

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究	王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)
北京城区 PM _{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析	陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)
北京地区冬春 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系	赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)
北京市 PM _{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析	王艳慧,肖瑶 (428)
杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征	谢小芳,孙在,杨文俊 (436)
春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征	王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽峰,杨洋 (442)
南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征	吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳琳 (451)
忻州市环境空气 PM ₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析	史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)
广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征	青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)
燃煤电厂锅炉 PM _{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析	史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)
中国南海大气降水化学特征	肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)
临安本底站酸雨长期观测特征分析	李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)
北京城区大气氮湿沉降特征研究	贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)
烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势	贾龙,徐永福 (495)
祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征	董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)
生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究	羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)
生物滴滤塔处理苯酚气体研究	何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶纪宏,罗雨薇,魏在山 (520)
国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究	楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)
翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响	赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合峰 (533)
CuBr ₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究	胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)
浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究	张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)
基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例	贾海峰,郭羽 (555)
北京平原区第四系地下水污染风险评价	郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)
不同季节辽河口营养盐的河口混合行为	张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)
太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征	马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)
亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价	陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)
潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究	白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)
凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响	周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国峰 (597)
不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响	田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)
溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用	李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)
四环素光催化降解特性与选择性研究	宋晨怡,尹大强 (619)
微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究	符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)
市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全	杨赛,周启星,华涛 (633)
膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究	李彬,王志刚,安莹,吴志超 (643)
臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究	刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)
厌氧生物法处理果胶废水的研究	陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)
氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究	赵兴兴,于水利,王哲 (663)
平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能	胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)
基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征	王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)
广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价	郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳钊 (684)
中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究	张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)
废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价	周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)
深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究	章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)
洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策	谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)
施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响	曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)
螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征	尹雪,陈家军,吕策 (733)
<i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1 的锰氧化特性研究	周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)
$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响	陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)
杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究	龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)
鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究	赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)
黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究	朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)
3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究	王艳,马泽民,吴石金 (770)
新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价	李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)
黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和羧基硫排放动态研究	李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)
农田土壤 N ₂ O 产生的关键微生物过程及减排措施	朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)
《环境科学》征订启事 (691) 《环境科学》征稿简则 (800) 信息 (489,519,591,791)	

祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征

董志文^{1,2}, 秦大河¹, 秦翔¹, 杜志恒^{1,3}, 陈记祖², 任贾文¹

(1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室, 祁连山冰川与生态环境综合观测研究站, 兰州 730000; 2. 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 冰川积雪中的飞灰颗粒物可指示由大气沉降的人类活动污染物. 本研究基于 2012 年 6 月在青藏高原东北缘的祁连山老虎沟 12 号冰川夏季野外观测取样、实验室扫描电子显微镜与 X 射线能谱仪联用系统 (SEM-EDX) 分析了积雪粉尘中球形颗粒物的特征信息, 以弄清冰川区沉降的球形飞灰颗粒物的理化特征及其环境意义. 结果表明, 在所选取的雪层不同深度的 9 个积雪样品中, 都存在着一定数量的飞灰颗粒, 这些颗粒物通常是人类生产活动中的化石燃料高温燃烧所形成的. 基于 EDX 能谱分析了飞灰颗粒物的化学元素成分组成, 认为沉积在祁连山冰川积雪中的飞灰主要分为 3 种类型, 分别为“富 Si 类”、“富 Fe 类”和“富 Ti 类”颗粒物. 总体上, “富 Si 类”和“富 Fe 类”颗粒占了球形飞灰颗粒的绝大部分. 这些不同组分的飞灰代表了污染物的不同生产活动来源, 其平均粒径要相对大于雪层中自然来源的所有矿物粉尘颗粒物, 反映了大气传输远距离中密度对粉尘颗粒的重要性. 结合 NOAA Hysplit 气团后向传输轨迹分析认为, 中亚地区和我国新疆地区城市、及研究区周边的工业燃烧物通过大气传输是祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒的主要可能来源.

关键词: 祁连山 12 号冰川; 飞灰颗粒物; 粉尘; 扫描电镜; 微观分析

中图分类号: X131; X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0504-09

Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China

DONG Zhi-wen^{1,2}, QIN Da-he¹, QIN Xiang¹, DU Zhi-heng^{1,3}, CHEN Ji-zu², REN Jia-wen¹

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Sciences, Qilian Shan Station of Glaciology and Ecologic Environment, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Key Laboratory of West China's Environmental System, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: This research aimed to identify and characterize individual spherical fly ash particles extracted from surface snow at Laohugou Glacier No. 12, western Qilian Mountains, China. Characterization of the spherical particles (i. e. morphology, chemical composition and genesis) was obtained by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX). Spherical particles and agglomerates were identified according to their morphology in nine snow samples. Prevalent particle types in all samples were granular spherical particles, hollow spherical particles, and agglomerates. The vast majority of spherical particles in our samples had mostly smooth and glossy surfaces. Individual particle analyses of elemental composition showed that particles formed in combustion were mainly composed of silicon, aluminum and trace elements. On the basis of chemical information obtained from EDX, the fly ash particles deposited in the snow could be classified into three types, which were Si-dominant particles, Fe-dominant particles, and Ti-dominant spherical particles. Backward air mass trajectory and dispersion analysis suggested that the developed urban regions of central Asia and surrounding Yumen city contributed the primary fly ash particles from industrial combustion to the study site through the high-level atmospheric circulation.

Key words: Glacier No. 12; fly ash; dust; SEM-EDX; morphology

随着全球变化研究的深入, 对各种成分在地球表面的生物地球化学循环研究逐渐成为热点问题. 雪冰化学研究是冰川学中的重要方向, 可以揭示大气环境和区域环境演化的信息^[1~10]. 高海拔地区冰川和积雪是保存大气环境信息的良好介质, 为研究高空大气成分的特征和演化提供了条件. 尽管在祁连山山脉的冰川区已经开展了部分雪冰化学和气溶胶的研究^[6, 7], 但是研究主要集中在可溶离子的分析上, 冰川区粉尘气溶胶单颗粒微观形貌及元素组

成的研究至今仍较为薄弱. 气溶胶单颗粒分析是近年来表征大气颗粒物化学行为的一种重要手段^[9], 它能够整体颗粒分析方法中无法提供的大量信

收稿日期: 2013-06-09; 修订日期: 2013-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41301065); 中国博士后科学基金项目(2013T60898); 兰州大学西部环境教育部重点实验室开放基金、中国沙漠气象科学研究基金项目(Sqj2012001); 冰冻圈科学国家重点实验室开放基金项目(SKLCS2012-04)

作者简介: 董志文(1984~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为冰冻圈与全球变化, E-mail: dongzhiwen@lzb.ac.cn

息. 雪冰粉尘中的飞灰颗粒可被用作指示由大气沉降的化石燃料燃烧过程所产生的污染物^[1, 2]. 目前国际上在大气环境和污染相关研究中, 已经越来越重视对不溶微粒中飞灰颗粒的分析. 空气传播的飞灰颗粒与矿物粉尘传输类似, 还可作为相关污染物的传输载体, 如重金属、硫和有机组分等^[5], 而飞灰颗粒的粒径信息可被用于示踪污染物的来源和扩散路径. 沉降到冰川上的飞灰和黑炭等深色杂质颗粒物可以降低冰川反照率, 使得冰川吸收更多的热量, 影响冰川表面的能量平衡, 对冰雪加速消融产生一定的影响^[11~18]. 尽管如此, 对中亚粉尘源区的冰川雪坑中的球形飞灰颗粒物的沉降特征研究开展仍然很少.

青藏高原东北缘的祁连山老虎沟冰川区位于亚洲内陆、青藏高原和西北干旱区交汇处, 同时大气

环境受西方环流影响, 气候环境影响因素复杂. 祁连山老虎沟 12 号冰川区位于亚洲粉尘的源区范围内(图 1), 周边沙漠和干旱区荒漠广布^[16], 大气环境受到了亚洲沙尘活动的重大影响. 粉尘在大气传输中携带了大量的化学要素和其他微量物质, 对生物地球化学循环和污染物的传输起到了一定的作用. 为了探索该区冰川积雪中飞灰单颗粒物的物理和化学特性及其环境意义, 2012 年 6 月期间, 在祁连山老虎沟 12 号冰川采集雪坑和表层雪样品进行研究. 本研究应用扫描电子显微镜与 X 射线能谱仪联用系统 (SEM-EDX), 获取冰川积雪中飞灰颗粒物的形貌、粒径分布和化学组成等信息及其环境意义. 同时, 结合 NOAA Hysplit 气团后向轨迹模型来反演祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰单颗粒的可能来源.

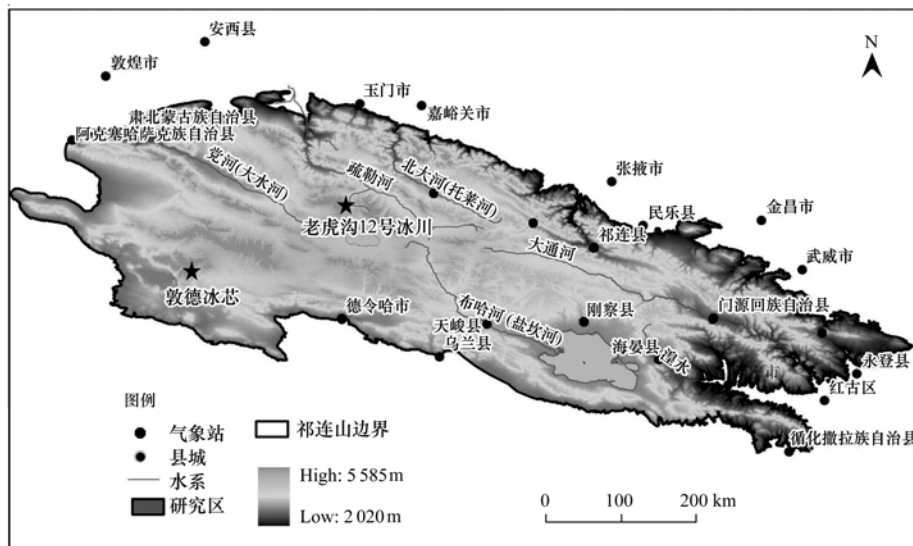


图 1 祁连山老虎沟 12 号冰川所处研究区位置示意

Fig. 1 Location map showing the Laohugou Glacier No. 12 in Qilian Mountains

1 样品采集与实验分析

祁连山西段位于我国青藏高原东北缘、西北干旱区中心位置, 亚洲粉尘活动的源区范围内, 周边大沙漠、戈壁以及荒漠广布(图 1), 而祁连山山颠发育了众多的高海拔山岳冰川. 老虎沟小流域冰川区位于祁连山西段边缘的北坡, 地理位置为北纬 $39^{\circ}05' \sim 39^{\circ}40'$, 东经 $96^{\circ}07' \sim 97^{\circ}04'$, 该区具有典型的极大陆性气候特征. 老虎沟 12 号冰川处于山系边缘的北坡, 是祁连山冰川区发育最具代表性的冰川, 该冰川由东西两支构成, 于海拔 4560 m 处汇合, 呈 NNW 向流出山谷. 其风向受局地地形影响较大, 常年盛行东南风, 同时受西风环流控制. 夏季, 由于强对流作用,

降水丰沛, 占全年降水量的 70% 左右. 总体上, 冰川表面较为平整洁白, 裂隙不甚发育, 有利于雪层的很好积累和大气环境信息的保存.

2012 年 6 月在祁连山老虎沟 12 号冰川积累区挖取 2 个雪坑, 并沿冰川主流线在不同海拔带(海拔 4300 ~ 5000 m)采集 20 多个冰川表雪样品(代号为 BS, 如表 1). 雪坑深度分别为 SP1 为 90 cm, SP2 为 130 cm. 通过取样观测, 结合雪层剖面化学浓度和污化层分析认为, 雪层基本反映了 2011 ~ 2012 年夏季将近两年时期的冰川积雪; 所挖雪坑底部到达冰面, 采样密度为 10 cm 一个样品, 共取得雪样 59 个. 样品的储存保持在 -18°C 冷冻状态, 直至在实验室分析. 采样过程中, 使用事先经过酸洗的

NALGENE 聚乙烯广口瓶作样品铲和保存容器采样, 最后将样品冷冻保存运输至实验室以待过滤. 为了全面分析不同深度层位所代表的的不同季节的雪样中飞灰颗粒, 进行了样品的针对性选择, 即选择时期代表性和具有污化层的层位(表 1), 据此, 选取了其中的 9 个积雪样品在室温下融化, 并采用直径为 47 mm 和 0.8 μm 孔径的聚碳酸酯滤膜(英国 Whatman) 过滤样品. 粉尘中粒径大于 0.8 μm 的颗粒物被收集到滤膜之上以便进一步分析. 本研究的 9 个积雪样品的具体采集信息见表 1. 积雪中不同层位的雪样代表了 2011 ~ 2012 年夏季的不同期间的降雪, 具有全年的大气粉尘颗粒物传输沉积的代表性. 所有样品的过滤和前处理过程均在位于兰州的中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室的 1 000 级洁净室内完成.

表 1 祁连山老虎沟 12 号冰川的 9 个积雪样品的野外采集情况
Table 1 Sampling in the snow on Glacier No. 12
in Laohugou during 2012

样品编号	样品的雪层深度/cm	雪样体积/mL	物理特征
SP1-017	雪坑, 20 ~ 30	380	细粒雪
SP2-023	雪坑, 40 ~ 50	400	轻污化
SP1-013	雪坑, 50 ~ 60	400	粗粒雪
SP1-058	雪坑, 80 ~ 90	390	轻污化
SP1-009	雪坑, 110 ~ 120	400	厚污化层
SP2-056	雪坑, 120 ~ 130	400	轻污化
BS-060	表雪, 海拔 5 000 m	400	新雪
BS-006	表雪, 海拔 4 450 m	390	新雪
BS-049	表雪, 海拔 4 415 m	400	新雪

本研究中过滤粉尘颗粒物所使用的聚碳酸酯滤膜适于扫描电镜观察, 由于其表面光滑且质地均匀, 孔隙清晰可见, 这使得它比其他类型的滤膜更容易辨别单个颗粒物(图 2). 扫描电镜实验在中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室完成, 实验方法和步骤在之前的研究中已有详述^[9]. 本研究中, 分别在 500 ~ 40 000 倍的不同放大倍率下采集并保存扫描电子显微镜的观察图像. 在获得颗粒形貌的同时, 对选定的颗粒进行 X 射线能谱分析, 使用能谱仪自带的软件对颗粒物的元素成分含量自动进行 ZAF 校正.

实验中, 在 3 000 倍的低放大倍率下的观测视野内, 进行人工查找规则形貌的球形颗粒实验. 一旦球形飞灰颗粒物被发现, 将采用不同的放大倍率对其进行观察并拍摄其形貌图像^[2]. X-射线分析系统采用超薄窗口的 Si (Li) 能量散射探测器, 可以进行广泛的化学元素分析, 计算单颗粒中各元素的重

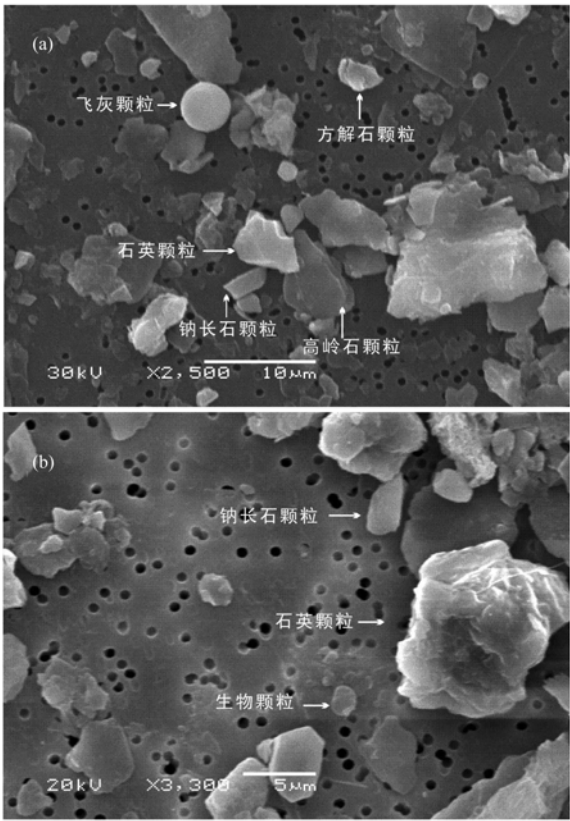


图 2 祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中扫描电子显微镜观察到的不同类型颗粒典型形貌特征

Fig. 2 Typical morphology of different particles observed by SEM imaging

量百分比^[21]. 单颗粒中各种氧化物的丰度则通过 EDX 的标准氧化法获取, 详细原理在以前的研究中的已有详述^[9]. 本研究中观察到的各种粉尘颗粒总数约为 800 000 个, 但仅鉴别到 205 个规则形貌的球状颗粒物, 并采用 EDX 对其元素组成和可能的矿物组成进行了单颗粒研究. 实验过程中获取的扫描电子显微镜图像通过图像分析软件 Image-Pro Plus 6.0 作进一步分析^[2]. 本研究中总计 175 个球形飞灰颗粒通过手动形貌测量来分析积雪中飞灰颗粒物的粒径分布和形态特征.

2 结果与讨论

2.1 积雪粉尘中飞灰颗粒物的微观形貌

扫描电镜 (SEM) 图像可以清晰地显示粉尘颗粒物的微观形貌, 结合 X 射线能谱技术 (EDX) 可以对粉尘颗粒物的化学元素组成进行进一步分析. 图 3 显示了扫描电子显微镜观察到的不同类型颗粒物的典型形貌特征. 实验观测中, 冰川积雪中沉降的粉尘微粒化学组成、形态(大小、形状)、物理和光学特性是扫描电子显微镜视野下所获取的颗粒重

要信息. 在人工鉴定飞灰颗粒时, 首先需要区分滤膜上存在的自然来源颗粒物和人类活动污染颗粒物, 而通过颗粒形貌特征和 EDX 能谱成分可以有效区分以上类型, 如图 3 所示. 形状不规则的矿物粉尘颗粒为自然来源颗粒物, 在祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中较为普遍, 在所有颗粒中占的比例较大(大多数), 通常主要为富含 Si、Al、Ca、K、Fe 等

地壳元素的矿物粉尘颗粒, 如石英、钠长石、方解石、高岭石等矿物. 除了矿物粉尘颗粒外, 积雪粉尘中还存在着数量不少的飞灰颗粒物和为数不多的生物颗粒物, 而这些飞灰颗粒物通常为人为来源的颗粒物.

本研究中, 从老虎沟 12 号冰川积雪中的不溶粉尘微粒中观察到大量的规则球形颗粒物(图 2),

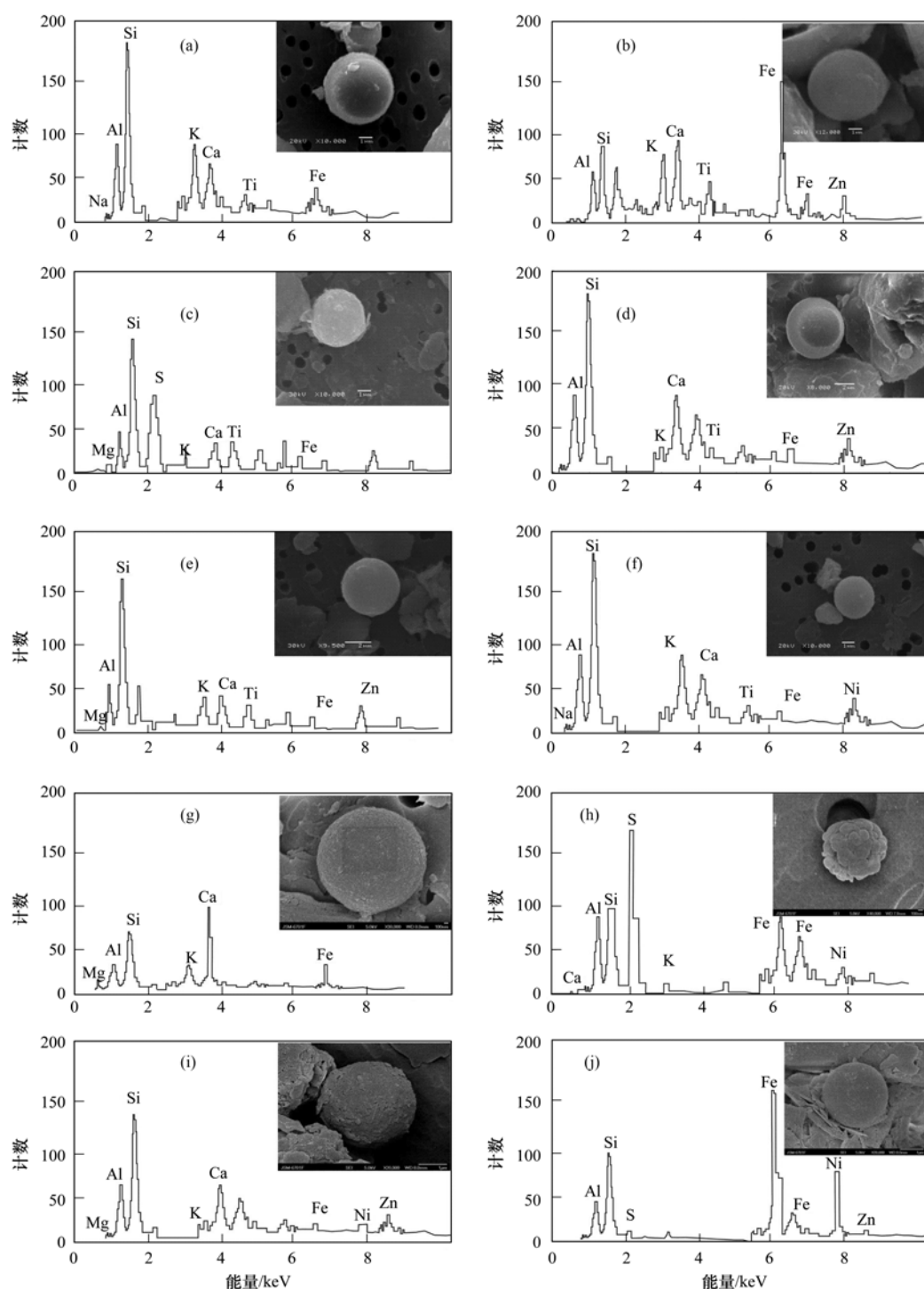


图 3 祁连山老虎沟 12 号冰川不同类型飞灰颗粒物的 EDX 能谱图及其形貌

Fig. 3 EDX spectra of fly ash particles with different morphologies

这种颗粒物与矿物粉尘颗粒有着明显的区别. 矿物粉尘微粒一般具有尖锐的边缘, 结合形状和 EDX 能谱对其化学成分进行鉴定, 可以区别和认定其矿物组成 (如图 2). 而且, 飞灰球形颗粒物都具有一个质地看似光滑的表面, 形貌都明显类似规则的球体, 同时还发现该类球形颗粒物具有一定的化学成分类似. 已有的研究表明, 在大多数情况下, 由燃烧所产生的球形颗粒, 通常具有由于经历熔化过程而在其形成过程表现为球体的特点^[2]. 经统计, 在本研究中测获取的球形飞灰颗粒的粒径介于 0.8 ~ 11.8 μm , 平均粒径为 3.21 μm (中值粒径为 2.35 μm).

图 3 显示了祁连山老虎沟 12 号冰川积雪飞灰颗粒物主要形貌的不同类型和化学成分. 结果表明, 在所有分析的 175 个飞灰颗粒物中, 通常存在的颗粒类型主要表现为表面光滑或粗糙的球状颗粒、以及亚微米级的聚合体颗粒等 3 种类型, 笔者在数据统计时发现以规则的球状飞灰颗粒物为主. 分析认为, 表面光滑的球形飞灰颗粒 [如图 3(a)、3(d)、3(e)、3(f)], 通常由燃煤产生, 主要由燃煤供热站和火电厂所排放^[25~27]. 而表面粗糙的飞灰 [如图 3(g)、3(i)、3(j)], 通常由金属铸造熔炉, 由多种金属元素所组成且金属元素主要以氧化物的形式存在. 此外, 还有一些其他类型的颗粒, 也同样显示出具有明显的人为活动污染物来源的形貌, 例如, 由众多超细小的亚微米级颗粒凝聚而形成的聚合体颗粒 [粒径 < 1 μm , 如图 3(h)], 也是高温燃烧后快速聚合在一起的超细颗粒物, 也是人类活动污染物排放的重要指示物.

2.2 积雪中飞灰颗粒物的化学成分组成

在扫描电镜研究中, 应用 EDX 能谱仪对单颗粒进行化学元素组成分析, 可以为飞灰单颗粒化学分类和识别可能来源提供辅助信息. 图 3 中显示了冰川积雪样品中不同类型形貌的球形颗粒物的 EDX 能量谱分析图. 本研究的 9 个雪样中的飞灰颗粒化学成分主要由硅、铁、铝和部分微量元素组成. 图 3(a) ~ 3(e) 中显示了不同表面形貌 (大小、光滑或粗糙) 和成分组成的球形飞灰颗粒的典型代表, 主要由元素硅、铝、铁、钾、钙等组成. 值得注意的是, 样品中部分球形飞灰颗粒主要由元素铁组成且伴有一定组成数量的重金属元素钛和镍, 笔者推测类颗粒为钢铁厂或锻造厂所产生的球形飞灰颗粒物. 图 3(g) ~ 3(j) 中颗粒的 EDX 能谱图显示了飞灰颗粒主要由铁元素、硫、硅、镍等所组成的特征.

该类球形颗粒中的铁氧化物可能以赤铁矿 (Fe_2O_3) 或磁铁矿 (Fe_3O_4) 形式存在. 图 3(h) 颗粒物的聚合体形貌说明这些颗粒可能是在温度极高的炼钢过程中经过迅速冷凝而形成^[28~30]. 该类颗粒以丰度最高的元素铁以及种类繁多的痕量金属元素为典型特征, 推测最有可能形成于高温的钢铁的生产过程的再熔及精炼过程, 因为这些工业过程中通常含有上述的重金属合金成分^[31~33]. 以往的研究认为, 雪冰中的粉尘可以作为载体携带重金属元素沉降到高海拔冰川区^[2], 那么祁连山雪冰中保存的重金属元素如何传播并沉降到雪冰之中, 与飞灰颗粒的关系如何值得探讨.

通常情况下, 不易散失的元素 (如铬、铁、锰、镍、铅、锌等) 有可能通过排放的细颗粒物 (如煤灰) 而被携带到大气之中^[34], 金属元素可以通过大气运输并沉降到遥远的高海拔冰川区和南北极地区. 一些球形飞灰颗粒中含有重金属元素 (如铁、镍、锌等, 如图 3), 说明飞灰颗粒可能成为祁连山高海拔地区雪冰中重金属元素的携带媒介之一, 与大气中的矿物粉尘一起影响着大气环境的变化和区域间的生物地球化学循环.

同时, 根据 EDX 能谱分析获取的单颗粒化学组成信息, 对沉降到祁连山 12 号冰川积雪中的飞灰颗粒类型进行了化学成分分类, 主要分为 3 类 (表 2), 化学类型的确定主要依据其化学主导元素, 如硅、铁和钛. 由于 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等的熔点要比 Fe_2O_3 和 TiO_2 的熔点高得多, 因此, “富硅类”球形颗粒可以作为燃煤工业高温过程的指示器^[25], 典型代表包括燃煤供热站或火电厂排放的飞灰颗粒^[26]. 而“富铁类”和“富钛类”球形颗粒可用于指示温度稍低的燃煤过程, 例如钢铁厂和铸造厂^[2, 31, 33]. 根据化学分类, 所有 9 个雪样都含有数量最多的“富硅类”颗粒 (平均直径为 2.18 μm), 共 132 个这类颗粒, 占有飞灰颗粒物数量的 75.4%. 由此推断, 燃煤工业产生的飞灰颗粒是老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰污染的主要贡献来源. 所有样品的“富铁类”颗粒 (平均直径为 3.23 μm) 含量仅次于“富硅类”颗粒, 这说明祁连山 12 号冰川积雪中飞灰污染不仅仅来自于一种类型的工业活动 (钢铁厂、轧钢厂、热电站、电厂等) 或城市冬、春季燃煤, 而是多种类型的混合. 值得注意的是, 表 2 样品 BS-060、BS-006、BS-049 中所发现的球形飞灰颗粒数量显得很少, 这可能是因为这几个表雪样品都是新降雪, 与雪

表 2 基于 EDX 能谱对 12 号冰川飞灰颗粒化学分类情况
Table 2 Chemical types of fly ash particles on Glacier No. 12 as evaluated by EDX

化学类型	主要元素	颗粒数量									合计
		S1-013	S1-009	S2-056	S1-058	S1-017	S2-023	BS-060	BS-006	BS-049	
富 Si 类	高 Si	1	2	2	1	1	4	—	—	1	12
	Si + Al	15	18	10	5	12	13	2	6	5	86
	Si + Fe	1	2	5	4	1	—	2	1	1	17
	Si + Ca	2	4	—	3	1	2	—	—	1	13
	Si + Ca + Fe	—	—	1	2	1	—	—	—	—	4
富 Fe 类	高 Fe	8	3	2	6	4	5	2	—	2	32
	Fe + S		1					1			2
	Fe + Ni			2						1	3
富 Ti 类	Ti + Si	2	3	1	2		1				9
总计		29	33	23	23	20	25	7	7	11	175

坑中长期沉降和累积的样品相比,所携带的飞灰颗粒物数量相对较少。

2.3 飞灰颗粒物的粒径分布和来源

积雪中飞灰单颗粒的粒径及其分布反映了其形成条件、过程、搬用距离等,因而粒径分布特征的研究具有重要意义。当飞灰在大气中传输时,球形飞灰颗粒的粒径分布将受到影响,但化学特性不会发生变化^[23]。因此,飞灰颗粒的粒径分布成为定位污染散源的重要参数。借助图像处理软件 Image-Pro Plus, 扫描电子显微镜图像中颗粒物的粒径数据可以通过直接手工测量而获取。图 4(a) 显示了祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中球形飞灰颗粒的粒径统计结果,粒度分布总体上呈现出双峰模式,且具有一个显著的主峰。从图 4(a) 中清晰可见,样品在粒径 2.4 μm 处具有最大峰,而在 4.5 ~ 5.5 μm 处分布有次高峰。图 4(b) 是对两类主要化学类型的颗粒粒径分布进行比较,发现“富硅类”颗粒呈现单峰分布模式,而“富铁类”飞灰颗粒表现出双峰分布模式。结合图 5(a) 和 5(b) 进行综合分析,突出主峰代表了化学类型为“富硅类”且主要源自高温工业用煤燃烧过程(超过 1 500℃)的球形飞灰颗粒,而粒径在 4.5 ~ 5.5 μm 处的次高峰对应源自温度稍低燃烧过程产生的“富铁类”飞灰颗粒。然而,需要注意的是,上述的观测统计结果,只是基于视野放大 3 000 倍的情况下,粒径大于 0.8 μm 的飞灰颗粒,对于更细微的飞灰颗粒在此不进行讨论。

本研究的结果相对于乌鲁木齐河源 1 号冰川来看^[2],飞灰颗粒物的形貌类型和化学类型有一定的类似性,然而其平均粒径分布要小于天山 1 号冰川,中值粒径和平均粒径相对较小,可能是因为飞灰颗粒的传输距离更长的结果造成的,使得较大的颗粒在大气远距离传输中沉降和清除掉了。祁连山冰川

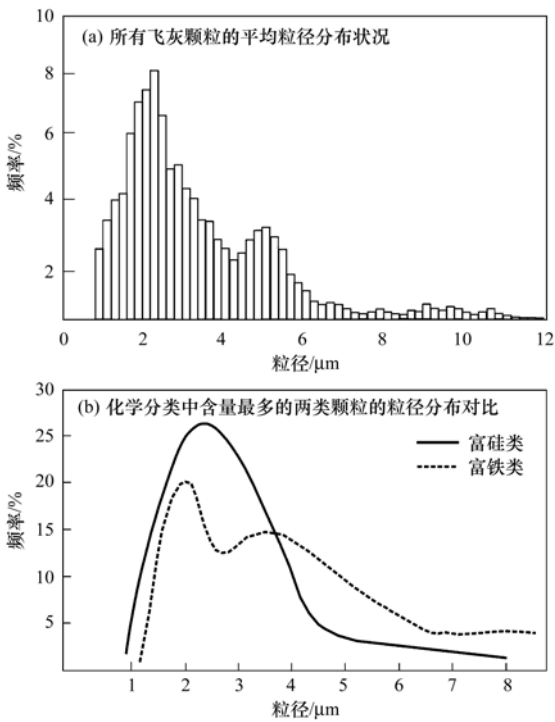


图 4 祁连山 12 号冰川 10 个积雪样本中飞灰颗粒的粒径分布
Fig. 4 Size distribution of fly ash particles in snow samples

中飞灰颗粒的粒径分布众数(2.4 μm)总体上也小于中亚地区雪冰中粉尘颗粒的平均粒径众数(大约 10 μm)^[7, 12]。在西班牙地中海地区,雪冰中微粒平均粒径变化范围是 4 ~ 30 μm,是一个多模式结构,由 4 ~ 7 μm 和 18 ~ 22 μm 组成;撒哈拉地区污化层从 2.5 ~ 10 μm 的平均体积粒径分布,中亚一些冰川粉尘沉积的体积粒径分布也表现出相似的体积-粒径范围;日本中部 Tateyama 山积雪中粉尘的粒径众数值介于 6 ~ 21 μm,而北极格陵兰岛 Penny 冰帽积雪和冰芯中粉尘的粒径众数值是大约 1 ~ 2 μm。这些结果说明了飞灰颗粒只是雪冰中粉尘微粒的组成中重要的一段,一般集中分布在细颗粒部分。由

于气溶胶细颗粒在大气中的长时期存在和不易沉降,这对大气环境变化有着重要的影响.然而,这些不同组分的飞灰代表了污染物的不同生产活动来源,其平均粒径(不同于粒径众数)要相对大于祁连山老虎沟 12 号雪层中自然来源的矿物粉尘的细颗粒物(平均粒径为 $1.8 \mu\text{m}$,本研究中 $<0.8 \mu\text{m}$ 的细颗粒均未被过滤到滤膜上,因而不详细讨论,文献[7]),反映了大气传输远距离中密度对粉尘颗粒的重要性.

此外,通过 NOAA HYSPLIT 气团后向轨迹模型验证祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中的飞灰颗粒物传输途径以及可能的来源, HYSPLIT 后向轨迹反演模型目前已被广泛应用到众多研究之中^[9, 11, 19]. 图 5 显示了自祁连山老虎沟 12 号冰川表层雪样采集点地面上空 500 m 处为期 3 d 的后向气团反演轨迹. 可以发现,大部分气团主要来自西方,与该地盛行西风环流相吻合. 大部分气团均途经可以贡献

大量工业燃烧飞灰颗粒的中亚发达城市区域(例如,哈萨克斯坦首都阿拉木图等). 此外,新疆的乌鲁木齐市是我国污染最为严重的城市之一,尤其是冬季,大气中排放了大量燃烧生成的颗粒物. 同时,祁连山积雪中的这些污染物的另一个可能来源便是位于采样点东北方向的玉门市. 图 6 是结合 HYSPLIT 颗粒物后向扩散模型,对 12 号冰川区的大气颗粒物扩散模型反演结果. 通过图 5 和图 6 清晰可见,研究区周边环境对冰川区大颗粒物扩散有着明显的影响,个别后向气团反演轨迹似乎途经玉门和酒泉市区,如 1 月 18 日和 11 月 11 日. 因此,可以推断源自玉门市的人为污染颗粒物对研究样品中飞灰颗粒的贡献量是有可能存在的,然而,这些城市污染相对于中亚地区要小得多,所以其来源所占的比例应当很小. 结合后向气团轨迹分析表明,总体上样品中的球形飞灰颗粒主要通过强烈的西风环流系统而进行了长距离的大气传输(图 5 和图 6).

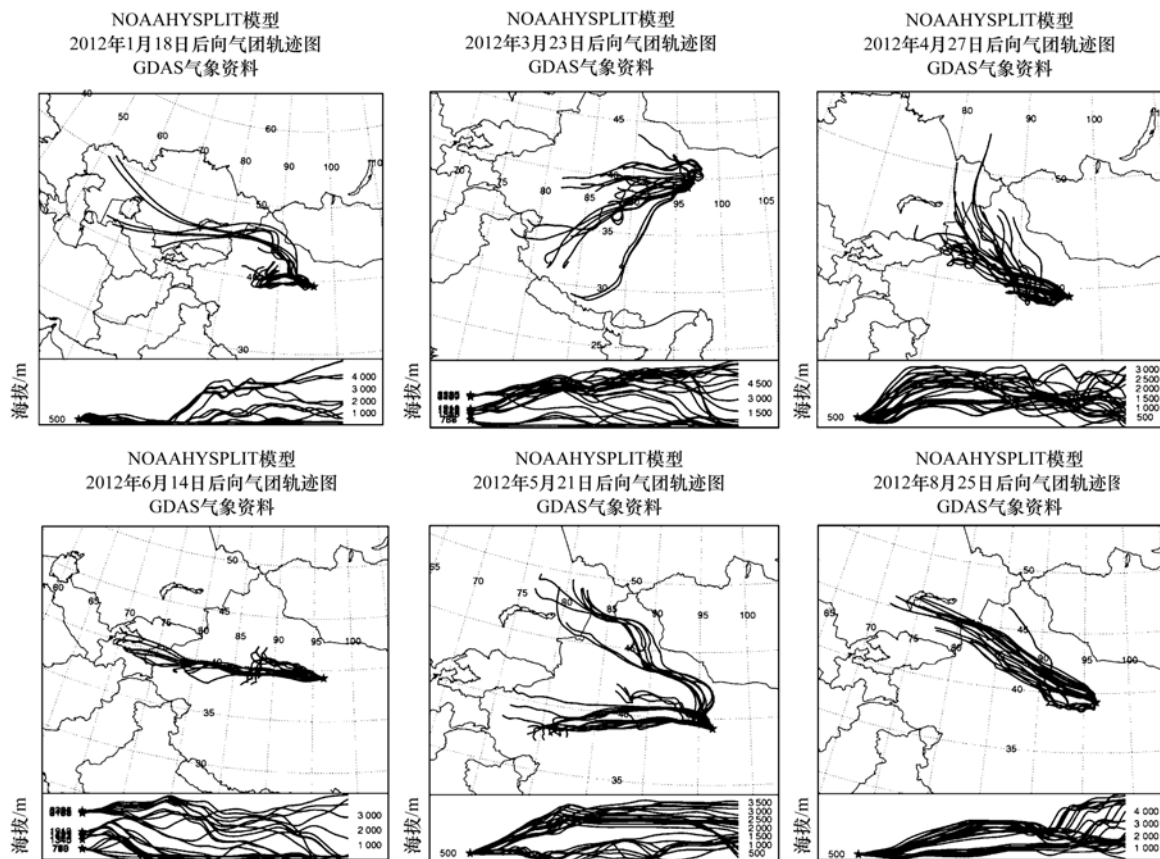


图 5 祁连山老虎沟 12 号冰川表层雪样采集点地面上空 500 m 处 3 d 后向气团反演结果

Fig. 5 Backward trajectories terminated at 500 m above the ground level of the field observation site at Laohugou Glacier No. 12

3 结论

(1) 在位于雪层不同深度的 9 个积雪样品中,

都存在着颗粒形貌类型为表面光滑或粗糙的球状颗粒,这些颗粒物通常是人类生产活动中的高温燃烧所形成的. 基于 EDX 能谱分析获取了飞灰颗粒物

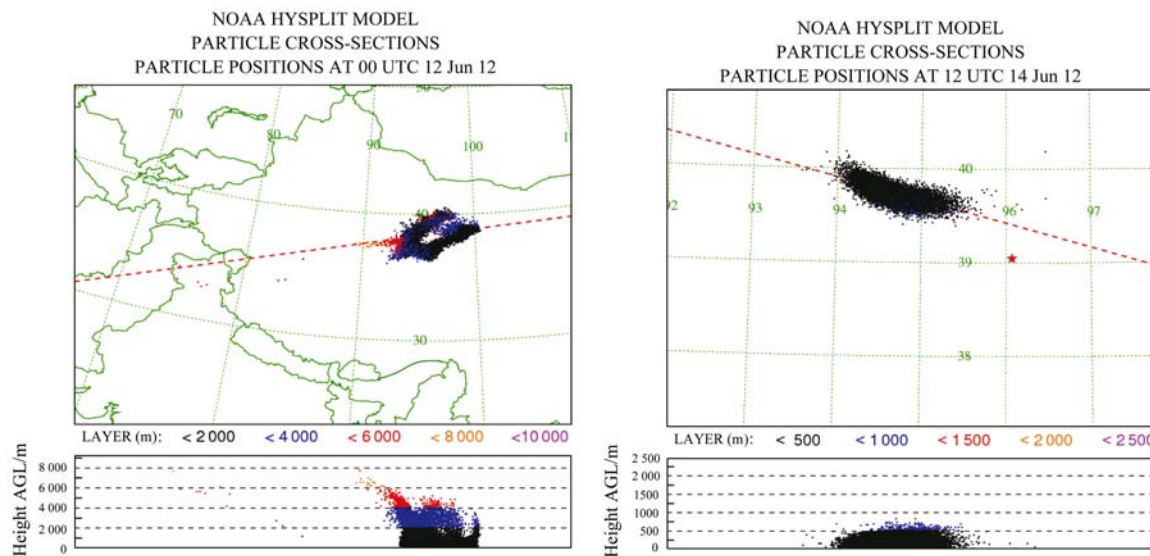


图 6 祁连山老虎沟 12 号冰川区的大气颗粒物后向扩散模型反演结果

Fig. 6 Backward dispersion model for particles terminated at 500 m above the ground level of the field

的化学元素成分组成, 沉积在祁连山冰川积雪中的飞灰颗粒物主要分为 3 种类型, 分别为“富 Si 类”颗粒 (平均粒径为 $2.18 \mu\text{m}$), “富 Fe 类”颗粒 (平均粒径 $3.23 \mu\text{m}$) 和“富 Ti 类”颗粒。

(2) 总体上, “富 Si 类”和“富 Fe 类”颗粒占了球形飞灰颗粒的绝大部分, 其平均粒径要相对大于雪层中自然来源的矿物粉尘颗粒 (为 $1.8 \mu\text{m}$), 反映了大气传输中对粉尘密度的重要性, 高海拔冰川区沉降时密度较小的飞灰颗粒的粒径显得更大。这些不同组分的飞灰代表了污染物的不同生产活动来源。

(3) 结合 NOAA Hysplit 后向气团轨迹分析表明, 中亚和我国新疆地区城市的工业燃烧物通过西风环流传输成为祁连山老虎沟 12 号冰川表雪中飞灰颗粒的主要可能贡献源; 研究区周边的城市如玉门市和酒泉市也是不可忽视的次要污染源, 基于本研究的颗粒化学性质和粒径分析, 对这些近源的物质贡献量尚不确定。

参考文献:

- [1] Rose N L. Fly-ash particles in tracking environmental change using lake sediments [M]. New York: Springer, 2001. 319-349.
- [2] 张学磊, 郭光剑, 姚檀栋, 等. 天山乌鲁木齐 1 号冰川表雪中飞灰单颗粒特征[J]. 科学通报, 2011, **56**(34): 2906-2916.
- [3] Rose N L, Harlock S, Appleby P G. The spatial and temporal distributions of spheroidal carbonaceous fly-ash particles (SCP) in the sediment records of European mountain lakes[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1999, **113**(1-4): 1-32.
- [4] Wik M, Renberg I. Environmental records of carbonaceous fly-ash particles from fossil fuel combustion [J]. Journal of Paleolimnology, 1996, **15**(3): 193-206.
- [5] 周科, 徐明厚, 于敦喜, 等. 混煤燃烧对颗粒物生成特性的影响[J]. 科学通报, 2010, **55**(25): 2546-2554.
- [6] Xu J Z, Yu G M, Kang S C, et al. Sr-Nd isotope evidence for modern aeolian dust sources in mountain glaciers of western China [J]. Journal of Glaciology, 2012, **58**(211): 859-865.
- [7] 董志文, 秦大河, 任贾文, 等. 祁连山西段冰川积雪中大气粉尘沉积特征[J]. 地理学报, 2013, **68**(1): 25-35.
- [8] Hicks S, Isaksson E. Assessing source areas of pollutants from studies of fly ash, charcoal, and pollen from Svalbard snow and ice[J]. Journal of Geophysical Research, 2006, **111**(D2): D02113.
- [9] 赵淑惠, 李忠勤, 周平, 等. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶的微观形貌及元素组成分析[J]. 冰川冻土, 2010, **32**(4): 714-722.
- [10] Schöner W, Staudinger M, Winiwarter W, et al. Dating of snow samples from snow pits at Sonnblick, Austrian Alps as a tool for interpretation of chemical analysis [A]. In: The Proceedings of EUROTRAC Symposium 92 [C]. SPB: Academic Publishing, 1993. 753-756.
- [11] Flanner M G, Zender C S, Randerson J T, et al. Present-day climate forcing and response from black carbon in snow [J]. Journal of Geophysical Research, 2007, **112**(D11): D11202.
- [12] 董志文, 李忠勤, 张明军, 等. 天山东部冰川积雪中大气粉尘的沉积特征[J]. 地理学报, 2008, **63**(5): 544-552.
- [13] Bourgeois J C, Gajewski K, Koerner R M. Spatial patterns of pollen deposition in Arctic snow [J]. Journal of Geophysical Research, 2001, **106**(D6): 5255-5565.
- [14] Short S K, Holdsworth G. Pollen, oxygen isotope content and seasonality in an ice core from the Penny Ice Cap, Baffin island [J]. Arctic, 1985, **38**(3): 214-218.
- [15] Xu B Q, Wang M, Joswiak D R, et al. Deposition of

- anthropogenic aerosols in a southeastern Tibetan glacier [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, **114**(D17): D17209.
- [16] 崔晓庆, 任贾文, 秦翔, 等. 祁连山老虎沟冰芯草酸根和氟离子的记录及环境意义[J]. *环境化学*, 2011, **30**(11): 1919-1925.
- [17] 效存德, 秦大河, 任贾文, 等. 冰冻圈关键地区雪冰化学的时空分布及环境指示意义[J]. *冰川冻土*, 2002, **24**(5): 492-499.
- [18] Lau K M, Kim M K, Kim K, *et al.* Enhanced surface warming and accelerated snow melt in the Himalayas and Tibetan Plateau induced by absorbing aerosols [J]. *Environmental Research Letters*, 2010, **5**(2): 025204, doi: 10.1088/1748-9326/5/2/025204.
- [19] Wu G J, Zhang X L, Zhang C L, *et al.* Concentration and composition of dust particles in surface snow at Urumqi Glacier No. 1, Eastern Tien Shan[J]. *Global and Planetary Change*, 2010, **74**(1): 34-42.
- [20] Zamengo L, Barbiero N, Gregio M, *et al.* Combined scanning electron microscopy and image analysis to investigate airborne submicron particles: A comparison between personal samplers [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(3): 313-323.
- [21] Goldstein J, Newbury D E, Joy D C, *et al.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis [M]. New York: Kluwer, 2003.
- [22] Slezakova K, Pires J C M, Pereira M C, *et al.* Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes-Part 2: SEM-EDS characterization[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2008, **60**(3): 221-236.
- [23] Umbria A, Galán M, Muñoz M J, *et al.* Characterization of atmospheric particles: Analysis of particles in the Campo de Gibraltar[J]. *Atmósfera*, 2004, **17**(4): 191-206.
- [24] Neinavaie H, Pirkl H, Trimbacher C. Herkunft und Charakteristik von Stäuben; Research Report [R]. Wien: Umweltbundesamt, 2000. 1-61.
- [25] Sokol E V, Kalugin V M, Nigmatulina E N, *et al.* Ferrospheres from fly ashes of Chelyabinsk coals: chemical composition, morphology and formation conditions[J]. *Fuel*, 2002, **81**(7): 867-876.
- [26] 邵龙义, 时宗波, 黄勤, 等. 都市大气环境中可吸入颗粒物的研究[J]. *环境保护*, 2000, (1): 24-29.
- [27] Gillani N V, Kohli S, Wilson W E. Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes—I. Parametrization of the conversion rate for dry, moderately polluted ambient conditions [J]. *Atmospheric Environment*, 1981, **15**(10-11): 2293-2313.
- [28] 张学磊, 邬光剑, 岳雅慧, 等. 拉萨市夏季大气降尘单颗粒矿物组成及其形貌特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 2011, **30**(1): 127-134.
- [29] Aragon A P, Torres G V, Monroy M F, *et al.* Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2000, **34**(24): 4103-4112.
- [30] Seames W S. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, **81**(2): 109-125.
- [31] Zhang C F, Yao Q, Sun J M. Characteristics of particulate matter from emissions of four typical coal-fired power plants in China [J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**(7): 757-768.
- [32] Choël M, Deboudt K, Flament P, *et al.* Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **41**(13): 2820-283.
- [33] Zdanowicz C M, Zielinski G A, Wake C P, *et al.* Characteristics of modern atmospheric dust deposition in snow on the Penny Ice Cap, Baffin Island, Arctic Canada[J]. *Tellus*, 1998, **50**(5): 506-520.
- [34] Prospero J M, Ginoux P, Torres O *et al.* Environmental characterization of global sources of atmospheric soli dust identified with the nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product [J]. *Reviews of Geophysics*, 2002, **40**(1): 2-1-2-31.
- [35] Gao Y, Arimoto R M, Zhou Y, *et al.* Relationships between the dust concentrations over Eastern Asia and the remote North Pacific[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**(D9): 9867-9872.
- [36] Lee X Q, Qin D H, Jiang G B, *et al.* Atmospheric pollution of a remote area of Tianshan Mountain; ice core record[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**(D14): 4406.
- [37] McConnell J R, Edwards R. Coal burning leaves toxic heavy metal legacy in the Arctic [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, **105**(34): 12140-12144.
- [38] 董志文, 李忠勤, 王飞腾, 等. 天山乌鲁木齐河源冰川积雪内的不溶粉尘特征: 沙尘与非沙尘活动季节的比较[J]. *环境科学*, 2009, **30**(6): 1818-1825.
- [39] 郭军明, 康世昌, 张强弓, 等. 青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征[J]. *环境科学*, 2012, **33**(7): 2295-2302.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of <i>Pleurotus</i> Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhammolid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《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)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

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