soil organic matter (SOM), and the ubiquitous presence of unresolved complex mixture indicated the presence of petroleum contamination. Total *n*-alkane concentrations in soils varied from  $0.57 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  to  $3.90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , and distinct spatial and temporal differences were observed. In April 2009 (dry season), total *n*-alkane concentration was higher than that in June 2009 (during water-sediment regulation) with the maximum concentration observed at the core area of the wetlands, followed by the north side of the Yellow River after the last pontoon bridge, and the abandoned channel area of the Yellow River. The opposite trend of total *n*-alkane concentration was observed in June. The variation of total *n*-alkane concentration at two sampling time points were positively correlated with TOC and negatively correlated with sediment grain size, suggesting the influence of hydro-environment on the accumulation of soil organic matter. Molecular indicators of *n*-alkanes, such as average chain length (ACL), odd-even predominance (OEP), alkane index (AI), carbon preference index (CPI) and Terrigenous/Aquatic Ratio (TAR) indicated that the maturity of organic matter in soils of the wetlands was low, and the dominant source of the SOM was terrestrial higher plants and mainly herbaceous plants. Compared with other indicators, TAR is better in reflecting the variation of hydro-environment.

**Key words:** Yellow River Estuary Wetland; soil organic matter; source; *n*-alkanes; molecular indicator

由于具有巨大的碳储存能力, 湿地生态系统在全球碳循环中起着重要作用, 已经成为碳循环研究的热点之一, 特别是在目前全球气候变化和生态环境恶化加剧的大背景下, 越来越显现其重要性<sup>[1]</sup>. 河口湿地是淡咸水交汇、陆海相互作用最活跃的耦合地带, 具有独特的生态系统结构与功能<sup>[2]</sup>. 示踪

河口湿地土壤有机质来源, 是了解不同来源有机质在河口湿地的分布、迁移、降解和转化等行为机制

收稿日期: 2011-12-22; 修订日期: 2012-02-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41176063, 40876038); 山东省自然科学基金项目 (Y2008E06)

作者简介: 姚鹏 (1977 ~ ), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋有机生物地球化学, E-mail: yaopeng@ouc.edu.cn

的基础,对于深入了解河口湿地碳的源汇特征及时空变化具有重要意义,也有助于丰富对河口湿地碳的生物地球化学循环及其对陆海相互作用的贡献等的认识<sup>[3]</sup>. 黄河口湿地是一个典型的滨海河口湿地,由黄河携带的大量泥沙在河口淤积而成,是世界上最年轻和保存最完整的湿地生态系统,自 20 世纪 90 年代以来便成为国内外研究的热点<sup>[4]</sup>. 对黄河口湿地的研究多集中于湿地形成和动态变化过程<sup>[5-7]</sup>、生物多样性<sup>[8-11]</sup>、景观生态学<sup>[12, 13]</sup>、湿地生态安全、保护和恢复<sup>[14-17]</sup>等. 有关黄河口湿地物质生物地球化学循环方面的研究近几年开始兴起,已开展的工作主要包括对土壤,特别是不同植被群落下的土壤中稀土元素<sup>[18, 19]</sup>、营养盐<sup>[20-22]</sup>、重金属和有机污染物<sup>[23-27]</sup>、碳氮及其稳定同位素<sup>[28-31]</sup>的分布、变化特征的研究. 由于黄河口湿地受到黄河径流、河口和近海、当地工农业生产输入的多重影响,其土壤中的有机碳具有强的多源性和复杂的组成特征,虽然应用有机碳及其稳定同位素、化学生物标志物等工具已经对黄河、河口,以及邻近的莱州湾、渤海等都开展了有机质来源、分布和变化等的研究<sup>[32-38]</sup>,但是对于黄河口湿地这一陆海交汇地带,类似的研究鲜见报道. 正构烷烃是土壤、湖泊和海洋沉积物中广泛存在的一种化学生物标志物,普遍存在于地质体中,由于其具有较高的稳定性以及对沉积物中有机质来源和沉积物环境演化具有指示性,因此,在现代沉积物的研究中常作为主要的环境指示指标,如研究者在长江口、老黄河口、南黄海、东海、南海等开展的工作<sup>[39-43]</sup>. 本研究对黄河口湿地土壤中正构烷烃的组成和分布特征进行分析,并利用其分子指标探讨不同水环境条件、不同植被区域下的有机质来源、沉积环境等地球化学特征,旨在为中国滨海河口湿地的气候变化与生态环境演变研究提供有价值的资料.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

研究区域位于黄河三角洲国家级自然保护区内,该保护区是以保护黄河口新生湿地生态系统和珍稀濒危鸟类为主体的自然保护区,总面积 1 540 km<sup>2</sup>,分为实验区、缓冲区和核心区 3 个部分. 保护区属暖温带季风气候区,具有明显大陆性季风气候特点,雨热同期,四季分明,冷热干湿界限极为明显. 年平均气温 12.1℃,无霜期 196 d,年平均降水量为 551.6 mm,70% 的降水集中于 7、8 月,年均蒸发量

1 962 mm<sup>[44]</sup>. 主要植被有草本植物芦苇(*Phragmites australis*)、荻(*Triarrhena sacchariflora*)、翅碱蓬(*Suaeda salsa*)、穗状狐尾藻(*Myriophyllum spicatum*)、补血草(*Limonium sinense*)和蒲草(*Typha angustifolia*)等,普遍存在的灌木仅怪柳(*Tamarix chinensis*) 1 种,天然乔木仅旱柳(*Salix matsudan*) 1 种,且仅在黄河河道两岸有少量分布<sup>[45]</sup>.

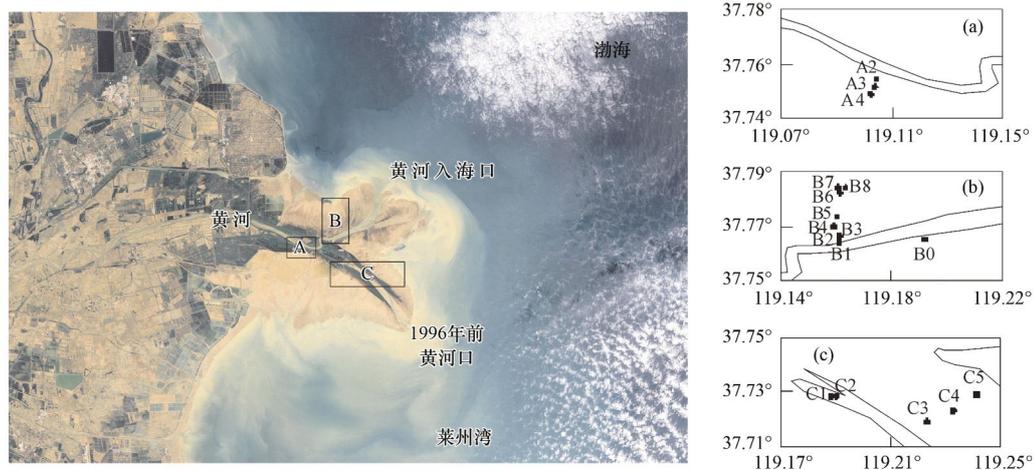
### 1.2 样品的采集

根据地形地貌、植被类型等特点,在黄河口湿地 3 个典型区域设置了 17 个采样点(图 1). A 区域位于黄河三角洲自然保护区的核心区,该区域主要受黄河影响,淡水资源丰富,生态环境较好,植被覆盖较大,以芦苇为主; B 区域位于黄河入海前的最后一个浮桥下方,采样点处于黄河北岸,受潮汐和黄河水的双重影响,植被以怪柳为主; C 区域位于 1996 年前的黄河故道附近,主要受潮汐影响,有海水入侵,植被以碱蓬为主. 采样时间在 2009 年 4 月和 6 月,4 月是黄河的枯水期,利津水文站观测到的当月平均径流量和月平均输沙量分别为 154 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>和 0.33 × 10<sup>6</sup> t; 而 6 月采样期间正值当年的黄河调水调沙(2009 年 6 月 19 日~7 月 8 日),当月平均径流量和月平均输沙量分别为 982 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>和 0.27 × 10<sup>8</sup> t, A 区域全部采样点和 B 区域部分采样点均受到影响,因此 6 月的水环境相对 4 月有比较大的变化. 采集的表层土壤样品放入洁净的 450℃ 烧过的铝盒中,冷冻保存,带回实验室进行下一步处理.

### 1.3 样品的分析

粒度分析在中国海洋大学海洋地球科学学院海底科学与探测技术教育部重点实验室完成,参照 Hu 等<sup>[35]</sup>的分析方法,将采集的表层土壤样品冷冻干燥,取部分样品于玻璃烧杯中,加入适量 5% 六偏磷酸钠溶液,浸泡 24 h 后,超声 5~10 min 使样品充分分散,然后用激光粒度分析仪(Malvern Mastersizer 2000)分析样品的粒度组成,并计算中值粒径. 多次测量的相对标准偏差 < 3% (n = 6).

元素分析在中国海洋大学水产学院水产养殖生态实验室完成,参照 Hu 等<sup>[46]</sup>的分析方法. 基本的步骤为:将冷冻干燥的样品研磨并过 100 目金属筛,取 1 g 左右样品,加入适量浓度为 4 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl,反应 24 h 以去除碳酸盐,用去离子水冲洗,洗去过量的 HCl,然后将样品置于烘箱内 60℃ 烘干至恒重,烘干的样品磨细,每个样品取 20 mg 左右上机测定 TOC 含量,所用仪器为 Vario El-III Elemental Analyzer(德国),氦气为载气,氧化管温度为 950℃,



卫星图片来自 NASA: [http://earthobservatory.nasa.gov/Features/WorldOfChange/yellow\\_river.php?src=eo-features](http://earthobservatory.nasa.gov/Features/WorldOfChange/yellow_river.php?src=eo-features), 拍摄于 2009 年 6 月 20 日

图 1 2009 年 4 月和 6 月黄河口湿地表层土壤采样站点分布示意

Fig. 1 Sampling sites of surface soils in the wetlands of the Yellow River Estuary in April and June 2009

还原管温度为 500℃, 每 10 个样品穿插乙酰苯胺标准, 数据结果表述为 TOC%. 对某一样品重复测量 6 次, 准确度为  $\pm 0.02$  wt% ( $1\sigma$ ).

沉积物样品正构烷烃的分析在本实验室完成, 在 Hu 等<sup>[35]</sup>、张海龙<sup>[47]</sup>的分析方法基础上进行了一些修改完善. 称取 2 g 左右研磨并过筛的土壤样品装入 10 mL 聚四氟乙烯离心管中, 加入 DCM: CH<sub>3</sub>OH(3:1, 体积比) 混合溶剂约 4~5 mL, 静置约 30 min, 待上层溶液部分澄清时加入 30  $\mu$ L 已知浓度的内标 24-氘烷 (内标在使用之前从冰箱中取出, 放在干燥器中平衡至室温), 加盖旋紧, 用旋涡混合器使溶液与样品尽量混合, 超声提取 15 min 后放入离心机中离心, 将上层清液倒入 8 mL 玻璃瓶中, 在柔和 N<sub>2</sub> 下吹干 (水浴 <40℃). 取了上清液之后在样品瓶再加入 4~5 mL 新鲜的 DCM: CH<sub>3</sub>OH(3:1, 体积比) 混合液, 重复上述提取步骤. 样品共萃取 4 次至上清液无色, 每次萃取的上清液均倒入同一玻璃瓶中, 吹干得到总脂. 在此玻璃瓶中加入含 6% KOH 的甲醇溶液 3 mL, 超声 10 min, 室温放置过夜. 第 2 d 超声 10 min 后, 加 2 mL 正己烷用旋涡混合器使两种试剂混合充分, 静置一会, 离心后移取上层的正己烷萃取液到另一 8 mL 玻璃瓶中, 重复萃取 4 次, 将 4 次的正己烷萃取液合并, N<sub>2</sub> 吹干后加入 0.5 mL 正己烷溶解, 然后进行硅胶柱层析, 用 8 mL 正己烷淋洗得到烷烃组分, 洗脱液吹干浓缩后用正己烷溶解转移至 2 mL 样品瓶, 再用 N<sub>2</sub> 吹干后, 定量加入 30  $\mu$ L 异辛烷, 超声 1 min 后进气相色谱分析, 进样体积为 1  $\mu$ L. 对处理好的样品用气相色谱进行定性定

量分析, 所用的色谱分析仪器为 Agilent GC 7890A, 色谱柱为 HP-1 Capillary Column (60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m), 程序升温过程为: 初始温度 80℃ 保持 1 min, 以 25℃  $\cdot$  min<sup>-1</sup> 升至 200℃, 4℃  $\cdot$  min<sup>-1</sup> 升至 250℃, 1.8℃  $\cdot$  min<sup>-1</sup> 升至 300℃ 保持 5 min, 5℃  $\cdot$  min<sup>-1</sup> 升至 310℃ 保持 5 min. 进样口温度 300℃, FID 检测器温度 300℃, 载气为氢气 (流速 1.2 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>), 采用不分流进样方式. 用烷烃标准 (C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>) 定性, 内标法定量 (24-氘烷). 分别考察了过程空白、加标回收率和方法准确度, 结果表明过程空白无目标化合物检出, 加标回收率在 84%  $\pm$  13%, 多次测量的相对标准偏差 < 10% ( $n=6$ ).

#### 1.4 数据统计分析

使用 SPSS 软件 (14.0) 对获得数据进行皮尔森相关性分析 (双尾检验显著性), 并使用 Statistica 软件 (5.5) 进行  $t$ -检验, 比较不同采样时间和区域的数据之间的差异.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正构烷烃分子组成、含量和分布特征

黄河口湿地表层土壤样品的正构烷烃碳数范围为 C<sub>14</sub> ~ C<sub>35</sub>, 峰型分布总体上呈高碳奇数烷烃占优势. 大部分气相色谱图低碳烷烃部分存在“鼓包”现象, 说明存在“未分离混合物” (unresolved complex mixture, UCM). 各采样点样品的正构烷烃气相色谱图区别不大, 典型的气相色谱图如图 2 所示.

黄河口湿地各采样点表层土壤正构烷烃以高碳

奇数烷烃(C<sub>25</sub> ~ C<sub>33</sub>)占优势,而 C<sub>25</sub>以下的正构烷烃不存在奇偶优势. 一般来说,陆源高等植物以高分子量的正构烷烃占优势,在 C<sub>23</sub> ~ C<sub>33</sub> 范围内有明显的奇碳优势<sup>[48]</sup>. 低碳数正构烷烃(*n* < 20)主要来源于低等生物,包括细菌和藻类<sup>[49]</sup>; 虽然浮游生物和细菌输入细菌的改造作用也可以产生高碳分子的正构烷烃,但它们不具有明显的奇偶优势<sup>[50]</sup>. 上述结果说明黄河口湿地土壤中的有机质应以陆源高等植物输入为主.

色谱图上 UCM 是原油、原油冶炼组分和化石燃料燃烧产物中常见的组分,在烷烃的气相色谱图

上常表现为基线隆起的鼓包<sup>[51~53]</sup>,因此 UCM 的存在一般表明油类污染的存在. 黄河三角洲自然保护区内有我国第二大油田胜利油田,本研究采样区域 B 和 C 分别有孤东油田和新滩油田. 油田开采过程的落地原油、石油钻探中钻井岩屑及泥浆、油井附近石油原油抛撒、采集原油的储油罐抛撒及其输油管线泄漏等必然会导致湿地土壤的石油污染<sup>[16]</sup>,因此本研究中表层土壤样品正构烷烃色谱图有 UCM 鼓包并不奇怪. Hu 等<sup>[35]</sup>研究渤海表层沉积物中正构烷烃的组成,同样也发现有 UCM 的存在,特别是靠近黄河口地区.

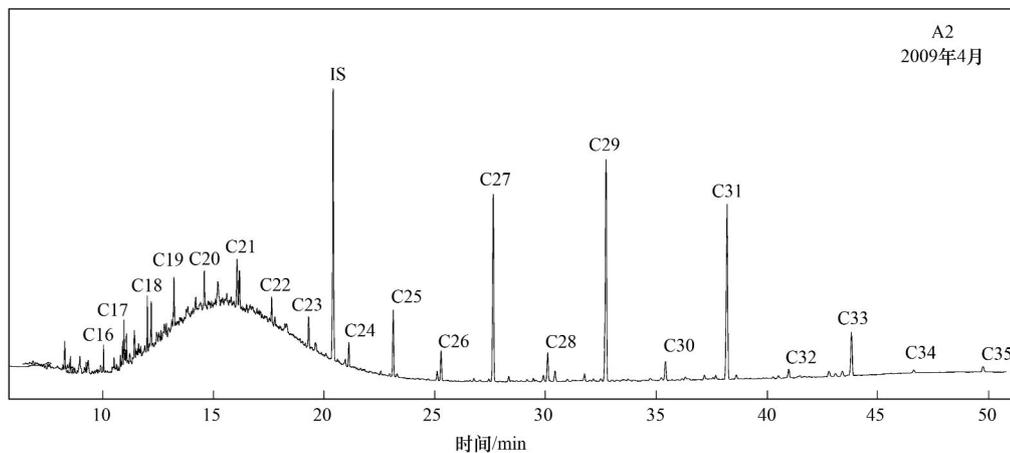


图 2 黄河口湿地表层土壤的代表性正构烷烃气相色谱图

Fig. 2 A typical GC spectrum of *n*-alkanes in surface soils from the wetlands of the Yellow River Estuary

表 1 黄河口湿地表层土壤有机碳、中值粒径和正构烷烃含量及分子指标<sup>1)</sup>

Table 1 Concentrations of TOC, median sediment size, concentrations of total *n*-alkanes and molecular indicators for surface soils from the wetlands of the Yellow River Estuary

采样点	TOC/%		中值粒径/ $\mu\text{m}$		T-ALK/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		ACL		CPI		TAR		AI		OEP	
	4月	6月	4月	6月	4月	6月	4月	6月	4月	6月	4月	6月	4月	6月	4月	6月
A2	0.34	0.14	35.37	40.22	1.63	0.82	27	28	7.19	6.81	13.47	55.91	0.97	1.12	8.61	8.98
A3	0.64	0.02	14.04	37.02	3.33	0.57	28	28	8.70	5.21	42.55	26.16	0.69	1.83	10.89	6.56
A4	0.90	0.31	19.07	29.26	3.04	1.33	27	27	7.03	7.22	8.19	6.19	0.96	1.35	9.06	9.24
B0	0.11	0.15	41.04	41.78	1.18	1.40	27	28	5.67	5.71	6.55	9.42	1.40	1.20	7.37	7.03
B1	0.75	0.40	18.99	31.33	2.54	1.98	28	27	5.87	6.40	76.96	11.99	1.18	0.99	7.48	8.39
B2	0.24	0.39	23.41	28.39	1.50	1.38	27	28	6.42	6.28	5.31	14.29	1.61	1.54	7.68	7.57
B3	0.45	0.30	13.54	14.08	1.67	1.46	28	28	5.89	6.14	20.11	14.64	1.33	1.42	7.73	7.61
B4	0.48	0.29	24.13	23.79	3.90	1.41	28	28	7.47	6.71	45.66	11.38	1.02	1.54	7.52	8.15
B5	0.44	0.12	12.17	32.83	2.67	0.90	27	28	5.45	6.94	7.93	9.65	1.13	1.64	7.06	8.69
B6	0.37	0.24	15.01	30.62	1.45	0.99	28	28	6.20	7.04	27.68	13.98	1.31	1.34	7.31	8.90
B7	0.42	0.29	13.03	27.65	1.85	1.30	29	28	6.62	6.61	29.82	11.42	1.48	1.23	8.02	8.77
B8	0.26	0.22	23.50	34.63	1.51	1.06	26	28	5.35	6.24	4.48	20.44	1.23	1.30	6.98	7.86
C1	0.14	0.25	35.54	39.66	0.90	1.34	28	26	5.83	6.11	21.20	3.23	1.23	1.31	7.63	8.23
C2	0.22	0.31	28.19	32.96	1.10	1.98	29	27	6.54	6.91	40.60	9.24	1.41	0.79	7.90	9.44
C3	0.28	0.13	20.01	32.40	1.90	0.97	27	26	4.96	6.23	7.34	6.24	1.12	1.41	6.06	8.51
C4	0.31	0.29	17.96	28.70	1.06	1.03	28	28	5.14	6.58	15.69	13.46	1.41	1.39	6.37	8.27
C5	0.35	0.41	15.95	15.37	1.44	2.10	28	27	5.20	4.63	14.77	5.89	1.65	1.32	5.94	5.47

1) T-ALK: 正构烷烃含量; ACL: 平均链长; CPI: 碳优势指数; TAR: 陆海比;  $\sum T / \sum M$ : 陆源正构烷烃含量  $\sum C_{25-35}$  与海源正构烷烃含量  $\sum C_{15-21}$  之比; AI: 烷烃指数; OEP: 有机质成熟度; 各指标计算式如下:  $ACL = (\sum [C_i] \times i) / (\sum [C_i])$ , 式中  $C_i$  代表碳数为  $i$  的单体烷烃含量;  $CPI = 1/2 [ \sum C_{25-35}(\text{odd}) / \sum C_{24-34}(\text{even}) + \sum C_{25-35}(\text{odd}) / \sum C_{26-36}(\text{even}) ]$ ;  $TAR = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ ;  $\sum T / \sum M = (\sum C_{25-35}) / (\sum C_{15-21})$ ;  $AI = 2C_{31} / (C_{27} + C_{29})$ ;  $OEP = (C_{27} + 6C_{29} + C_{31}) / (4C_{28} + 4C_{30})$

表层土壤中总的正构烷烃含量(T-ALK)有明显的季节和区域差异,总的变化范围在  $0.57 \sim 3.90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (表1). 各区域样品取平均值,2009年4月A、B和C这3个区域 T-ALK 含量分别为 2.67、2.03 和  $1.28 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,而 2009年6月分别为 0.91、1.32 和  $1.48 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,可以看出,4月A和B区域的 T-ALK 含量要明显高于6月(A: $P=0.09$ ; B: $P=0.04$ ),而C区域的变化是不大的( $P=0.56$ ). 这些 T-ALK 与渤海<sup>[35]</sup>、黄河口<sup>[32, 36]</sup>、长江口<sup>[40]</sup>以及长江口湿地<sup>[1]</sup>等表层沉积物中的 T-ALK 处于同一数量级,数值也比较接近(表2). 黄河口湿地 T-ALK

的变化趋势与 TOC 是一致的,而与中值粒径的变化趋势相反(图3). 这一点从 TOC 与 T-ALK、中值粒径的相关性分析也可以看出(表3),无论是4月还是6月,TOC 与 T-ALK 都有显著地正相关关系( $P < 0.001$ ),而与中值粒径有负相关关系,这与长江口及邻近海域等的情况是一致的,在那里 TOC 与 T-ALK 之间的相关系数为  $0.89^{[40]}$ . 这些变化趋势的相同或不同,正说明了4月和6月两个不同的采样时间水环境条件的差异. 6月采样期间正值黄河调水调沙,且随着雨季的到来,采样点受到冲刷,细颗粒物被带到远处,沉积的颗粒物粒径相对较大,且离

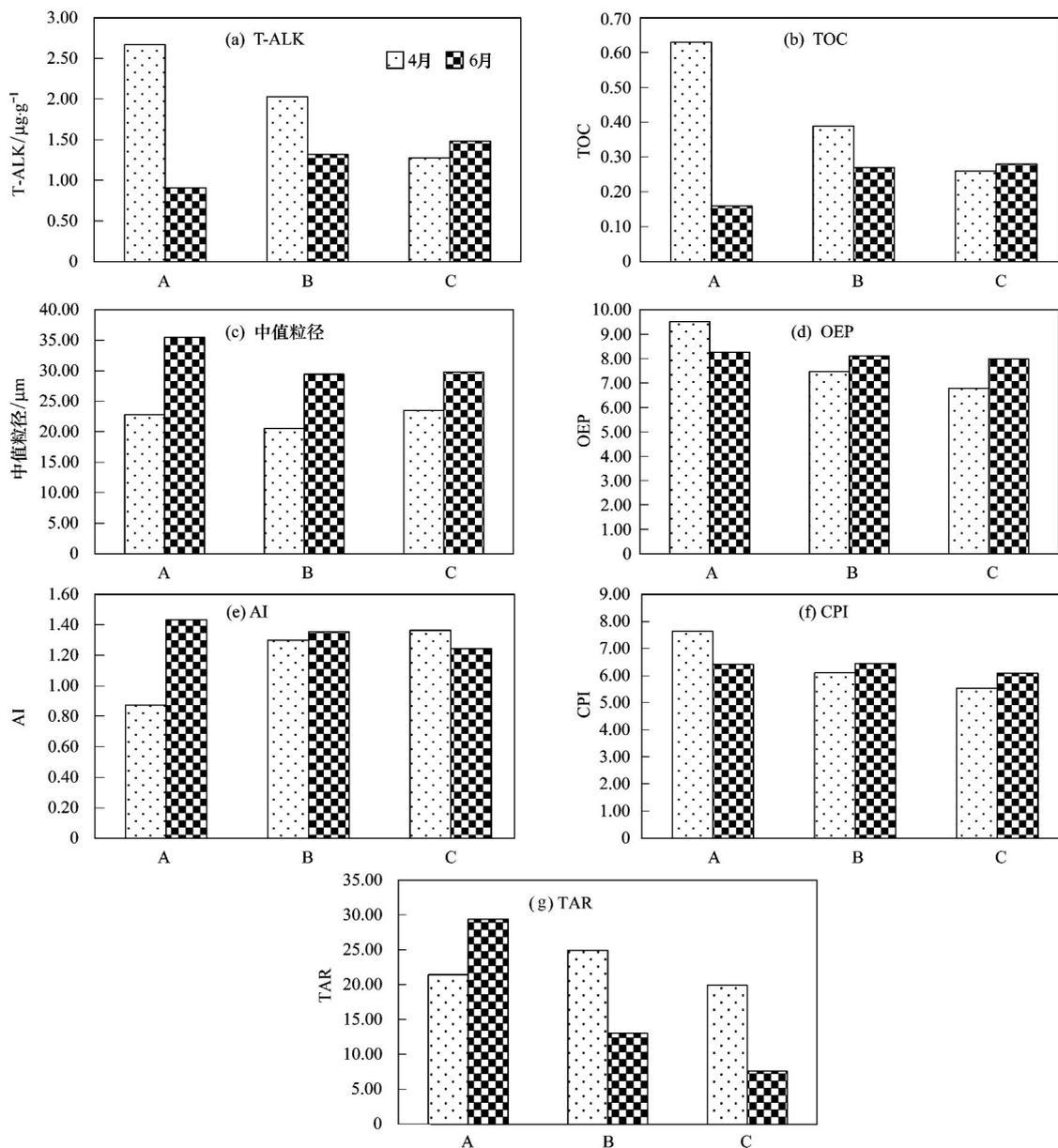


图3 黄河口湿地表层土壤各采样区域平均有机碳、中值粒径和正构烷烃含量及分子指标

Fig. 3 Average concentrations of TOC, median sediment size, *n*-alkanes and molecular indicators for surface soils from different sampling areas in the wetlands of the Yellow River Estuary

河道越近,粒径越大,吸附的有机质也相对较少,T-ALK 含量也较少,特别是 A 和 B 两个区域,而 C 区域处于黄河故道,已经不再接收黄河水,所以 2 个采样时间的变化不是很明显。

表 2 若干代表性研究获得的中国近海、河口和湿地的表层沉积物正构烷烃含量范围

Table 2 Selected studies showing content ranges of total *n*-alkanes in surface sediments from the coasts, estuaries and coastal wetlands of China

区域	T-ALK/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
渤海	0.39 ~ 4.94	[35]
长江口及邻近海域	0.35 ~ 5.75	[40]
黄河口	0.38 ~ 2.55	[36]
黄河口	0.32 ~ 1.16	[32]
长江口湿地	1.28 ~ 2.84 (干季) 1.15 ~ 2.79 (湿季)	[1]
黄河口湿地	0.57 ~ 3.90	本研究

表 3 黄河口湿地表层土壤有机碳、中值粒径和正构烷烃含量及分子指标的相关性分析<sup>1)</sup>

Table 3 Correlations of TOC and median sediment size with concentrations of total *n*-alkanes and molecular indicators for surface soils from the wetlands of the Yellow River Estuary

项目	TOC		中值粒径	
	4 月	6 月	4 月	6 月
TOC	1	1	-0.54 *	-0.61 **
中值粒径	-0.54 *	-0.61 **	1	1
T-ALK	0.75 **	0.81 **	-0.37	-0.45
ACL	0.45	0.04	0.00	0.18
CPI	0.43	-0.39	-0.17	0.32
TAR	0.41	-0.25	-0.19	0.29
AI	-0.53 *	-0.41	0.02	-0.15
OEP	0.48	-0.03	0.01	0.30

1) \* 为  $P < 0.05$ , \*\* 为  $P < 0.01$

## 2.2 正构烷烃分子指标及其指示的有机质来源

### 2.2.1 平均链长 ACL

平均链长 (average chain length, ACL) 可以用于指示沉积有机质的相对来源。ACL 值  $< 21$  指示海源输入占优势, 25 左右指示陆源和海源的混合输入, 而  $> 27$  则表示陆源输入占优势<sup>[54]</sup>。从表 1 中可以看出, 黄河口湿地土壤中的正构烷烃 ACL 数值, 无论是 4 月还是 6 月, 普遍要大于等于 27, 显示出强烈的陆源优势。只有离黄河河道较远的 B8 采样点在 4 月, 以及处于黄河故道的 C 区域的部分采样点在 6 月的 ACL 数值为 26, 显示这些区域尚能受到一些海源输入的影响。在 3 个区域内各选择了一个采样点, 绘出了它们的碳数分布 (图 4), 从图 4 中可以看出, 各点的正构烷烃均以高碳奇数正构烷烃  $C_{27}$ 、 $C_{29}$  和  $C_{31}$  为主, 短链正构烷烃含量较小。这一

结果与 Hu 等<sup>[35]</sup> 在黄河口、Wang 等<sup>[3]</sup> 在美国 Plum Island 盐沼湿地及 Tanner 等<sup>[55]</sup> 在美国莫尔斯河盐沼湿地等开展的工作所得的结果是一致的, 均显示了沉积有机质中陆源高等植物输入的优势。

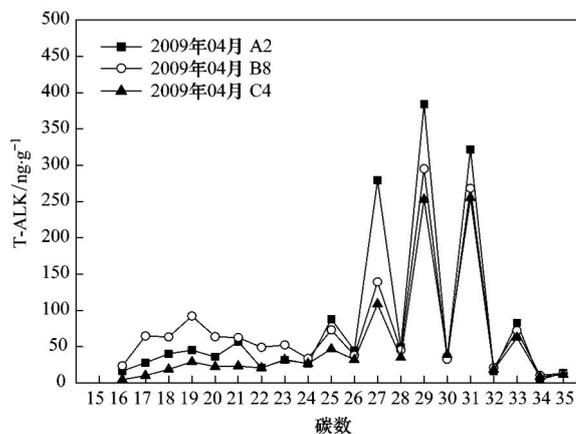


图 4 黄河口湿地表层土壤典型正构烷烃碳数分布

Fig. 4 Typical carbon number distribution of *n*-alkanes in surface soils from the wetlands of the Yellow River Estuary

### 2.2.2 有机质成熟度 OEP

OEP 是反映有机质成熟度的指标, 一般现代沉积物的值  $> 1.6$ , 成熟原油为  $1.0 \sim 1.2$ <sup>[56]</sup>。本研究各采样点表层土壤的 OEP 均大于 1.6 (表 1), 表明有机质的成熟度较低。黄河口湿地属于新生湿地, 成土年龄短<sup>[57]</sup>, 有机质成熟度低是正常的。总的来说, 不同的区域, 不同的采样时间 OEP 值变化范围并不是很大, 在 4 月有按 A、B、C 的顺序降低的趋势, 但是在 6 月则变化不大, 表明在 4 月的枯水季节, 离黄河河道较近的采样点才有可能接受新鲜的黄河输入的有机质, 而 6 月可能由于调水调沙, 黄河流量加大, 受影响的区域更广。

### 2.2.3 烷烃指数 AI

鉴于陆地木本植物以  $C_{27}$  和  $C_{29}$  为主, 草本植物来源的正构烷烃多以  $C_{31}$  为主<sup>[58]</sup>, 因此常用烷烃指数 AI [ $2C_{31}/(C_{27} + C_{29})$ ] 来表示沉积物中木本植物和草本植物的相对比例, AI  $> 1$  表示以草本植物来源的为主, 而 AI  $< 1$  则表示以木本植物来源的为主<sup>[59]</sup>。从表 1 和图 3 可以看出, 黄河口湿地土壤中正构烷烃的 AI 值大部分均接近或大于 1, 显示了草本植物在这一区域是占优势的, 且研究区域的植被类型是比较稳定的。这与黄河三角洲的植被以草本植物为主, 木本植物所占比例很小是一致的<sup>[60]</sup>。采样区域 A 的 AI 值在 4 月均小于 1, A3 采样点只有 0.69, 这可能是因为这一区域离黄河河道较近, 区域内虽然以芦苇为主要植被, 但也散布着一些天然乔

木旱柳有关; 6 月的时候, A 区域作为整个黄河口湿地保护区的核心区, 受黄河调水调沙的影响是最大的, 这可能是造成其 6 月 AI 值升高的原因。

#### 2.2.4 碳优势指数 CPI

现代沉积物中正构烷烃 CPI 值一般为 2 ~ 5.5, 海相低等生物来源的沉积物中有机质具有较低的 CPI 值, 而陆相高等植物的母质沉积形成的有机质具有十分高的 CPI 值<sup>[61]</sup>。黄河口湿地表层土壤中正构烷烃的 CPI 值无论是采自 4 月还是 6 月, 大部分超过 5.5, 部分采样点的 CPI 值比 Hu 等<sup>[35]</sup>在黄河口沉积物中测得的正构烷烃 CPI 值要高, 显示了较强的陆源高等植物输入优势。同时, 黄河口湿地土壤中的正构烷烃 CPI 值也略高于张娇等<sup>[36]</sup>获得的黄河干流利津站悬浮颗粒物中的正构烷烃 CPI 值 (4.40), 显示湿地土壤中的正构烷烃不止来源于黄河径流, 本地输入可能也是一个重要来源。黄河口湿地土壤的 CPI 值的区域和时间变化趋势与有机质成熟度 OEP 的变化趋势是比较相似的, 同样是在 2009 年 4 月有从 A 区域到 B 区域再到 C 区域逐渐降低的趋势, 表明 A 区域受陆源的影响最大, 而 C 区域最小; 在 6 月变化趋势不明显, 水环境条件的变化可能是主因 (图 3)。

#### 2.2.5 陆海比 TAR

陆源高等植物的正构烷烃一般最丰富的组分是  $C_{27}$ 、 $C_{29}$  和  $C_{31}$ , 海源的正构烷烃则以  $C_{15}$ 、 $C_{17}$  和  $C_{19}$  为主, 因此可以用陆源优势正构烷烃含量之和 ( $\sum C_{27+29+31}$ ) 与海源优势正构烷烃含量之和 ( $\sum C_{15+17+19}$ ) 的比值 ( $\sum C_{27+29+31} / \sum C_{15+17+19}$ ) (terrestrial/aquatic ratio, TAR) 来指示沉积有机质来源, 该值越高, 说明陆源输入贡献越大<sup>[62]</sup>。黄河口湿地表层土壤中正构烷烃的 TAR 值具有明显的区域和时间变化特点, 不同于其它的指标。在 4 月, 不同区域的平均 TAR 值之间差别并不是很大, 但是在 6 月有比较明显的从 A 区域到 B 区域、C 区域逐渐降低的趋势 (图 3)。从数值上来说, 4 月 TAR 值要普遍高于 6 月, 尤其是 B 和 C 区域采样点。6 月 TAR 值的变化, 特别是 A 区域的 3 个采样点, 从离河道较近的 A2 采样点向较远的 A3 点方向迅速降低, 很好地反映了水环境条件的变化。因为 6 月黄河水量大, A 区域受黄河水的影响最大, B 区域次之, 而 C 区域受的影响相对较小, 离河道越近的地方受的影响越大, 陆源正构烷烃的相对含量也就越大。4 月则由于黄河处于枯水期, 流量小, 各区域受

到黄河水的影响均较小, 主要影响因素在本地植被的输入。在黄河口附近, Hu 等<sup>[35]</sup>检测到的表层沉积物正构烷烃 TAR 值最高达到 29, 与 A 区域结果的平均值比较接近, 显示了黄河输入的显著影响。

### 3 结论

黄河口湿地土壤中正构烷烃以高碳数烷烃为主, 具有明显的奇碳优势, 说明土壤中有机质主要来自于陆地高等植物, 色谱图前端低碳峰处鼓包的存在表明土壤可能受到了油类污染。土壤中总的正构烷烃含量有明显的季节和区域差异, 其变化趋势与总有机碳是一致的, 而与中值粒径的变化趋势相反, 反映了两个不同的采样时间水环境条件的差异。基于正构烷烃的分子指标表明黄河口湿地土壤的有机质的成熟度较低, 有较强的陆源高等植物输入优势, 且主要来自于草本植物, 这些结果与黄河口湿地是一个新生湿地, 植被类型稳定, 且主要是芦苇、碱蓬等草本植物等特点是相符的。与其他指标相比, 陆海比指标 TAR 更好地反映了水环境条件的变化。

#### 参考文献:

- [1] 周俊丽. 长江口湿地生态系统有机质的生物地球化学过程研究——以崇明东滩为例[D]. 上海: 华东师范大学, 2005.
- [2] 黄桂林, 何平, 侯盟. 中国河口湿地研究现状及展望[J]. 应用生态学报, 2006, 17(9): 1751-1756.
- [3] Wang X C, Chen R F, Berry A. Sources and preservation of organic matter in Plum Island salt marsh sediments (MA, USA): long-chain *n*-alkanes and stable carbon isotope compositions[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2003, 58(4): 917-928.
- [4] 张晓龙, 李培英, 刘月良, 等. 黄河三角洲湿地研究进展[J]. 海洋科学, 2007, 31(7): 81-85.
- [5] 叶庆华, 刘高焕, 姚一鸣, 等. 黄河三角洲新生湿地土地利用变化图谱[J]. 地理科学进展, 2003, 22(2): 141-148.
- [6] 赵广明. 黄河口湿地保护区沉积环境与生境初步研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [7] 陈建, 王世岩, 毛战坡. 1976-2008 年黄河三角洲湿地变化的遥感监测[J]. 地理科学进展, 2011, 30(5): 585-592.
- [8] 刘芳, 叶思源, 汤岳琴, 等. 黄河三角洲湿地土壤微生物群落结构分析[J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(5): 691-696.
- [9] 郑莉, 李传荣, 许景伟, 等. 黄河口湿地大型底栖动物名录初报[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2010, 41(1): 60-64.
- [10] 王刚. 黄河三角洲湿地鸟类群落研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2010.
- [11] Li D L, Chen S H, Guan L, et al. Patterns of waterbird community composition across a natural and restored wetland landscape mosaic, Yellow River Delta, China[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2011, 91(2): 325-332.
- [12] 肖笃宁, 胡远满, 李秀珍. 环渤海三角洲湿地的景观生态学

- 研究[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [13] 李胜男, 王根绪, 邓伟, 等. 水沙变化对黄河三角洲湿地景观格局演变的影响[J]. 水科学进展, 2009, **20**(3): 325-331.
- [14] 韩言柱, 田凌云, 许学工. 黄河三角洲湿地生态系统及其保护的初步研究[J]. 环境科学与技术, 2000, **89**(2): 10-13.
- [15] 崔保山, 刘兴土. 黄河三角洲湿地生态特征变化及可持续性管理对策[J]. 地理科学, 2001, **21**(3): 250-256.
- [16] 陈为峰, 周维芝, 史衍玺. 黄河三角洲湿地面临的问题及其保护[J]. 农业环境科学学报, 2003, **22**(4): 499-502.
- [17] 王新功, 徐志修, 黄锦辉, 等. 黄河河口淡水湿地生态需水研究[J]. 人民黄河, 2007, **29**(7): 33-35.
- [18] 王红晋. 黄河三角洲滨海湿地稀土元素和氢氧稳定同位素特征及物源示踪[D]. 武汉: 中国地质大学, 2007.
- [19] 庞守吉, 叶思源, 苏新, 等. 黄河三角洲滨海湿地表层土壤稀土元素分布特征[J]. 地球学报, 2008, **29**(5): 607-612.
- [20] 孙万龙, 孙志高, 牟晓杰, 等. 黄河口滨岸潮滩不同类型湿地土壤磷、硫的分布特征[J]. 水土保持通报, 2010, **30**(4): 104-109.
- [21] 丁秋祜, 白军红, 高海峰, 等. 黄河三角洲湿地不同植被群落下土壤养分含量特征[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(10): 2092-2097.
- [22] 李玲玲. 黄河口湿地沉积物中营养盐分布及交换通量的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [23] 李任伟, 李原, 张淑坤, 等. 黄河三角洲沉积物烃类污染及来源[J]. 中国环境科学, 2001, **21**(4): 301-305.
- [24] 袁红明, 赵广明, 庞守吉, 等. 黄河三角洲北部湿地多环芳烃分布与来源[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2008, **28**(6): 57-62.
- [25] 罗雪梅, 何孟常, 刘昌明. 黄河三角洲地区湿地土壤对多环芳烃的吸附特征[J]. 环境化学, 2007, **26**(2): 125-129.
- [26] 张晓晓. 黄河下游水体及河口湿地沉积物中重金属的变化特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [27] 张可心. 黄河三角洲湿地土壤中典型持久性有毒物质污染特征研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [28] 吕艳华, 白洁, 姜艳, 等. 黄河三角洲湿地硝化作用强度及影响因素研究[J]. 海洋湖沼通报, 2008, **12**(2): 61-66.
- [29] 董洪芳, 于君宝, 孙志高, 等. 黄河口滨岸潮滩湿地植物-土壤系统有机碳空间分布特征[J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1594-1599.
- [30] 丁喜桂, 叶思源, 王吉松. 黄河三角洲湿地土壤、植物碳氮稳定同位素的组成特征[J]. 海洋地质前沿, 2011, **27**(2): 66-71.
- [31] Wang H, Wang R Q, Yu Y, *et al.* Soil organic carbon of degraded wetlands treated with freshwater in the Yellow River Delta, China[J]. Journal of Environmental Management, 2011, **92**(10): 2628-2633.
- [32] Bigot M, Saliot A, Li J, *et al.* Organic geochemistry of surface sediments from the Huanghe estuary and adjacent Bohai Sea (China)[J]. Chemical Geology, 1989, **75**(4): 339-350.
- [33] 吴莹, 张经, 于志刚. 渤海柱状沉积物中烃类化合物的分布[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2001, **37**(2): 273-277.
- [34] 宫敏娜, 张龙军, 宫萍. 黄河不同区段悬浮颗粒物中正构烷烃的组成及物源[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2006, **36**(增刊): 139-142.
- [35] Hu L M, Guo Z G, Feng J L, *et al.* Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China[J]. Marine Chemistry, 2009, **113**(3-4): 197-211.
- [36] 张娇, 张龙军, 宫敏娜. 黄河口及近海表层沉积物中烃类化合物的组成和分布[J]. 海洋学报, 2010, **32**(3): 23-30.
- [37] Hu L M, Guo Z G, Shi X F, *et al.* Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: evidence from the sedimentary record [J]. Organic Geochemistry, 2011, **42**(10): 1181-1193.
- [38] 鲁晓红, 陈颖军, 黄国培, 等. 黄渤海表层沉积物中正构烷烃和甾醇的分布及来源研究[J]. 生态环境学报, 2011, **20**(6): 1117-1122.
- [39] 吴莹. 渤海黄海及其若干河口的烃类有机地球化学[D]. 上海: 华东师范大学, 2001.
- [40] 朱纯, 潘建明, 卢冰, 等. 长江口及邻近海域现代沉积物中正构烷烃分子组合特征及其对有机碳运移分布的指示[J]. 海洋学报, 2005, **27**(4): 62-71.
- [41] 杨丹, 姚龙奎, 王方国, 等. 南海现代沉积物中正构烷烃碳分子组合特征及其指示意义[J]. 海洋学研究, 2006, **24**(4): 29-39.
- [42] 吕晓霞, 翟世奎. 长江口沉积物中正构烷烃的分布特征及其环境指示意义[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(6): 1221-1226.
- [43] 赵美训, 张玉琢, 邢磊, 等. 南黄海表层沉积物中正构烷烃的组成特征、分布及其对沉积有机质来源的指示意义[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2011, **41**(4): 90-96.
- [44] 崔保山, 贺强, 赵欣胜. 水盐环境梯度下翅碱蓬(*Suaeda salsa*)的生态阈值[J]. 生态学报, 2008, **28**(4): 1408-1418.
- [45] 王玉珍. 黄河三角洲湿地资源及生物多样性研究[J]. 安徽农业科学, 2007, **35**(6): 1745-1746, 1787.
- [46] Hu J F, Peng P A, Jia G D, *et al.* Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China[J]. Marine Chemistry, 2006, **98**(2-4): 274-285.
- [47] 张海龙. 东海和黄海表层沉积物中类脂生物标志物的分布特征和古生态重建[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [48] Goñi M A, Ruttnerberg K C, Eglinton T I. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico[J]. Nature, 1997, **389**(6648): 275-278.
- [49] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediment-II [J]. Organic Geochemistry, 1987, **11**(6): 513-527.
- [50] Teschner M, Bosecker K. Chemical reactions and stability of biomarkers and stable isotope during in vitro biodegradation of petroleum[J]. Organic Geochemistry, 1986, **10**(1-3): 463-471.
- [51] Brassell S C, Eglinton G. Environmental chemistry-an

- interdisciplinary subject. Natural and pollutant organic compounds in contemporary aquatic environments [A]. In: Albaiges J (Ed.). Analytical Techniques in Environmental Chemistry[M]. Oxford: Pergamon Press, 1980.
- [52] Gough M A, Rowland S J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum [J]. Nature, 1990, **344**(6267): 648-650.
- [53] Sicre M A, Boryelle I, Lorre A, *et al.* Sources and transport of particulate hydrocarbons in the meso-tidal Changjiang Estuary [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1993, **37**(6): 557-573.
- [54] Sikes E L, Uhle M E, Nodder S D, *et al.* Sources of organic matter in a coastal marine environment: evidence from *n*-alkanes and their  $\delta^{13}\text{C}$  distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand [J]. Marine Chemistry, 2009, **113**(3-4): 149-163.
- [55] Tanner B R, Uhle M E, Mora C I, *et al.* Comparison of bulk and compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses and determination of carbon sources to salt marsh sediments using *n*-alkane distributions (Maine, USA) [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2010, **86**(2): 283-291.
- [56] 陈致林, 王新洲, 李树清. 某些现代生物的标志化合物和地球化学意义[J]. 石油技术, 1989, **11**(6): 58-67.
- [57] 王海梅, 李政海, 宋国宝, 等. 黄河三角洲植被分布、土地利用类型与土壤理化性状关系的初步研究[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2006, **37**(1): 69-75.
- [58] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. Organic Geochemistry, 1997, **27**(5-6): 213-250.
- [59] 刘建华, 祁士华, 张干, 等. 湖北梁子湖沉积物正构烷烃与多环芳烃对环境变迁的记录[J]. 地球化学, 2004, **33**(5): 501-506.
- [60] 邢尚军, 郗金标, 张建锋, 等. 黄河三角洲植被基本特征及其主要类型[J]. 东北林业大学学报, 2003, **31**(6): 85-86.
- [61] 陈骏, 王鹤年. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [62] Bianchi T S, Canuel E A. Chemical biomarkers in aquatic ecosystems[M]. Princeton: Princeton University Press, 2011.

## CONTENTS

Nutrient Dynamics over the Past 100 Years and Its Restoration Baseline in Dianshan Lake .....	LI Xiao-ping, CHEN Xiao-hua, DONG Xu-hui, <i>et al.</i> (3301)
Possibility of Total Dissolved Solid as one of Nutrient Baselines in Inner Mongolia-Xinjiang Plateau .....	XI Bei-dou, ZHANG Ya-li, XU Qiu-jin (3308)
Fluorescence Discrimination Technique for Phytoplankton Based on the Wavelet Analysis .....	ZHANG Cui, SU Rong-guo, SONG Zhi-jie, <i>et al.</i> (3314)
Analysis of Algae Bloom and Lake Surface Bright Temperature in Chaohu Lake Based on Remote Sensing Data .....	ZHANG Hong, HUANG Yong, LI Kun (3323)
Case Study on Groundwater Health Risk Assessment and Remediation Strategy Based on Exposure Pathway .....	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, JIA Xiao-yang, <i>et al.</i> (3329)
Pollution Assessment in the Intertidal Zone of Beibu Gulf Using Multi-biomarker Pollution Index .....	DU Xiu-ping, MENG Fan-ping, WANG Zhi-feng, <i>et al.</i> (3336)
Estimation of the Flux of Inorganic Nitrogen Flowing into the East China Sea .....	WU Jia-lin, FANG Qian, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (3344)
Effects of Ocean Acidification on Growth, Phosphate and Nitrate Uptake of Macroalgae .....	YU Juan, ZHANG Yu, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (3352)
Forms and Distributions of Particulate Phosphorus in the Surface Sediments of North Yellow Sea .....	MENG Jia, YAO Qing-zhen, CHEN Hong-tao, <i>et al.</i> (3361)
Influence of Dredging on Sediment Resuspension and Phosphorus Transfer in Lake; A Simulation Study .....	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, ZHANG Yin-long, <i>et al.</i> (3368)
Transportation and Sources of the Suspended Particle in a Karst Spring During a Storm Event .....	YANG Ping-heng, LIU Zi-qi, HE Qiu-fang (3376)
Comparison of Trophic Status Analysis of the Daning River Within the Three Gorges Reservoir Before and After Experimental Impoundment .....	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (3382)
Nitrogen and Phosphorus Loss in Different Land Use Types and Its Response to Environmental Factors in the Three Gorges Reservoir Area .....	ZENG Li-xiong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3390)
Research on Stormwater Runoff Quality of Mountain City by Source Area Monitoring .....	LI Li-qing, SHAN Bao-qing, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (3397)
Occurrence Form and Ecological Effect of Selenium in Soil and Surface Water of Kailuan Coalfield of Tangshan .....	ZHANG Xiu-zhi, MA Zhong-she, WANG Yin-nan, <i>et al.</i> (3404)
Distribution of Arsenic in Surface Water in Tibet .....	WANG Ming-guo, LI She-hong, WANG Hui, <i>et al.</i> (3411)
Spatial and Temporal Distribution of Trace Elements in Surface Water in the Xilin River Basin .....	XUE Li-yang, WU Jin-kui, ZHANG Ming-quan, <i>et al.</i> (3417)
Concentration Characteristics and Ecological Risk of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area .....	LU Xiao-xia, ZHANG Shu, CHEN Chao-qi, <i>et al.</i> (3426)
Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyl in Sediments from Songhua River Basin .....	NIE Hai-feng, ZHAO Chuan-dong, LIU Ying-han, <i>et al.</i> (3434)
Distributions of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of the Yangtze Estuary .....	LI Tao, HOU Li-jun, LIU Min, <i>et al.</i> (3443)
Geochemical Characteristics of Nitrogen in Core Sediments from Sishili Bay, China .....	YANG Yu-wei, GAO Xue-lu, LI Pei-miao (3449)
Composition of <i>n</i> -Alkanes in Soils of the Yellow River Estuary Wetlands and Their Potential as Organic Matter Source Indicators .....	YAO Peng, YIN Hong-zhen, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (3457)
Study on the Degradation and Transformation of Nonylphenol in Water Containing Algae .....	PENG Zhang-e, FENG Jin-mei, HE Shu-ying, <i>et al.</i> (3466)
Degradation of Orange IV Dye Solution Catalyzed by Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Modified GAC in the Presence of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	ZHANG Ying-jie, XU Shu-fen, LIAO Xia, <i>et al.</i> (3473)
Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation .....	HUAN Zhong-ke, ZONG En-min, WEI Dan, <i>et al.</i> (3479)
Research of Controlling Condition for Aeration Stabilization Pond Dealing with Sanitary Waste of Countryside .....	LI Huai-zheng, YAO Shu-jun, XU Zu-xin, <i>et al.</i> (3484)
Pilot-Scale Study on Treatment of Municipal Sewage by Moving-Bed Biofilm Reactor with the Hydrophobically Modified Polyurethane Cubes as Biofilm Carriers .....	WANG Yu-xiao, KONG Xiu-qin, FENG Quan, <i>et al.</i> (3489)
Variation Characteristics of Relative Molecular Mass of Different Fractions of Dissolved Organic Matter from Landfill Leachate During Photocatalytic Degradation .....	JIA Chen-zhong, WANG Yan-xin, ZHANG Cai-xiang (3495)
Mechanism of Nitrogen Removal by Partial Nitrification-Denitrification Biological Filter .....	SUN Ying-xue, XU Dong, TIAN Yuan, <i>et al.</i> (3501)
Performance Stability of CANON Reactor and Temperature Impact .....	FU Kun-ming, ZHANG Jie, CAO Xiang-sheng, <i>et al.</i> (3507)
Denitrifying Phosphorus Removal in a Modified University of Cape Town (MUCT) Process Treating Domestic Wastewater Under Nitrification and Nitritation .....	ZENG Wei, WANG Xiang-dong, ZHANG Li-dong, <i>et al.</i> (3513)
Study on the Stratification Components of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Activated Sludge and Their Variation Characteristics in Physicochemical Properties .....	YUAN Dong-qin, WANG Yi-li (3522)
Influence of Organic Loading Rate on the Start-up of a Sequencing Airlift Aerobic Granular Reactor .....	LIU Meng-yuan, ZHOU Dan-dan, GAO Lin-lin, <i>et al.</i> (3529)
Degradation Kinetics of Naphthalene by Anaerobic Sludge and Analysis of the Bacterial Biodiversity .....	CAO Xin-kai, YANG Qi, HAO Chun-bo (3535)
Sorption of 17β-estradiol to Soils and Sediment and Influence of Pig Manure DOM .....	ZHANG Feng-song, LI Yan-xia, HUANG Ze-chun, <i>et al.</i> (3542)
Sorption Isotherms and Sorption Thermodynamics of Faecal Sterols on Offshore Sediment .....	ZHANG Xiao-lei, XUE Wen-ping, XU Heng-zhen, <i>et al.</i> (3547)
Research on the Characteristic of Toluene Migration and Distribution in Fluvio-Aquic Soil and Its Simulation Using STOMP Model .....	HAN Chun-mei, RAN Juan, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (3554)
Predicting the Cadmium Bioavailability in the Soil of Sugarcane Field Based on the Diffusive Gradients in Thin Films with Binding Phase of Sodium Polycrylate .....	WANG Fang-li, SONG Ning-ning, ZHAO Yu-jie, <i>et al.</i> (3562)
<i>In Situ</i> Immobilization of Pb and Cd in Orchard Soil Using Soil Ameliorants .....	TANG Min, ZHANG Jin-zhong, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3569)
Health Assessment of Heavy Metals in Roadside Soils at Different Operation Time; A Case Study of Zhengzhou-Shangqiu Section Along the Lianyungang-Horgas Highway .....	GU Lei, TONG Zhi-qi, SONG Bo, <i>et al.</i> (3577)
Amelioration Effects of Wastewater Sludge Biochars on Red Soil Acidity and Their Environmental Risk .....	LU Zai-liang, LI Jiu-yu, JIANG Jun, <i>et al.</i> (3585)
Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Vertical Distribution of Denitrifying Genes in River Sediments .....	WU Yan-yang, WU Qun-he, HUANG Shan, <i>et al.</i> (3592)
Role of Layered Double Hydroxide (LDH) in the Protection of Herring Testis DNA from Heavy Metals .....	TANG Yi-ni, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu (3598)
Mineralogical Characteristics of Biogenic Schwertmannite Amended with Different Pretreatment Methods and the Effects on As(III) Absorption .....	LIANG Jian-ru, LI Zhe-ying, LIU Fen-wu, <i>et al.</i> (3606)
Mechanism of Heavy-Metal Tolerance in <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ZGKD2 .....	ZHANG Yu-xiu, WANG Jiao, CHAI Tuan-yao, <i>et al.</i> (3613)
Isolation, Degradation Characteristics of a 1,2-Dichloroethane-Degrading Strain .....	WANG Xiao-chun, CHEN Dong-zhi, JIN Xiao-jun, <i>et al.</i> (3620)
Isolation and Degradation Characteristics of PCB-degrading Strain .....	SHI Shun-yan, FENG Liu, GONG Ji (3627)
Preliminary Study on the Changes of Bacterial Community Structure in Qingcaosha Reservoir During Water Storage Period .....	PENG Qing, XIE Bing, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3634)
N <sub>2</sub> O Exchange Fluxes from Wheat-Maize Crop Rotation System in the North China Plain .....	PEI Shu-wei, ZHANG Yuan-yuan, LIU Jun-feng, <i>et al.</i> (3641)
Analysis of the Impact of Two Typical Air Pollution Events on the Air Quality of Nanjing .....	WANG Fei, ZHU Bin, KANG Han-qing, <i>et al.</i> (3647)
Pollution Characteristics of VOCs in Ambient Air of Ji'nan City in Summer .....	LIU Ze-chang, ZHANG Fan, HOU Lu-jian, <i>et al.</i> (3656)
Effects and Mechanism of Catalytic Decomposition of Ozone by Activated Carbon .....	LIU Hai-long, ZHANG Zhi-ye, ZHANG Zhong-ming, <i>et al.</i> (3662)
Effect of Elevated O <sub>3</sub> on the Arbuscular Mycorrhizal (AM) Structure and Glomalin Production in Two Genotypes of Snap Bean .....	WANG Peng-teng, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang (3667)
Effect of Exogenous Calcium on the Activities of Antioxidative Protective Enzymes in Ectomycorrhizal Fungi Under Aluminum Stress .....	WANG Ming-xia, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3675)
Mercury Pollution in Cricket in Different Biotopes Suffering from Pollution by Zinc Smelting .....	ZHENG Dong-mei, LI Xin-xin, LUO Qing (3680)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年10月15日 33卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 10 Oct. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮局	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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人