

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靛 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
快雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 退建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙旻 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤镉含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

沈阳市降水化学成分及来源分析

张林静¹, 张秀英¹, 江洪^{1,2*}, 张清新³

(1. 南京大学国际地球系统科学研究所, 南京 210023; 2. 浙江农林大学亚热带森林培育国家重点实验室, 浙江省森林生态系统碳循环与固碳减排重点实验室, 杭州 311300; 3. 辽宁省环境监测实验中心, 沈阳 110031)

摘要: 沈阳市2007年降水样品化学组分研究表明, 该区降水pH值在4.89~8.02之间, 雨量加权平均值为6.89, 与杭州等南方地区相比, 沈阳降水中离子浓度比较高, 但降水的酸化程度和酸化频率却不高, 表明沈阳市整体上降水没有呈现酸化, 主要是碱性离子的中和作用。SO₄²⁻和Cl⁻是主要的阴离子, 雨量加权平均值为330.00 μeq·L⁻¹和85.05 μeq·L⁻¹, 分别占阴离子总量的60.32%和15.55%; Ca²⁺和NH₄⁺是主要的阳离子, 雨量加权平均值为291.17 μeq·L⁻¹和175.13 μeq·L⁻¹, 分别占阳离子总量的49.51%和29.78%。季节变化特征研究表明离子浓度变化呈现秋冬高, 春夏低的状态。NF计算结果表明NH₄⁺和Ca²⁺具有较强的中和能力, 而Mg²⁺和K⁺的中和能力比较小, 相较于NH₄⁺和Ca²⁺几乎可以忽略不计。利用富集系数法计算表明, SO₄²⁻和NO₃⁻主要来源于人为输入, Cl⁻主要为海洋输入, NH₄⁺和K⁺主要来源于土壤和人为活动的输入。

关键词: 降水; 化学组成; 相对酸度; 富集系数; 沈阳市

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2081-08

Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang

ZHANG Lin-jing¹, ZHANG Xiu-ying¹, JIANG Hong^{1,2}, ZHANG Qing-xin³

(1. International Institute for Earth System Science, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. State Key Laboratory of Subtropical Forest Science & Zhejiang Provincial Key Laboratory of Carbon Cycling in Forest Ecosystems and Carbon Sequestration, Zhejiang Agriculture and Forestry University, Hangzhou 311300, China; 3. Liaoning Environmental Monitoring Center, Shenyang 110031, China)

Abstract: To understand the origin and chemical characteristics of precipitation in Shenyang, about 25 rainwater samples were collected in 2007. The pH of samples varied from 4.89 to 8.02, with the volume-weighted average of 6.89. The results showed that the concentration of the sum of anions and cations in Shenyang was higher than those in southern cities such as Hangzhou, whereas the acidification of rainwater was not very serious in Shenyang. The volume-weighted average concentrations of SO₄²⁻ and Cl⁻ were 330.00 μeq·L⁻¹ and 85.05 μeq·L⁻¹, with the percent contribution to anions of 60.32% and 15.55%, respectively. Ca²⁺ and NH₄⁺ were the main cations with contribution of 49.51% and 29.78%, respectively. The seasonal variations of ions showed that the concentrations were higher in autumn and winter than in spring and summer. Investigations of fractional acidity (FA), neutralization factors (NF), and correlation coefficients among ionic constituents indicated that high pH values were controlled by the neutralization caused by the alkaline materials but not by the absence of acidic materials. Results of NF indicated that NH₄⁺ and Ca²⁺ were the dominant neutralization substances. Calculation of enrichment factors for rainwater components relative to soil and seawater indicated that SO₄²⁻ and NO₃⁻ were mostly attributed by the anthropogenic activities, 53.1% of Cl⁻ originated from sea sources, and NH₄⁺ and K⁺ came from the soils and human activities.

Key words: rainwater; chemical composition; fractional acidity; enrichment factor; Shenyang

酸雨是我国现阶段面临的严重环境问题, 我国酸雨面积已占国土面积的40%, 成为继欧洲中部和北美之后的第3大酸雨区^[1]。19世纪40年代, 英国化学家罗伯特史密斯在英格兰开始了对酸沉降现象最初的科学调查, 并于1872年提出“酸雨”这一术语^[2, 3]。但直到20世纪40年代, 斯堪的纳维亚半岛酸化问题给湖泊鱼类带来毁灭性危害后, 酸沉降现象才引起各国学者普遍关注^[4]。

降水的化学成分是非常重要的环境因子, 受自然过程和人类活动共同影响, 是进入水滴的气态物质和颗粒物共同作用的结果^[5]。各组分的测定是

探讨物源的有效途径, 因此大气降水的化学成分能够反映大气环境特征及其污染状况^[6]。之前的一些降水化学成分的研究表明, 降水中的离子成分受到化学染料燃烧和自然土壤灰尘的极大影响^[7~12]。尽管南北方降水都含有丰富的SO₄²⁻离子, 但是严重的酸雨却只发生在南方地区。因此, 中国不同地区酸雨的形成机制不同, 探讨不同地区降水离子组

收稿日期: 2012-08-30; 修订日期: 2012-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41101315, 41171324)

作者简介: 张林静(1990~)女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境遥感, E-mail: yayalinjing@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jianghong_china@hotmail.com

成对于理解酸雨的形成机制具有重要影响^[13]。

降水的化学组成因站点、区域以及污染源不同而不同。但是到目前为止,对于南方重酸雨区的降水化学组分研究比较多,而东北地区的降水化学离子组成,以及这些离子来源,并和其他城市的降水化学组成进行比较。

1 研究区域及采样分析

1.1 研究区概况

沈阳市(41.8°N、123.4°E),辽宁省省会,位于中国东北地区南部,辽宁省中部。地形以平原为主,山地、丘陵集中在东南部,辽河、浑河、秀水河途经境内。沈阳市占地 1.3 万 km²,气候属温带半湿润大陆性气候,全年气温在 -29 ~ 36℃ 之间,平均气温 8.3℃。全年平均降水量 500 mm。受季风影响,降水较为集中,温差较大,四季分明。

1.2 采样和分析方法

本研究采用沈阳市市站监测的从 2007 年 1 ~ 12 月的共 25 次降水的监测数据。降水样品以 24 h 为采样间隔,若 1 d 中有几次降雨过程,合并为一个样品测定。若遇连续几天降雨(雪),则将上午 09:00 ~ 次日 09:00 的降雨(雪)视为一个样品。若采样器放置后 2 h 内未出现新的降雨,则立即将保存样品完成此次收集。

采用专用的无色聚乙烯样品桶收集降水样品。降水收集后立即分取部分样品用电导率仪和 pH 仪分别测量降水中的电导率(EC)与 pH 值,其余降水样品用 0.45 μm 的微孔滤膜(Millipore)过滤,过滤后的样品装入无色聚乙烯塑料瓶,在 3 ~ 5℃ 的冰箱中保存。降水样品分析采用国家标准分析法或国际通用分析法:电导率(EC),pH 值采用电极法;SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻采用离子色谱法;K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺采用原子吸收分光光度法;NH₄⁺采用纳氏试剂光度法。

1.3 数据质量

为了保证数据质量,样品的采集与分析过程严格按照《酸沉降监测技术规范》HJ/T 165-2004 要求进行。定期参与由中国环境监测总站组织的模拟降水水质控样品的考核,除 EC 值和 pH 外所有离子成分分析项目测定时均带实验室空白,每分析 10 个样品做一空白分析,结果合格方能继续分析样品。每季度测定一次从采样到样品过滤等操作的全程序空白

实验,所检测离子浓度结果应不大于该离子分析方法的检出限。

阴阳离子电荷平衡是检测降水数据质量的重要监测指标,可以提供数据质量信息以及漏测重要离子可能性的重要信息。对阴离子之和与阳离子之和进行相关性分析,如图 1 所示,从中可以看出其表现出良好的正相关, $R^2 = 0.969$,分析数据可靠。而 $\sum$ 阳离子和 $\sum$ 阴离子的比值为 1.15 表明在降水中的阳离子多于阴离子,观察到的阴离子缺失现象可能是由于没有测定 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 离子以及有机酸离子等造成的。

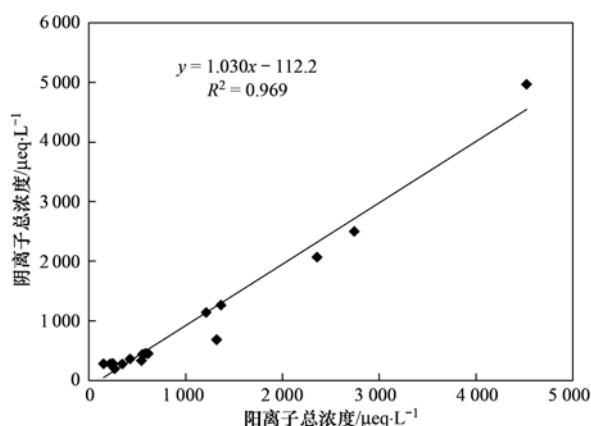


图 1 阴阳离子总浓度相关性分析

Fig. 1 Relationships between the sum of cations and anions

2 实验方法

2.1 相对酸度和中和因子

北半球大部分地区,降水酸度主要由强酸 H₂SO₄ 和 HNO₃ 引起,通常将 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 作为主要致酸离子^[14]。相对酸度(FA)是评价降水酸度中和程度的一个指标,采用 Balasubramanian 等^[15]提出的公式:

$$FA = \frac{[H^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

式中, [H⁺]、[SO₄²⁻]、[NO₃⁻] 为对应离子的浓度,单位为 μeq·L⁻¹。若 FA = 1,表明由 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 产生的降水酸度被碱性物质中和。

中和因子(NF)是评价降水被碱性物质中和的一个参数,由 Possanzini 等^[16]提出的公式计算得到:

$$NF = \frac{[X_i]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

式中, [X_i] 是碱性离子 X_i 的离子浓度,单位为 μeq·L⁻¹。

2.2 富集系数

大气化学研究中,富集系数(EF)常被用于大气和降水中元素来源的分析.通常以 Na^+ 作为纯海洋来源的海盐性离子,以 Ca^{2+} 作为土壤的参考元素计算降水中主要离子的富集系数^[17~21].富集系数通过计算大气或降水中离子浓度比例与参考物质中相同的离子浓度比例的比值来揭示元素来源的重要信息.富集系数的计算公式如下:

$$\text{EF}_{\text{marine}} = \frac{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{rainwater}}}{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{marine}}}$$
$$\text{EF}_{\text{soil}} = \frac{([X]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{rainwater}}}{([X]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{marine}}}$$

式中,X是降水中的不同离子.海水中 X/Na^+ 比例参照 Keene 等^[18]的海水成分数据,土壤中 X/Ca^{2+} 比例参照 Taylor^[17]的地壳成分数据.

如果忽略火山和其他天然源的贡献,大气降水中离子组分的主要来源包括海水溅射,岩石土壤风化和人为活动^[22].本研究通过如下公式来确定降水中不同来源的构成,计算海相输入(SSF)、岩石/土壤风化(CF)和人为活动(AF)的相对贡献:

$$\text{SSF}(\%) = 100 \times \frac{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{rainwater}}}{([X]/[\text{Na}^+])_{\text{marine}}}$$
$$\text{CF}(\%) = 100 \times \frac{([X]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{rainwater}}}{([X]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{marine}}}$$
$$\text{AF}(\%) = 100 - \text{SSF}(\%) - \text{CF}(\%)$$

式中, X/Na^+ 比例参照 Keene 等^[18]的海水成分数据,土壤中 X/Ca^{2+} 比例参照 Taylor^[17]的地壳成分数据.

2.3 后推气流轨迹

气流轨迹是指大气气团在一定时间内的运动路径,据此可以分析降水气团的来源和传输途径.本研究中采用美国国家海洋大气研究中心空气资源实验室(NOAA)的HYSPLIT 轨迹模式 Version 4.8 在线模拟每次降水的后推气流轨迹,轨迹起始时间按照国际标准时间选取,延伸时间为24 h,距地高度为1 500 m.

3 结果与讨论

3.1 pH 值与降水的离子组成

降雨量和pH月均值如图2所示,pH月均值的

分布为5.74~7.65,均大于5.6,证明沈阳市降水酸化并不十分严重.从中可以看出pH值春夏高,其雨量加权平均分别为7.17、6.84.(春季:3、4、5月,夏季:6、7、8月),秋冬低,其雨量加权平均值分别为6.46、6.07.(秋季:9、10、11月,冬季:12、1、2月).夏季的大量降水能够稀释降水中的酸性物质,导致pH值较高.而冬季大量的煤炭燃烧使 SO_2 和 NO_x 的排放量大增,使pH值降低.同时pH值与降水量的时间序列变化并不完全一致,其相关性只有0.102,由此可知降水量对雨水pH值有一定的影响,但更是各种因素共同作用的结果.

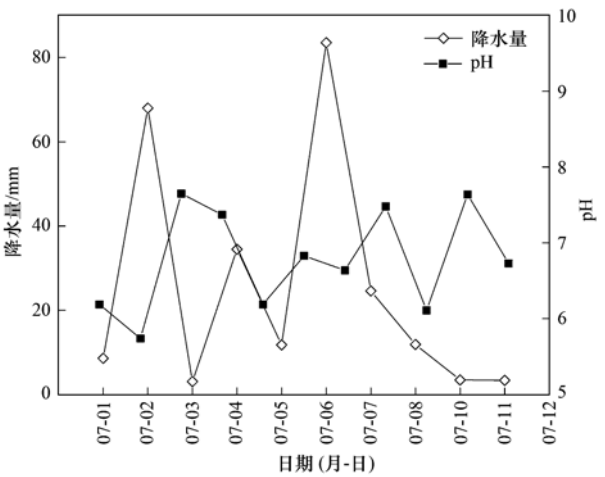


图2 pH值和降水量月均值的时间分布
Fig. 2 Monthly variations of pH and precipitation

降水中阴阳离子的含量,雨量加权pH平均值以及占离子总量的比例见表1.从中可知,降水中离子含量的顺序依次为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 是主要的离子,两者之和占全部离子的36%~70%,平均占55%. SO_4^{2-} 和 Cl^- 是主要的阴离子,雨量加权平均值分别为 $330.00 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $85.95 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,其对无机阴离子总量贡献分别为60.32%和15.55%,其次是 NO_3^- 和 F^- ; Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主要的阳离子,雨量加权平均值分别为 $291.17 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $175.13 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,其对无机阳离子总量贡献分别为49.51%和29.78%,其次是 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ .

表1 降水中各离子的含量和雨量加权pH平均值及各离子占总离子的比例

Table 1 Volume-weighted mean ionic concentrations and their relative ratios to total ions										
项目	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	pH
均值/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$	330.00	73.89	58.12	85.05	39.91	15.04	291.17	66.86	175.13	6.89
占总离子比/%	29.07	6.51	5.12	7.49	3.52	1.33	25.65	5.89	15.43	

表 2 将沈阳市降水中各离子的平均浓度同国内其他主要城市的结果进行对比,沈阳市降水中阴阳离子浓度和兰州市^[23]类似,总体水平较高,远远高于南方城市. 沈阳地区 SO_4^{2-} 浓度低于兰州市,但远远高于南京^[24]、杭州^[25]、上海^[26]等典型酸雨地区的 SO_4^{2-} 浓度值,表明沈阳作为老牌重工业基地,其城市工业污染较为严重. 此外 Ca^{2+} 浓度也体现出很

高的浓度值,表明北方地区陆地源对降水的离子浓度具有极大影响. 通过对比可以看出沈阳地区降水污染比南方及沿海城市污染更为严重,这与其能源结构和气候环境有着重要的关系. 沈阳地区降水少于南方及沿海城市,且重工业比较发达,能源消耗主要以煤炭为主,各种污染物在大气中累积,使降水中的离子浓度增高,且 pH 值也较高.

表 2 各个城市降水中各离子浓度比较/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Chemical compositions in wet precipitation at various sites in China/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

地点	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	Ca^{2+}	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}
沈阳	6.89	330	73.9	85.1	58.1	291	175	39.9	15.0	66.7
北京	6.01	249	84.1	31.5	12.9	191	234	16.3	12	33.8
南京	5.15	242	39.6	143	19.1	295	193	23.0	12.1	31.7
杭州	4.5	110	38.4	13.9	5.76	51.9	79.9	12.2	4.18	7.0
广州	4.49	202	52	21	12	131	66	18	9	9
上海	4.49	200	49.8	58.3	—	204	80.7	50.1	14.9	29.6
兰州	6.81	382	98.0	38.0	—	476	108	50.0	14.7	37.8

3.2 降水中离子浓度的季节变化

由图 3 可知,降水离子浓度具有明显的季节变化特征,总的离子浓度秋冬高,春夏低. 大部分的离子都和总的离子浓度呈现相同的季节变化. 在中国东北地区,大部分降水都发生在夏季和秋季,夏秋季节的大量降水能够冲刷空气中的颗粒物,导致碱性物质大量减少,所以降水离子浓度也相应降低. 由于供暖,冬季是一年中能源消耗最大的时期,大量的煤炭燃烧使 SO_2 和 NO_x 的排放量大增,导致冬季污染较为严重,冬季降水中的离子浓度较高. 除了源排放等方面的影响,降水量大小可能也是主要的影响因素. 很多地区进行的研究都表明,由于降水量的增加,其离子浓度通过扩散、蒸发和稀释作用而降低^[27~30]. 而本研究中秋季的离子浓度含量较高,可能是由于选取的研究数据中秋季降水较少,降雨量少,气溶胶颗粒浓度较高,离子无法存在于大气中.

3.3 降水酸化与中和

降水的酸度取决于致酸前体物的浓度以及中和离子的浓度. 研究区降水的 pH 平均值为 6.89,相较于其他城市,降水的酸性并不强^[6, 20, 24~26, 31]. 主要原因是降水中的中和离子浓度较高,中和性较强,对于降水酸度有一定的中和作用. 降水的中和因子通常情况下认为是 NH_4^+ 和 Ca^{2+} ^[32, 33],这些离子通常以空气中的悬浮颗粒的形式存在,对于降水酸度有一个中和与缓冲作用. 国内研究表明,城市区域 30%~70% 的大气颗粒物来自土壤,而且北方土壤中的碱性物质含量通常高于南方地区^[34]. 土壤中的碱性离子从南到北相应增加. 北方土壤中 Ca^{2+} 和

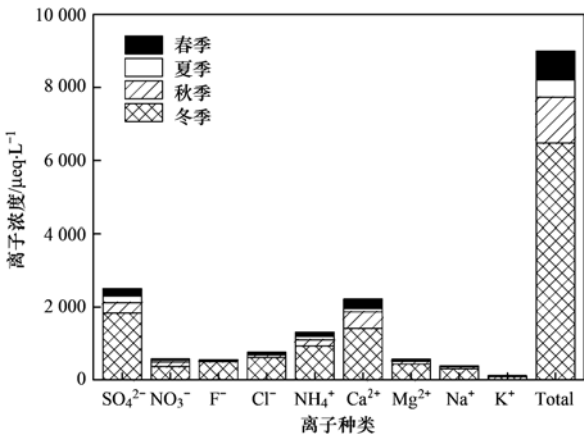


图 3 降水中各离子浓度的时间变化

Fig. 3 Annual and seasonal wet deposition fluxes of ionic composition

Na^+ 元素的含量分别为 3% 和 1.5%, 而南方土壤中含量仅有 0.1% 和 0.5%^[34]. 土壤中碱性离子的含量,对于降水酸度的中和作用有着显著的影响.

沈阳地区的 FA 平均值为 0.007,表明 99.3% 的降水酸度被碱性成分中和. 沈阳地区的 FA 值远远低于其他城市的 FA 值,几乎所有降水的酸化因子都可以被中和. FA 与 pH 值的相关性分析如图 4 所示. 从中可以看出 FA 与 pH 值呈现明显的负指数相关性,同时也解释了进入大气的大部分致酸物质被中和的情况下, pH 值仍较低的原因. 而降水中阳离子和阴离子的平均比值为 1.15,高于广州^[31]的 0.92,杭州^[25]的 1.11,低于北京^[6]的 1.29,南京^[24]的 1.25. 而沈阳地区降水的 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的比例为 1.16,高于杭州、金华^[20]和广州

地区,而低于北京和南京地区. 这个相对较高的比值表明中和能力比较高,也同时解释了虽然沈阳地区降水离子浓度很高,但是降水酸度却不强.

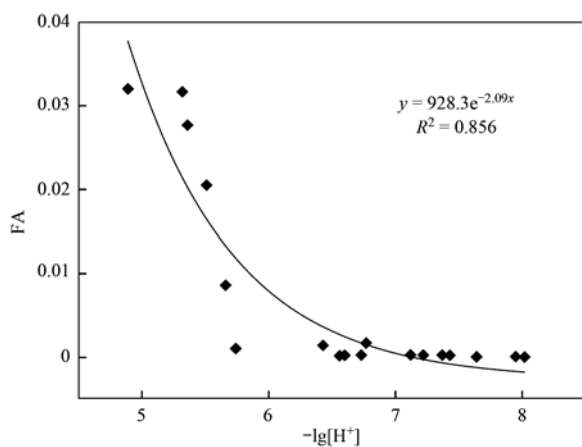


图4 相对酸度 FA 与 pH 的相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis between FA and pH of wet precipitation samples

NF 是用来评价降水被碱性物质中和程度的参数,文中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 的中和因子值分别为 0.65、0.61、0.13、0.07. 表明 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 具有较强的中和能力,而 Mg^{2+} 和 K^+ 的中和能力比较小,相较于 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 几乎可以忽略不计. 分别计算 Ca^{2+} 在春夏秋冬的 NF 值分别为 0.70、0.46、0.89、0.64. NH_4^+ 在四季的 NF 值分别为 0.66、0.65、0.61、0.50. 可以看出 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的中和能力相当,不随季节变化.

3.4 降水离子来源分析

3.4.1 后推气流轨迹结果分析

采用美国国家海洋大气研究中心空气资源实验室(NOAA)的 HYSPLIT 轨迹模式 Version 4.8 在线模拟每次降水的后推气流轨迹并进行聚类分析,结果如图 5 所示. 不同季节降水气团来源存在较大差别. 春季北下气流和南上气流交替,各方向气团均有出现;受西南季风影响,夏季的轨迹集中在 cluster 1(南)、cluster 2(西南);秋季降水较少,主要集中在 cluster 2(西南)方向,冬季集中在 cluster 1(西南)和 cluster 2(南)方向. cluster 2 及 cluster 3 途经河北、山东及京津地区,经济均较发达,且轨迹运行高度较低,所以沿途会携带大量污染物,可能也是沈阳地区秋冬季节离子浓度较高的原因.

3.4.2 相关分析

降水中相关性较好的离子通常有共同的物质来源或经过了相同的化学反应过程^[35],因而离子相关

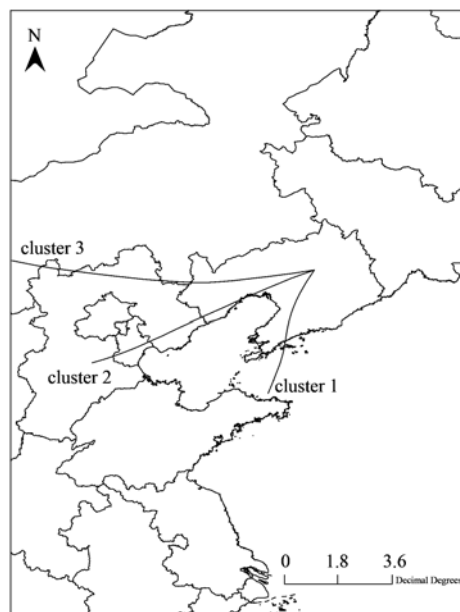


图5 后向气流轨迹分析

Fig. 5 Backward trajectory analysis

性分析是研究雨水中各种离子关系来源的重要手段. 表 3 中列出了降水中各离子的相关性关系. 主要来自于地壳的元素如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 都表现出良好的相关性,表明其来源的一致性. 同样, Cl^- 和 Na^+ 也表现除了较高的相关性(0.979 9),与前人的研究结果一致^[35~37].

其他的离子之间 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 都有较好的相关性,说明 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在酸的中和反应中有较大的贡献,这与前面的 NF 计算的结论也一致. SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 具有较好的相关性(0.7531)可能因为 Ca^{2+} 是主要的碱性离子而 SO_4^{2-} 是主要的酸性离子,二者发生化学反应中和生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[38].

另外,降水中还明显含有丰富的 Cl^- ,且 Cl^-/Na^+ 的比值为 2.18,稍高于海水中的 Cl^- 和 Na^+ 的比值($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 2.14$ ^[39]),表明降水中存在非海洋源的 Cl^- ,这些非海洋源的 Cl^- 可能来源于自然资源和人类活动^[21]. 同时 Cl^- 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 K^+ 的良好相关性(0.874 1、0.965 5、0.888)表明土壤也对 Cl^- 的丰富含量有一定的影响.

3.4.3 富集系数

富集系数常用于分析大气降水中离子的来源^[40],该系数用大气气溶胶或大气降水中离子浓度比例与参比物质中相同离子浓度比例来解析大气降水中元素来源的重要信息. 如果富集系数远偏离 1,表明降水中的离子组成相对于参考物质被富集或稀

释,即在传输过程有对象离子输入或输出,或参比离子输入或输出. 海洋来源的 NO_3^- 和 NH_4^+ 很少,可以忽略,因而不计算其富集因子. 而其他各个离子的富集因子如表 4 所示.

表 3 降水中各个离子之间的相关性¹⁾

Table 3 Correlation coefficients among ionic constituents in wet precipitation

	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
SO_4^{2-}	1	0.013 4	0.907 8 **	0.896 0 **	0.932 1 **	0.753 1 **	0.854 0 **	0.832 2 **	0.658 8 **
NO_3^-		1	0.340 1	0.359 7	0.074 9	0.560 3 *	0.430 9	0.461 2	0.521 2 *
F^-			1	0.977 5 **	0.939 9 **	0.819 6 **	0.915 7 **	0.930 7 **	0.795 6 **
Cl^-				1	0.883 4 **	0.874 1 **	0.965 5 **	0.979 9 **	0.888 8 **
NH_4^+					1	0.654 0 **	0.773 7 **	0.790 7 **	0.614 5 **
Ca^{2+}						1	0.923 5 **	0.917 0 **	0.826 7 **
Mg^{2+}							1	0.988 1 **	0.914 9 **
Na^+								1	0.933 9 **
K^+									1

1) * * 表示在 0.01 水平上显著相关; * 表示在 0.05 水平上显著相关

表 4 降水样品相对于海洋和土壤的富集系数

Table 4 Enrichment factor of precipitation samples relative to sea and soil

样品	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
海水	0.022	0.044	0.227	1.16	0.121	—
降水	0.645	13.635	2.310	2.184	17.794	—
$\text{EF}_{\text{marine}}$	29.352	309.896	10.178	1.883	147.055	—
土壤	0.504	—	0.561	0.003 1	0.018 8	0.002 1
降水	0.607	—	0.205	0.219	1.244	0.365
EF_{soil}	0.120	—	0.366	70.578	66.167	173.871

由表 4 中可知: Cl^- 的 $\text{EF}_{\text{marine}}$ 略大于 1,而 EF_{soil} 值远大于 1,很明显 Cl^- 离子发生了富集,即除了海洋来源外,还存在其他来源. Cl^- 除海相来源外,还来自含氟有机物(如聚氟乙烯)的燃烧和分解、造纸工业漂白剂、以及含氟化工厂等^[41]. SO_4^{2-} 的 $\text{EF}_{\text{marine}}$ 和 EF_{soil} 分别为 147.055 和 66.167,均远大于 1,表明土壤和海水源的 SO_4^{2-} 可以忽略. 降水中的 SO_4^{2-} 绝大部分来自于人为源的贡献. NO_3^- 的 EF_{soil} 为 173.871,海水中的 NO_3^- 含量极其低,可以忽略,因此人为活动是降水中 NO_3^- 的主要来源. K^+ 、 Ca^{2+} 的 $\text{EF}_{\text{marine}}$ 分别为 29.352、309.896,远大于 1,说明这两种离子都发生了明显的富集,其主要来源为陆地来源. Ca^{2+} 的来源有人为输入如城市建设,交通采矿等,另外还有岩石以及土壤风化和沙尘的远距离输送等自然输入. 而采样点处于沈阳市区,所以 Ca^{2+} 的来源应主要是城市建筑和交通以及远距离输送等.

大气降水离子组分的主要来源包括海水溅射,岩石土壤风化和人为活动^[22]. 根据前面所示公式确定降水中离子组分不同来源的构成,其结果如表 5 所示. 从中可以看出, Mg^{2+} 和 K^+ 大部分来自于陆相源贡献. 而 Cl^- 也和前文分析一致,除了海相

来源之外,还有陆相来源,其中人为源输入占了很大一部分. 而 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 海相来源和岩石土壤风化的都很少,主要来自于人为源输入,所占比重分别为 97.8% 和 99.5%.

表 5 大气降水中不同离子组分各种来源的相对贡献/%

Table 5 Source contributions for different ionic constituents in rainwater/%

离子名称	海相贡献	陆相源贡献	
		岩石/土壤风化	人为源输入
SO_4^{2-}	0.7	1.5	97.8
NO_3^-	—	0.5	99.5
Cl^-	53.1	1.4	45.5
Mg^{2+}	9.8		90.2
K^+	3.4		96.6

4 结论

(1)沈阳地区降水 pH 值在 4.89 ~ 8.02 之间,雨量加权平均值为 6.89. SO_4^{2-} 和 Cl^- 是主要的阴离子,分别占阴离子总量的 60.32% 和 15.55%; Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主要的阳离子,分别占阳离子总量的 49.51% 和 29.78%.

(2)降水的 $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比例为 1.16,与 FA 计算结果一致,表明大部分降水酸度能够被碱性物质中和.

(3)降水离子浓度具有明显的季节变化特征,总的离子浓度变化呈现秋冬高,春夏低的状态,且降水的离子组成不仅受当地污染源排放的影响,也受气流远距离传输的影响。

(4) SO_4^{2-} 和 NO_3^- 大部分都是来自于人为源排放。 Cl^- 主要为海洋输入(53.1%),但人为源输入(45.5%)的贡献也不容忽视。 Ca^{2+} 主要为陆源输入。90.2% Mg^{2+} 和 96.6% K^+ 主要来源于土壤和人为活动的输入。

参考文献:

- [1] 郭永林. 我国的酸雨问题和防治[J]. 山西财经大学学报, 2002, **24**(2): 104-106.
- [2] 宾克利 D. 酸性沉降与森林土壤: 美国东南部的沉降环境及研究实例[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [3] 瑞典农业部环境委员会. 环境酸化的现状与展望[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [4] 汪家权, 吴劲兵, 李如忠, 等. 酸雨研究进展与问题探讨[J]. 水科学进展, 2004, **15**(4): 526-530.
- [5] Panettiere P, Cortecchi G, Dinelli E, *et al.* Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy [J]. Applied Geochemistry, 2000, **15**(10): 1455-1467.
- [6] 杨复沫, 贺克斌, 雷宇, 等. 2001~2003 年间北京大气降水的化学特征[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(5): 538-541.
- [7] Galloway J N, Likens G E, Hawley M E. Acid precipitation: natural versus anthropogenic components[J]. Science, 1984, **226**(4676): 829-831.
- [8] Zhang X Y, Jiang H, Zhang Q X, *et al.* Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalian [J]. Atmospheric Research, 2012, **116**: 151-160.
- [9] Larssen T, Seip H M, Semb A, *et al.* Acid deposition and its effects in China; an overview [J]. Environmental Science & Policy, 1999, **2**(1): 9-24.
- [10] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. Environmental Pollution, 2000, **110**(1): 89-102.
- [11] Tang A H, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(19): 3397-3406.
- [12] Zhang Y L, Lee X Q, Cao F. Chemical characteristics and sources of organic acids in precipitation at a semi-urban site in Southwest China [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(2): 413-419.
- [13] Zhang X Y, Jiang H, Jin J X, *et al.* Analysis of acid rain patterns in northeastern China using a decision tree method [J]. Atmospheric Environment, 2012, **46**: 590-596.
- [14] Barrie L A, Hales J M. The spatial distributions of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during 1980 [J]. Tellus B, 1984, **36B**(5): 333-355.
- [15] Balasubramanian R, Victor T, Chun N. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2001, **130**(1-4): 451-456.
- [16] Possanzini M, Buttini P, Di Palo V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition [J]. Science of the Total Environment, 1988, **74**(1): 111-120.
- [17] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, **28**(8): 1273-1285.
- [18] Keene W C, Pszenny A A P, Galloway J N, *et al.* Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. Journal of Geophysical Research, 1986, **91**(D6): 6647-6658.
- [19] Kulshrestha U C, Kulshrestha M J, Sekar R, *et al.* Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(21): 3019-3026.
- [20] Zhang M Y, Wang S J, Wu F C, *et al.* Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China [J]. Atmospheric Research, 2007, **84**(4): 311-322.
- [21] Xu Z F, Han G L. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(12): 1954-1961.
- [22] 曹玉珍, 王少毅, 张干, 等. 广州市白云山降水的化学特征及源解析 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, **21**(6): 20-23.
- [23] She F, Guo Y T, Wang S G, *et al.* Chemical composition of atmospheric precipitation in Lanzhou, Northwest China [A]. In: Proceedings of the International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering [C]. Nanjing: IEEE, 2011. 2028-2031.
- [24] Tu J, Wang H S, Zhang Z F, *et al.* Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992-2003 [J]. Atmospheric Research, 2005, **73**(3-4): 283-298.
- [25] Xu H, Bi X H, Feng Y C, *et al.* Chemical composition of precipitation and its sources in Hangzhou, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, **183**(1-4): 581-592.
- [26] Huang K, Zhuang G S, Xu C, *et al.* The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China [J]. Atmospheric Research, 2008, **89**(1-2): 149-160.
- [27] 梅自良, 刘仲秋, 刘丽, 等. 成都市区酸雨变化及降雨化学组成分析 [J]. 四川环境, 2005, **24**(3): 52-55.
- [28] 牛彧文, 何凌燕, 胡敏. 深圳大气降水的化学组成特征 [J]. 环境科学, 2008, **29**(4): 1014-1019.
- [29] 田晶, 沈振兴, 张琨等. 西安市春、夏季大气降水的化学组成和来源分析 [J]. 西安交通大学学报, 2011, **45**(5): 108-113.
- [30] 吴起鑫, 韩贵琳, 陶发祥, 等. 西南喀斯特农村降水化学研究: 以贵州普定为例 [J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 26-32.
- [31] Huang D Y, Xu Y G, Peng P A, *et al.* Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: Comparison with precipitation in other major Chinese cities [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(1): 35-41.
- [32] Khwaja H A, Husain L. Chemical characterization of acid

- precipitation in Albany, New York [J]. Atmospheric Environment Part A. General Topics, 1990, **24** (7): 1869-1882.
- [33] Al-Momani I F, Tuncel S, Eler Ü, *et al.* Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean basin[J]. Science of the Total Environment, 1995, **164**(1): 75-85.
- [34] Wang W X, Wang T. On acid rain formation in China [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(23): 4091-4093.
- [35] Başak B, Alagha O. The chemical composition of rainwater over Büyükçekmece Lake, Istanbul [J]. Atmospheric Research, 2004, **71**(4): 275-288.
- [36] Al-Momani I, Güllü G, Ölmez I, *et al.* Chemical composition of eastern Mediterranean aerosol and precipitation; Indications of long-range transport[J]. Pure and Applied Chemistry, 1997, **69** (1): 41-46.
- [37] Safai P D, Rao P S P, Momin G A, *et al.* Chemical composition of precipitation during 1984- 2002 at Pune, India [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(12): 1705-1714.
- [38] Li W J, Shao L Y. Characterization of mineral particles in winter fog of Beijing analyzed by TEM and SEM [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, **161**(1-4): 565-573.
- [39] Berner E K, Berner R A. Global water cycle; geochemistry and environment[M]. New York; Prentice-Hall, 1987.
- [40] Rahn K A. Silicon and aluminum in atmospheric aerosols; crust-air fractionation? [J]. Atmospheric Environment, 1976, **10** (8): 597-601.
- [41] Sigg L, Stumm W, Zobrist J, *et al.* The chemistry of fog; factors regulating its composition[J]. Chimia, 1987, **41**(5): 159-165.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototaxical Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《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)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行