

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

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

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性 施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)

秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析 张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)

中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征 杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)

改进的大气 CO₂、CH₄、N₂O、CO 在线观测 FTIR 系统 夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)

长沙市郊大气 CH₄ 浓度变化特征 刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)

麦草及其烟尘中正构烷烃的组成 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)

过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭 杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)

污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征 钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)

长江口滨岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究 顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)

海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价 吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)

汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征 东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)

基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析 李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)

合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析 戴梅红, 李田, 张伟 (4226)

微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究 随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)

太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响 马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周锋, 张佳 (4240)

表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究 秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)

带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究 王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)

镧改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究 李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)

底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究 任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)

铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较 田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)

天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析 徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)

DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响 丰桂珍, 董秉直 (4295)

零价铁去除废水中的汞 周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)

Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究 周红艺, 梁思, 雷思思, 雷双健 (4311)

不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究 李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)

氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用 郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)

改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究 吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)

经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题 朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)

硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响 刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)

硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究 张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)

硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究 袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)

UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析 赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)

响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)

高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应 刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)

NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究 李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)

近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征 章明奎, 常跃畅 (4399)

浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨 黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)

黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征 孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)

崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究 孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)

福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征 瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)

电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平 邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)

外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性 蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)

丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用 赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)

丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果 李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)

超积累植物垂序商陆 (*Phytolacca americana* L.) 吸收锰机制的初步探讨 徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)

Shewanella oneidensis MR-1 对硫化汞的生物利用性研究 陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)

基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究 蒋宝, 崔晓勇 (4473)

不同结构有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附与解吸特征 柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)

煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究 熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)

植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应 杨新萍, 赵方杰 (4495)

《环境科学》征订启事 (4239) 《环境科学》征稿简则 (4369) 信息 (4225, 4265, 4303, 4375)

煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究

熊金钰, 李寒旭*, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利

(安徽理工大学化学工程学院, 淮南 232001)

摘要: 为了探讨铁元素在煤中的赋存状态, 根据煤灰中三氧化二铁含量的不同选择了 7 个煤样, 用硝酸-高氯酸-氢氟酸湿法消解-原子吸收分光光度计法测定了这 7 个煤样中的铁含量. 采用超声波辅助逐级化学提取方法, 研究了这 7 个煤样中铁元素的赋存状态, 超声波独特的空化作用促进了提取试剂与煤粒子的接触, 强化了溶解过程, 使提取实验耗时大大缩短. 逐级化学提取实验所得铁的分量与湿法消解测定铁的结果接近, 说明逐级化学提取实验设计合理; 煤中的铁元素以碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物结合态、铝硅酸盐结合态、有机结合态这 5 种形式存在, 其中碳酸盐结合态是 5 种存在形式中最少的, 其质量分数不超过 3.1%, 硫化物结合态在 40% 以上, 最多达到 81.5%, 是最主要的赋存状态.

关键词: 煤; 铁; 赋存状态; 逐级化学提取; 超声

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4490-05

Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction

XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, ZHANG Song, QIAN Ning-bo, WU Cheng-li

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: To reveal the occurrence of Ferrum in coal, seven coal samples were selected according to the different contents of ferric oxide in the coal ash, and the content of Ferric element was determined by atomic absorption spectrophotometer (AAS) using nitric acid-perchloric acid-hydrofluoric acid wet digestion. Modes of occurrence of ferrum in the seven coal samples were studied by AAS using ultrasound-assisted sequential chemical extraction experiment (SCEE). Ultrasound promoted the contact of the extraction reagent with the coal particles and enhanced the dissolution process by producing characteristic acoustic cavitations, which greatly shortened the experimental time. The total amount of ferrum obtained by sequential extraction was approximate to the result of wet digestion, which indicated the procedure of SCEE was reasonable. The results showed that the ferric element mainly occurred in forms of carbonate state, Fe-Mn oxides state, sulfide state, silicic state and organic bound Fe in these coal samples. Among the various forms of these occurrences, the content of carbonate was the least, below 3.1%, while the content of sulfide was the dominant occurrence, ranging from 40% to 81.5%.

Key words: coal; iron; mode of occurrence; sequential chemical extraction; ultrasonic

含铁矿物是煤中主要矿物成分之一, 其迁移转化过程控制着气化炉内渣块的形成, 与气化装置能否稳定运行密切相关^[1,2]. 铁的赋存形态决定了含铁矿物的迁移转化过程. 因此, 研究含铁矿物在气化过程中的迁移转化规律, 必须先确定煤中铁元素的赋存状态. 逐级化学提取法是根据不同形态元素的溶解度, 用不同溶蚀或交换强度的化学试剂按从弱到强的顺序依次去溶蚀或交换样品, 将待测元素选择性地提取到特定的溶液中, 然后测定溶液中该元素的含量, 从而确定其在样品中的赋存状态^[3]. 目前这种方法已被广泛应用于研究土壤^[4,5]、岩石^[6,7]、煤^[8]、飞灰^[9]等固体样品中微量元素的化学活动性及化学形态分布. 逐级化学提取法是研究煤中微量元素赋存状态的重要方法, 一些学者用此法研究煤中溴、碘、砷、汞、镉等有害微量元素及稀土元素^[10-17], 确定了待测元素在煤中的赋存状

态, 但鲜见用于研究煤中常量元素的赋存状态. 超声空化作用产生的瞬间高温高压, 强化了溶解过程, 可以将污染物从沉积物、土壤、生物样品中快速溶解出来^[18,19]. 本研究用超声波辅助逐级化学提取法对所选煤样中的铁元素进行分析, 确定其赋存状态, 以为探讨含铁矿物在气化过程中的迁移转化提供有效依据.

1 材料与方法

1.1 试样

根据煤灰中三氧化二铁含量的不同选择了 7 个煤样, 分别取自于中国的各大矿区, 编号为 A、B、

收稿日期: 2013-03-08; 修订日期: 2013-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176003)

作者简介: 熊金钰(1979~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为洁净煤技术, E-mail: jyxiong@aust.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hxli@aust.edu.cn

C、D、E、F、G. 煤样的煤质分析及灰化学成分见 表 1 和表 2.

表 1 煤样工业分析和元素分析¹⁾

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal samples

煤样	工业分析/%				元素分析/%			$Q_{b,ad}$ /MJ·kg ⁻¹
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	$S_{t,ad}$	
A	1.51	14.89	37.33	37.95	70.25	4.35	0.43	27.86
B	11.09	11.47	45.26	42.99	61.01	4.50	0.50	21.55
C	9.99	8.09	33.01	55.42	68.72	3.15	0.52	26.04
D	7.09	7.94	37.76	59.43	69.52	4.00	0.50	28.20
E	2.74	20.27	25.51	67.74	69.92	2.35	3.52	25.51
F	2.35	25.12	25.3	64.86	65.48	2.71	2.43	25.30
G	2.54	20.41	18.40	63.29	79.96	3.15	2.50	25.08

1) M_{ad} : 空气干燥基水分; A_d : 干燥基灰分; V_{daf} : 干燥无灰基挥发分; FC_{ad} : 空气干燥基固定碳; C_{ad} : 空气干燥基碳元素; H_{ad} : 空气干燥基氢元素; $S_{t,ad}$: 空气干燥基全硫; $Q_{b,ad}$: 空气干燥基的弹筒发热量

表 2 煤灰化学组成/%

Table 2 Chemical composition of coal ashes/%

煤样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
A	52.26	38.19	1.85	2.05	0.36	1.49	1.81	0.48	0.31	0.09
B	32.70	25.50	7.27	12.60	4.46	1.35	12.60	1.15	1.32	0.41
C	28.80	18.60	12.20	22.30	1.17	0.84	13.40	0.55	0.95	0.23
D	30.43	13.76	18.11	26.46	2.69	0.64	1.95	0.70	1.37	0.08
E	38.8	33.30	15.40	4.58	1.62	2.21	2.22	0.83	0.57	0.11
F	46.13	25.33	15.48	4.88	0.43	2.01	0.95	0.40	0.12	0.27
G	34.20	23.90	21.48	8.73	0.92	2.02	1.46	1.33	1.46	0.07

1.2 实验方法

(1) 湿法消解测煤样中的总铁量

为分析煤中的总铁量, 结合报道^[20~24], 用硝酸-高氯酸-氢氟酸湿法消解煤样, 煤样的最佳用量为 0.1~0.2 g, 三酸的用量分别为 7、2、10 mL, 消解后的试样用 4 mL 盐酸(1:1) 溶解, 基于煤灰中三氧化二铁的含里, 用去离子水定容至合适的体积, 用 TAS-986 型原子吸收分光光度计测定其中 Fe 的浓

度, 计算原煤样中的总铁量. 每个煤样同时称取 3 次作平行样, 同时作空白实验.

(2) 逐级化学提取法

采用逐级化学提取法将煤中不同赋存状态的铁元素提取出来, 用 TAS-986 型原子吸收分光光度计测定提取液中 Fe 的浓度, 进而计算各赋存状态的铁量. 参照前人的研究成果^[8,10,12,13,17,19], 考虑到煤中铁的特性, 经过反复实验后, 将提取步骤设计如图

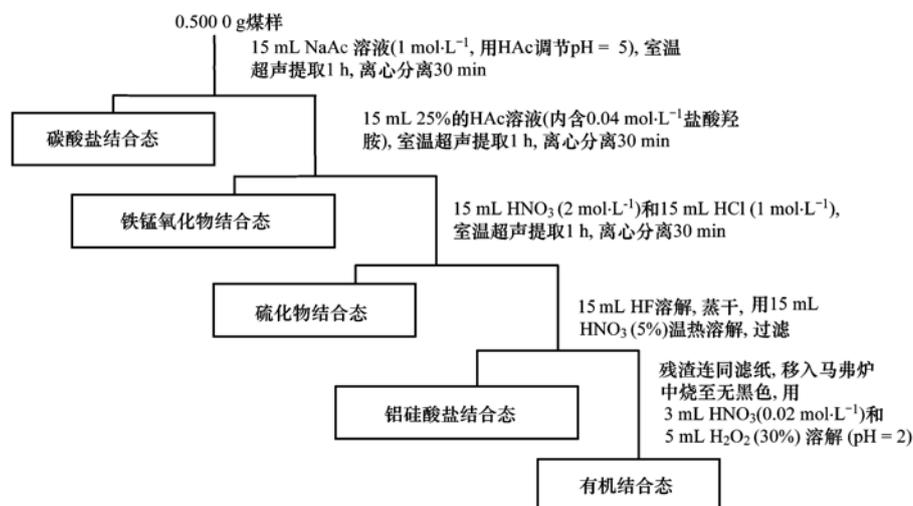


图 1 逐级化学提取法流程示意

Fig. 1 Procedure of sequential chemical extraction

1. 整个实验都带有试剂空白,每一样品重复做 3 次,取平均值. 提取过程中用超声波技术辅助,超声波的空化作用,使一些键合牢固的价键容易断裂,各种形态的铁能最大限度地被浸提出来,另一方面,超声波的振荡、搅拌作用,可以促使提取试剂与煤粒子充分接触,从而保证较高的提取率,同时使提取时间大大缩短(传统提取时间需要 24 h 以上^[25,26]),提高了实验效率.

2 结果与讨论

2.1 煤中铁元素的赋存状态分析

煤样的消解实验及逐级化学提取实验结果(折

算后)见表 3. 从中数据可知,这 7 个煤样中铁的含量从小到大,依次为 A、B、C、D、E、F、G. G 中铁的总量与 F 接近,但 G 中碳酸盐结合态远远大于其余 6 个煤样中的碳酸盐结合态,提取 G 的第一阶段,产生大量的气泡(CO₂ 气体)弥漫于整个锥形瓶中,正好印证了这一结果.

对比逐级化学提取实验所得铁的分量和与湿法消解测定铁的结果,提取率达到 95% 以上. 考虑到具体的逐级提取步骤,认为该逐级化学提取实验结果是可取的,煤中铁元素的赋存状态分为碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物结合态、铝硅酸盐结合态、有机结合态是合理的.

表 3 煤样的逐级化学提取实验结果¹⁾/μg·g⁻¹

Table 3 Experimental results of sequential chemical extraction of coal samples/μg·g⁻¹

煤样	CarS	FeMnS	SulS	SiS	OrgS	分量和	总量
A	11.5	195	810	795	95	1 906.5	2 009
B	13	83	3 300	625	30	4 051	4 206
C	5.5	1 055	3 750	1 330	490	6 630.5	6 983
D	7.5	112.5	4 070	3 345	125.5	7 660.5	8 010
E	67	4 100	12 030	600	154	16 951	18 272
F	7	849	12 480	13 990	639	27 965	28 816
G	857	3 020	14 780	8 400	970	28 027	28 809

1) CarS:碳酸盐结合态; FeMnS:铁锰氧化物结合态; SulS:硫化物结合态; SiS:铝硅酸盐结合态; OrgS:有机结合态

根据 7 个煤样的逐级化学提取结果,计算其中各种形态 Fe 的质量分数,结果见图 2.

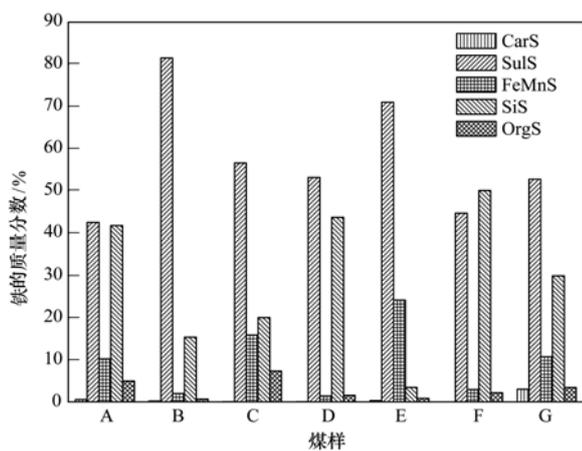


图 2 煤样中 Fe 的不同赋存状态

Fig. 2 Various occurrences of Fe in coal samples

图 2 反映不同赋存状态的铁元素所占的质量分数. 从中可以看出,煤中的铁元素以碳酸盐结合态、硫化物结合态、铁锰氧化物结合态、铝硅酸盐结合态、有机结合态这 5 种形式存在,其中碳酸盐结合态是 5 种存在形式中最少的,不足 1% (G 除外). 除 F 外,硫化物结合态是所选煤

样中铁元素的最主要赋存形态. A 中铁元素的主要赋存形态是硫化物结合态和铝硅酸盐结合态,两种结合态之和达到 84%,铁锰氧化物结合态也占有一定的比例,约为 10%,有机结合态约占 5%. B 中的铁元素主要是硫化物结合态,达到 81.5%,其次是铝硅酸盐结合态,约 15.4%,其余 3 种赋存形态之和约为 3%. C 中铁元素的主要赋存形态是硫化物结合态(56.6%),其次是铝硅酸盐结合态(20.1%),铁锰氧化物结合态(15.9%),有机结合态也有一定比例(7.4%). D 中含铁矿物的存在形态主要是硫化物结合态和铝硅酸盐结合态,两种形态之和将近 97%. E 样中,硫化物结合态(约 71%)占主导地位,其次是铁锰氧化物结合态(占 24%). F 中铝硅酸盐结合态是主要赋存形态,约为 50%,其次是硫化物结合态,约占 45%. G 中主要的赋存形态是硫化物结合态,约为 52.7%,其次是铝硅酸盐结合态,约 30%,铁锰氧化物结合态约 10.8%,有机结合态占 3.5%,碳酸盐结合态占 3.1%.

2.2 逐级化学提取结果的可靠性

煤灰的化学组成用 X-射线荧光分析法测得,其中三氧化二铁的含量见表 4.

表 4 煤灰中三氧化二铁的含量

Table 4 Content of ferric oxide in coal ashes

煤样	A	B	C	D	E	F	G
煤灰中三氧化二铁的含量 W/%	1.85	7.27	12.20	18.11	15.40	15.48	21.48
空气干燥基灰分 M/%	14.67	10.31	7.28	7.38	19.71	24.53	19.90
$W \times M$	27.14	74.95	88.82	133.65	303.53	379.72	427.45

表 4 列举了 7 个煤样的空气干燥基灰分、灰中氧化铁的含量,两者之积可预测煤中铁含量的大小趋势。可见,逐级化学提取结果与这一预测结果吻合。以 A 煤为例,1 g A 煤得到 0.146 7 g 灰,1 g 煤样经过逐级化学提取后得到铁 1 906.5 μg ,折算成 Fe_2O_3 ,合 2 723.5 μg ,换算成灰中的 Fe_2O_3 含量为 1.86%,与 XRF 法测得的 1.85% 基本一致。1 g F 煤有 0.245 3 g 灰,提取得到铁 27 965 μg ,换算成灰中的 Fe_2O_3 含量为 16.29%,略高于 XRF 法测得的 15.48%。这说明两个问题:①若以 XRF 法为准,煤中铁含量较低时,用逐级化学提取法测得的结果较准确。②超声辅助逐级化学提取使煤中各种形态的铁能够最大限度地溶蚀出来,结果比 XRF 法偏高,但更能反映煤中铁的真实含量。

3 结论

(1) 逐级化学提取实验设计合理,提取实验所得铁的分量与与湿法消解测定铁的结果接近,提取率达到 95% 以上。煤中的铁元素以碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物结合态、铝硅酸盐结合态、有机结合态 5 种形式存在,其中碳酸盐结合态最少,硫化物结合态是最主要的赋存状态。

(2) 应用逐级化学提取方法可有效地定量研究煤中铁元素的赋存状态,利用超声波辅助提取,大大缩短了提取时间,提高了实验效率。

参考文献:

- [1] Zhang Z X, Wu X J, Zhou T, *et al.* The effect of iron-bearing mineral melting behavior on ash deposition during coal combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, **33**(2): 2853-2861.
- [2] Dyk J C V, Benson S A, Laumb M L, *et al.* Coal and coal ash characteristics to understand mineral transformations and slag formation[J]. *Fuel*, 2009, **88**(6): 1057-1063.
- [3] Chang C Y, Wang C F, Mui D T, *et al.* Application of methods (sequential extraction procedures and high-pressure digestion method) to fly ash particles to determine the element constituents: A case study for BCR 176 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 578-587.
- [4] Fernández E, Jiménez R, Lallena A M, *et al.* Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **131**(3): 355-364.
- [5] Kim B, McBride M B. A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils[J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(2): 475-482.
- [6] 徐立荣, 梁汉东, 雒昆利, 等. 逐级提取试验研究岩石中氟的化学活性[J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2279-2282.
- [7] 柏静儒, 王擎, 陈艳, 等. 油页岩中几种微量元素的赋存形态[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(10): 2156-2160.
- [8] Riley K W, French D H, Farrell O P, *et al.* Modes of occurrence of trace and minor elements in some Australian coal [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, **94**(1): 214-224.
- [9] Petit M D, Rucandio M I. Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **401**(1-2): 283-291.
- [10] 彭炳先, 吴代赦, 李萍. 逐级化学提取法研究煤中溴的赋存状态[J]. *环境科学*, 2011, **32**(7): 2109-2113.
- [11] Peng B X, Wu D S. Modes of iodine occurrence in bituminous coal and anthracite and their environmental effects[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40**(3): 257-262.
- [12] 赵峰华, 任德贻, 尹金双, 等. 煤中 As 赋存状态的逐级化学提取研究[J]. *环境科学*, 1999, **20**(2): 79-81.
- [13] Zheng L G, Liu G J, Qi C C, *et al.* The use of sequential extraction to determine the distribution and modes of occurrence of mercury in Permian Huaibei coal, Anhui Province [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, **73**(2): 139-155.
- [14] 郑刘根, 刘桂建, 齐翠翠, 等. 淮北煤田煤中汞的赋存状态[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2007, **32**(2): 279-284.
- [15] 吕海亮, 陈皓侃, 李文, 等. 义马煤中几种微量污染元素的赋存形态研究[J]. *燃料化学学报*, 2003, **31**(1): 31-34.
- [16] 代世峰, 任德贻, 李生盛. 煤及顶板中稀土元素赋存状态及逐级化学提取[J]. *中国矿业大学学报*, 2002, **31**(5): 349-353.
- [17] 赵峰华, 彭苏萍, 唐跃刚, 等. 合山超高等有机硫煤中 Fe-Mn-Hg-Zn-Ni-Cr-V 的赋存状态及意义[J]. *中国矿业大学学报*, 2005, **34**(1): 33-36.
- [18] Santos W P C, Catro J T, Bezerra M A, *et al.* Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES[J]. *Microchemical Journal*, 2009, **91**(2): 153-158.
- [19] Pumure I, Renton J J, Smart R B. Ultrasonic extraction of arsenic and selenium from rocks associated with mountaintop

- removal/valley fills coal mining: Estimation of bioaccessible concentrations [J]. *Chemosphere*, 2010, **78** (11): 1295-1300.
- [20] 刘晶, 郑楚光, 张军营, 等. 煤中易挥发痕量元素赋存形态的分析方法及实验研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2003, **9**(4): 295-299.
- [21] Wang J, Nakazato T, Sakanishi K, *et al.* Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **514**(1): 115-124.
- [22] 孙莹莹, 张丽莉, 刘龙涛, 等. 湿法消解-火焰原子吸收分光光度法测定煤中七种元素含量[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, **28**(3): 248-251.
- [23] Pontes F V M, Mendes B A O, Souza E M F, *et al.* Determination of metals in coal fly ashes using ultrasound-assisted digestion followed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **659**(1-2): 55-59.
- [24] Wang J, Nakazato T, Sakanishi K, *et al.* Single-step microwave digestion with HNO₃ alone for determination of trace elements in coal by ICP spectrometry[J]. *Talanta*, 2006, **68**(5): 1584-1590.
- [25] Filgueiras A V, Lavilla I, Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, **4**(6): 823-857.
- [26] 彭炳先. 中国煤中溴的环境地球化学研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2011. 51-52.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Floes Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《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11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 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