

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO₂ 的来源 刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)

广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映 廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)

北京雾霾天气期间气溶胶光学特性 于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)

白马泉风景区夏季大气 PM_{2.5} 中二次有机物的初步研究 代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)

机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)

法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究 王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)

胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨 薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)

基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)

流域水质时空分布特征及其影响因素初析 黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)

潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究 崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)

春季盘溪河水质日变化规律及水质评价 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)

西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)

三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价 郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)

淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究 徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)

三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验 王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)

沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征 李振炜, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)

合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性 李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)

鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)

三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价 敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)

黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价 刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)

竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算 姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)

雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析 赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)

中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究 潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)

三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征 邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)

海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)

新生态铁的混凝作用探索 杨雪, 张景成, 关小红 (1221)

饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 阮文权 (1227)

核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究 王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)

络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究 秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯奎 (1241)

赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物 张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)

掺氮 Ta₂O₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究 赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)

O₃/H₂O₂ 降解水中扑灭通效能研究 李绍峰, 孙楚 (1260)

Pr-N 共掺杂 TiO₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学 沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)

铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究 张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)

聚合铝铁对 A²/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响 温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)

温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响 张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)

温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响 李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)

好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究 王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)

除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析 李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)

利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌 王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)

紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究 于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)

1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究 陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)

氨氮对稀有鮎鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究 王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)

多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响 孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)

生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响 王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)

水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究:¹⁴C连续标记法 聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)

油田污染土壤残留油组成与特征参数分析 王坚, 张旭, 李广贺 (1352)

挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究 孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)

田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究 黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)

中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响 马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)

基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究 袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)

填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式 兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)

生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化 方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)

岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析 杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)

《环境科学》征订启事(1062) 《环境科学》征稿简则(1107) 信息(1135, 1215, 1396)

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO₂ 的来源

刘卫¹, 位楠楠^{1,2}, 王广华¹, 姚剑¹, 曾友石¹, 范雪波¹, 耿彦红¹, 李燕^{1*}

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 南华大学核科学技术学院, 衡阳 421001)

摘要: 要有效地减少城市碳排放和正确地判断城市现有减排措施的有效性就必须准确地确定城市大气 CO₂ 的来源. 由于碳同位素比从污染源到受体的传输过程中同位素分馏现象不明显, 本研究建立了一套基于碳同位素比技术定量估算城市大气 CO₂ 来源的方法, 并用该方法初步定量分析了上海市嘉定区大气 CO₂ 中来自燃煤、机动车尾气和生物质贡献的时空分布. 上海市嘉定区大气 CO₂ 的上述 3 种来源中, 生物质的贡献最大. 燃煤的贡献在夜间(00:00、04:00 和 20:00)多于白天(08:00、12:00 和 16:00), 且随高度的升高而增大; 机动车尾气的贡献则随高度的升高而降低. 大气 CO₂ 浓度时空分布特征体现了上海市郊嘉定区大气 CO₂ 的排放特征和各来源的传输特性.

关键词: 城市大气 CO₂; $\delta^{13}\text{C}$; $\Delta^{14}\text{C}$; 来源; 时空分布

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1041-09

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO₂ by Carbon Isotope Composition

LIU Wei¹, WEI Nan-nan^{1,2}, WANG Guang-hua¹, YAO Jian¹, ZENG You-shi¹, FAN Xue-bo¹, GENG Yan-hong¹, LI Yan¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. School of Nuclear Science & Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: To effectively reduce urban carbon emissions and verify the effectiveness of currently project for urban carbon emission reduction, quantitative estimation sources of urban atmospheric CO₂ correctly is necessary. Since little fractionation of carbon isotope exists in the transportation from pollution sources to the receptor, the carbon isotope composition can be used for source apportionment. In the present study, a method was established to quantitatively estimate the source of urban atmospheric CO₂ by the carbon isotope composition. Both diurnal and height variations of concentrations of CO₂ derived from biomass, vehicle exhaust and coal burning were further determined for atmospheric CO₂ in Jiading district of Shanghai. Biomass-derived CO₂ accounts for the largest portion of atmospheric CO₂. The concentrations of CO₂ derived from the coal burning are larger in the night-time (00:00, 04:00 and 20:00) than in the daytime (08:00, 12:00 and 16:00), and increase with the increase of height. Those derived from the vehicle exhaust decrease with the height increase. The diurnal and height variations of sources reflect the emission and transport characteristics of atmospheric CO₂ in Jiading district of Shanghai.

Key words: atmospheric CO₂; $\delta^{13}\text{C}$; $\Delta^{14}\text{C}$; source apportionment; spatial and temporal distribution

城市大气 CO₂ 的增长主要来自石化燃料的燃烧^[1]. 要减少城市石化燃料燃烧排放的 CO₂, 必须准确估算城市大气 CO₂ 中来自石化燃料的贡献. 城市石化燃料燃烧产生的 CO₂ 与石化燃料的种类和燃烧条件(温度等)有关^[2, 3]. 目前国内外估算城市大气 CO₂ 中来自石化燃料贡献的方法主要是根据单位石化燃料 CO₂ 排放量、石化燃料消耗量和传输模型进行统计分析^[4~7]. 由于燃烧条件不同, 导致单位石化燃料的 CO₂ 排放量难确定; 城市污染源的普查和排放清单的制定又是一个非常繁琐的工作, 导致准确定量城市石化燃料的消耗量也非常困难. 所以, 目前的估算方法存在着潜在的不确定性^[8~11], 所带来的误差有时高达 $\pm 15\%$ ^[12], 很难准确定量估算城市碳排放量和真实判断城市现有减排措施的有效

性. 因此, 定量估算城市大气 CO₂ 来源的方法有待更深入探讨.

碳同位素比从污染源到受体的传输过程中同位素分馏现象不明显, 是很好的示踪剂. 碳-14 (¹⁴C) 是一种半衰期为 5 730 a 的放射性 β 核素. 由于石化燃料(煤、石油等)的形成时间远远大于¹⁴C的半衰期, 导致石化燃料中不存在¹⁴C, 也就是说, 石化燃料燃烧产生的大气 CO₂ 中不存在¹⁴C. ¹⁴C 已成为估算大气 CO₂ 中来自石化燃料贡献的非常简便、有效的工

收稿日期: 2011-06-25; 修订日期: 2011-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(10775174); 上海自然科学基金项目(3109ZR1438200); 上海市科委基础研究重点项目(10JC1417200)

作者简介: 刘卫(1966~), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为核技术及其应用, E-mail: liuwei@sinap.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: liyan@sinap.ac.cn

具^[13, 14]. 近年来国外已有基于大气¹⁴C/CO₂值估算大气CO₂中来自石化燃料贡献的科研报道^[15-17]; 国内还未有此类科研报道. 国内外更没有定量估算出大气CO₂来自燃煤和石油燃料贡献的报道. 本研究的目的是建立用碳同位素比技术定量估算城市CO₂来源的方法, 并用该方法初步估算上海市嘉定区大气CO₂中来自燃煤、机动车尾气和生物质产物的贡献, 以期为上海市减少CO₂排放措施的制定提供科学基础的数据.

1 实验原理

1.1 基本原理

大气CO₂来自石化燃料的燃烧, 大气CO₂本底和生物质产物. 石化燃料的燃烧包括燃煤和石油产物的燃烧; 生物质产物包括土壤呼吸、生物质燃烧以及植物与外界CO₂的相互作用^[15, 16]. 植物与外界大气CO₂的相互作用包括2个方面: 植物的呼吸和光合作用. 植物的呼吸和光合作用基本平衡. 如果两者不平衡时, 由于这2种作用产生的CO₂非常小, 仅为大气CO₂的10⁻⁵~10⁻⁷^[15], 因此, 植物与外界大气CO₂相互作用产生的CO₂对城市大气CO₂的贡献可以忽略. 由于城市消耗最多的石化燃料主要是煤和机动车燃料, 因此城市大气CO₂的来源被认为主要有: 燃煤、机动车尾气、大气CO₂本底值、生物质产物. 由于¹⁴C仅存在于非石化燃料, 石化燃料燃烧产生的大气CO₂中不存在¹⁴C, 那么基于¹⁴C和CO₂浓度的质量守恒, 可以定量估算出城市大气CO₂中来自石化和非石化产物的贡献. 尽管燃煤和机动车尾气中的CO₂中不存在¹⁴C, 但有¹³C的存在, 且¹³C在二者之间存在明显的差异^[18, 19]. 因此, 通过¹³C在城市石化燃料燃烧产生的CO₂、城市燃煤产生的CO₂和机动车尾气中的CO₂之间的质量守恒, 可以更进一步定量估算城市大气CO₂中来自燃煤、机动车尾气贡献. 以下为具体的实施步骤.

1.2 定量估算城市大气CO₂中来自石化燃料、大气本底和生物质产物的贡献

城市大气CO₂和参照样品排放的CO₂中¹⁴C值用 $\Delta^{14}\text{C}$ 表示:

$$\Delta^{14}\text{C}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HOXII}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

$\delta^{13}\text{C}$ 可表示为:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

式中, $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}$ 和 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HOXII}}$ 分别代表实验样品(大气CO₂或参照样品排放的CO₂)和标准样品(草酸II)的¹⁴C/¹²C比值; $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}$ 和 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ 分别代表实验样品和标准样品(Pee Dee Belemnite)中的¹³C/¹²C的比值.

根据CO₂和 $\Delta^{14}\text{C}$ 值在大气CO₂、生物质产生的CO₂、石化燃料燃烧排放的CO₂以及大气CO₂本底值中的质量守恒, 可以得到:

$$c_{\text{fossil}} = \frac{(\Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}} - \Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}) \times c_{\text{bg}} - (\Delta^{14}\text{C}_i - \Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}) \times c_i}{1000 + \Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}} \quad (3)$$

$$c_{\text{bio}} = c_i - c_{\text{fossil}} - c_{\text{bg}} \quad (4)$$

式中, c 表示CO₂浓度, $\Delta^{14}\text{C}$ 是CO₂中¹⁴C值; 下标 i 、 bg 、 fossil 和 bio 分别代表 i 时刻大气、大气本底、石化燃料和生物质; 石化燃料产物中的 $\Delta^{14}\text{C}$ 为-1000‰ ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{fossil}} = -1000\text{‰}$). 从方程(3)~(4)可以看出, 定量估算上海市大气CO₂中来自石化燃料和生物质的量, 必须确定上海市大气CO₂的本底浓度和本底值中¹⁴C值($\Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}}$), 以及上海市生物质产生的CO₂中¹⁴C值($\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}$).

上海地处中国的东部, 上海市大气CO₂本底的浓度和 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}}$ 值可以由中国东部工业区大气本底(临安大气本底站)的相应值确定.

为了简便, 国外科研人员直接用大气本底CO₂中的 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}}$ 值来代替 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}$ ^[15, 16]. 考虑到来自生物质的CO₂和本底CO₂的来源不同, 它们之间的¹⁴C值可能有所不同, 为了减少误差, 本研究采用由主要的生物质来源中¹⁴C值来确定 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}$. 城市 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}$ 的主要来源是城市土壤呼吸和生物质燃烧. 土壤呼吸产生的CO₂主要来自表层土壤中有机的分解、土壤中植物根的呼吸、土壤表层落叶分解和土壤表层上的活体覆盖物(草等)呼吸. 土壤表层中有机的¹⁴C与土壤表层落叶、土壤表层上的草以及土壤中根中的¹⁴C相互之间的差异很小^[20]. 碳同位素比在源相和源相产物之间的同位素分馏现象不明显, 且城市生物质燃烧产生的CO₂主要来自近几年内的成木和当年生物质(秸秆等)的燃烧, 因此, 城市土壤呼吸产生的CO₂中的¹⁴C值可能与城市生物质燃烧的相应值差异小. 本研究由上海市生物质燃烧产生CO₂中的¹⁴C值确定 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}$. 图1显示定量估算上海市大气CO₂中来自石化燃料、大气本底和生物质贡献的技术路线.

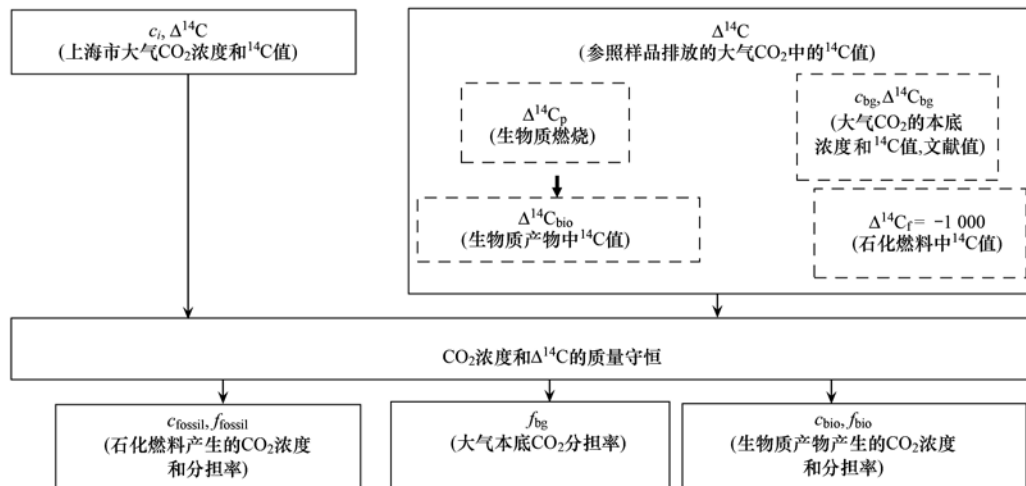


图1 定量估算上海市大气 CO₂ 中来自石化燃料、大气本底和生物质贡献的原理

Fig. 1 Schematic method of estimating contributions of fossil fuel, background and biomass combustion to atmospheric CO₂ in Shanghai

1.3 定量估算城市大气 CO₂ 中来自燃煤、机动车尾气的贡献

根据 δ¹³C 在城市石化燃料燃烧产生的 CO₂、城市燃煤产生的 CO₂ 和机动车尾气中的 CO₂ 之间的质量守恒, 得到:

$$c_v = \left(\frac{\delta^{13}C_{fossil} - \delta^{13}C_c}{\delta^{13}C_v - \delta^{13}C_c} \right) \times c_{fossil} \quad (5)$$

$$c_c = c_{fossil} - c_v \quad (6)$$

式中, c 表示 CO₂ 浓度, δ¹³C 是 CO₂ 中的稳定碳同位素比值, 下标 v, c 和 fossil 分别代表机动车尾气、燃煤和石化燃料和 i 时刻大气. 从方程(5) ~ (6) 可以看出, 定量估算上海市 CO₂ 中来自燃煤、机动车尾气的贡献, 必须确定上海市石化燃料燃烧排放、机动车尾气和燃煤三者中 CO₂ 的 δ¹³C 值.

大气 CO₂ 来自石化燃料的燃烧、大气 CO₂ 本底和生物质产物. 从大气 CO₂ 浓度中扣除来自生物质的贡献时, 大气 CO₂ 浓度的变化主要来自石化燃料的燃烧贡献. 基于 Keeling plot 方程^[21], 上海市石化燃料燃烧排放物 CO₂ 中的 δ¹³C 值与上海市大气 CO₂ 浓度的关系为:

$$\delta^{13}C_i = c_{bg+bio} (\delta^{13}C_{bg+bio} - \delta^{13}C_{fossil}) \times \left(\frac{1}{c_i} \right) + \delta^{13}C_{fossil} \quad (7)$$

式中 c_{bg+bio} 和 $\delta^{13}C_{bg+bio}$ 分别是大气 CO₂ 本底值和产于生物质的大气 CO₂ 的总浓度以及两者的稳定碳同位素比值的总和. 当 c_i 趋于无穷大时, 即 $1/c_i$ 趋于 0, 则有 $\delta^{13}C_i = \delta^{13}C_{fossil}$, 即, δ¹³C_{*i*} 与 $1/c_i$ 方程中的截距值. 本研究通过测定上海市大气 CO₂ 浓度和 δ¹³C

值, 基于方程(7), 得到上海市石化燃料燃烧产生的 CO₂ 中的 δ¹³C 值.

典型隧道(多种机动车通行)中的 CO₂ 浓度的增加主要来自机动车尾气的贡献, 本研究采集并分析上海市典型隧道入口、内部和出口等 6 个位置大气 CO₂ 的浓度和 δ¹³C 值, 由方程(8)的截距值得到上海市机动车尾气 CO₂ 中的 δ¹³C_v 值.

$$\delta^{13}C_i = c_{other} (\delta^{13}C_{other} - \delta^{13}C_v) \times \left(\frac{1}{c_i} \right) + \delta^{13}C_v \quad (8)$$

式中, c_{other} 和 $\delta^{13}C_{other}$ 分别表示隧道中来自机动车尾气以外的 CO₂ 浓度和稳定碳同位素比值.

煤中 δ¹³C 值的测定就是将煤燃烧转变成 CO₂, 然后测定 CO₂ 中的 δ¹³C 值, 因此, 煤的 δ¹³C 值就是燃煤生成的 CO₂ 中的 δ¹³C 值. 中国煤的 δ¹³C 值^[18] 为 -22.3‰ ~ -24.7‰, 上海市的用煤主要来自中国, 本研究中 δ¹³C_c 值取中国煤 δ¹³C 值的平均值 -23.5‰. 图 2 显示了定量估算上海市大气 CO₂ 中来自燃煤、机动车尾气贡献的技术路线.

2 材料与方法

2.1 采样

采样点设在上海市嘉定区中国科学院上海应用物理研究所(东经 121.24°, 北纬 31.4°) 内一个水塔中的不同高度(图 3). 中国科学院上海应用物理研究所位于上海市市中心西北方向约 25 ~ 30 km, 吴淞重工业区以西约 15 ~ 20 km, 周围地势开阔, 无高大建筑物, 绿化覆盖率高, 无工业厂房. 水塔周围均为树龄 20 ~ 25 a、树高 18 m 左右、树密度 1/4 m² 的

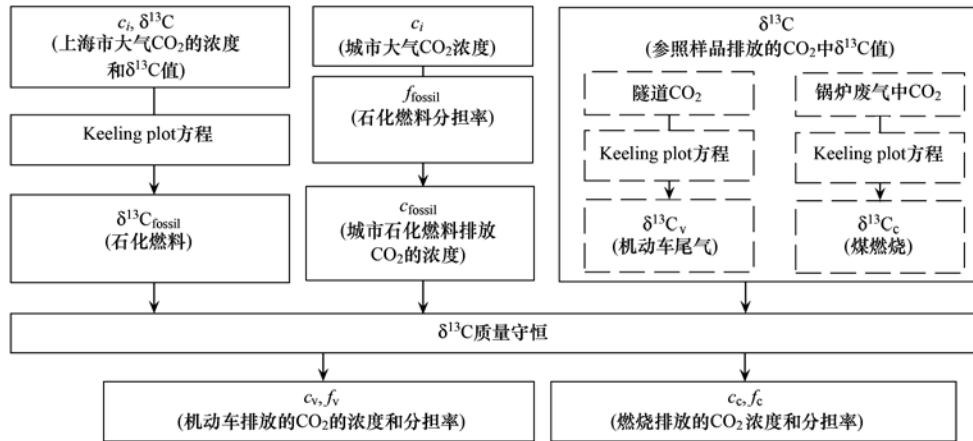


图2 定量估算上海市大气 CO₂ 中来自燃煤、机动车尾气贡献的原理

Fig. 2 Schematic method of estimating contributions of coal burning and vehicle exhaust to atmospheric CO₂ in Shanghai

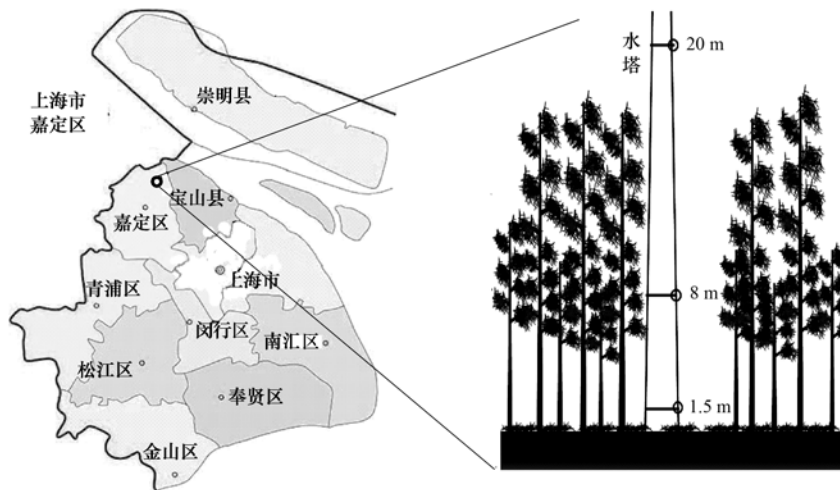


图3 采样点分布示意

Fig. 3 Location of the sampling site

杉树,地表为草丛.采集离地高度为1.5、8和20 m处2011年2月22日中不同时刻的大气、上海市最有代表性的香樟树的树叶、树枝和所内种植面积最大的杉树叶和地表草,所有树叶均为新叶.

同时采集临安大气本底站1 d中不同时刻的大气以及上海市外环隧道(全长2 880 m,双向8车道)的中央、入口、出口等6处大气.

2.2 样品分析

取2 mL大气样品,由气相色谱(GC-14 A, 岛津,日本)测定其中CO₂浓度.样品经CO₂纯化系统^[22]得到纯化CO₂:大气样品以0.5 L/min的速度通过置于-197℃液氮环境下的三级串联式冷阱,大气样品中的CO₂和H₂O被捕集,O₂和N₂被清除;将三级串联式冷阱的温度由液氮+酒精混合液体提升至-80℃,H₂O被继续捕集,CO₂被解冻,由液氮

冷阱再一次对解冻后的CO₂进行捕集,对被捕集的CO₂进行火封、待用.取大致2 mL纯化CO₂,由同位素质谱仪(Delta V Advantage,赛默飞,美国)测定δ¹³C值;将含碳量为1 mg的纯化CO₂在650℃ Fe为催化剂的条件下与H₂反应6.5 h,生成石墨,由加速器质谱仪(AMS,1.5SDH-1,NEC公司,美国)测定石墨中的¹⁴C值.

取2.0~5.0 mg的固体样品(树叶、树枝),在混合气体[V(N₂):V(O₂)=1:1,N₂和O₂的纯度均为99.999%]环境下高温燃烧,收集生成的气体,将收集的气体经CO₂纯化系统纯化,得到纯化CO₂气体,重复上述δ¹³C和¹⁴C的处理和测定过程,分别得到树叶和树枝的δ¹³C和¹⁴C值.相同的处理和测定方法已被文献[20,23]描述.

2.3 质量控制与质量保证(QC/QA)

GC-14 在测定样品中 CO₂ 浓度之前,考虑到大气 CO₂ 浓度的波动范围可能值在 300 ~ 1 000 mL/m³,用靠近大气 CO₂ 浓度的 3 个 CO₂ 标准气体:301.4、497.2 和 979 mL/m³ 对 GC-14 进行刻度,得到刻度曲线;对每个待测样品重复测量 3 次,取平均得到大气样品中 CO₂ 浓度.利用同位素比质谱仪测定 δ¹³C 时,首先由标准样品对仪器进行检查,当仪器对标准样品的 3 次测量之间的差异 < 0.1‰ 时,才对待测样品进行测量;对每一个样品进行 8 次测量,对 8 次结果进行平均得到样品的 δ¹³C 值.在测量样品中 ¹⁴C 之前,将已知 ¹⁴C 活度的标准样品(草酸 II)按照上述固体样品相同预处理过程制备成多个石墨样品,每 3 个待测样品带一个标准石墨样品进行 ¹⁴C 测定,确保标准样品之间误差在 0.5% 以下得到待测样品中的 ¹⁴C 值.

3 结果与讨论

3.1 上海市嘉定区大气 CO₂ 的浓度、δ¹³C 和 Δ¹⁴C 值

上海市嘉定区大气中 CO₂ 的浓度和碳同位素比日变化如图 4 所示.浓度、δ¹³C 和 Δ¹⁴C 表现出明显的日变化.浓度在不同高度(1.5、8 和 20 m)显现相同的规律:从 00:00 ~ 08:00,逐渐升高,08:00 时达到峰值;随后逐渐减少,在 12:00 时到达最低值.不同高度下 CO₂ 的 δ¹³C 同样显现同一规律,但与 CO₂ 浓度正好相反:从 00:00 ~ 08:00,逐渐下降,08:00 时抵达峰谷;随后逐渐升高,12:00 时到达最大值.由此表明,上海市嘉定区大气 CO₂ 的浓度与 δ¹³C 值成反相关,类似的结果已被多次报道^[15,24~26],形成这种反相关性的原因可能是源汇强度的变化以及边界层高度和大气稳定度等气象因素的共同作用^[15,27,28].Δ¹⁴C 的日变化表现出高度依存性:在 1.5 m 和 20 m 处日变化相同,从 00:00 ~ 04:00,逐渐减少,04:00 到达谷值,随后逐渐增大,12:00 时达到峰值;在 8 m 处的 CO₂ 中 Δ¹⁴C 与其 δ¹³C 的日变化相同:从 00:00 ~ 08:00,逐渐下降,08:00 时抵达谷值;随后逐渐升高,12:00 时到达最大值.Δ¹⁴C 和 δ¹³C 日变化的差异可能与不同来源中 Δ¹⁴C 差异大于 δ¹³C 差异有关,比如来自生物质和石化燃料的 CO₂ 中 Δ¹⁴C 的差异比 δ¹³C 的差异大,当大气 CO₂ 来自生物质和石化燃料的分担率发生变化时,Δ¹⁴C 的日变化自然与 δ¹³C 的日变化有差异,但可能比 δ¹³C 的日变化更能反映出大气 CO₂ 中生物质和石化燃料分担率的变化.

3.2 上海市大气 CO₂ 来源估算

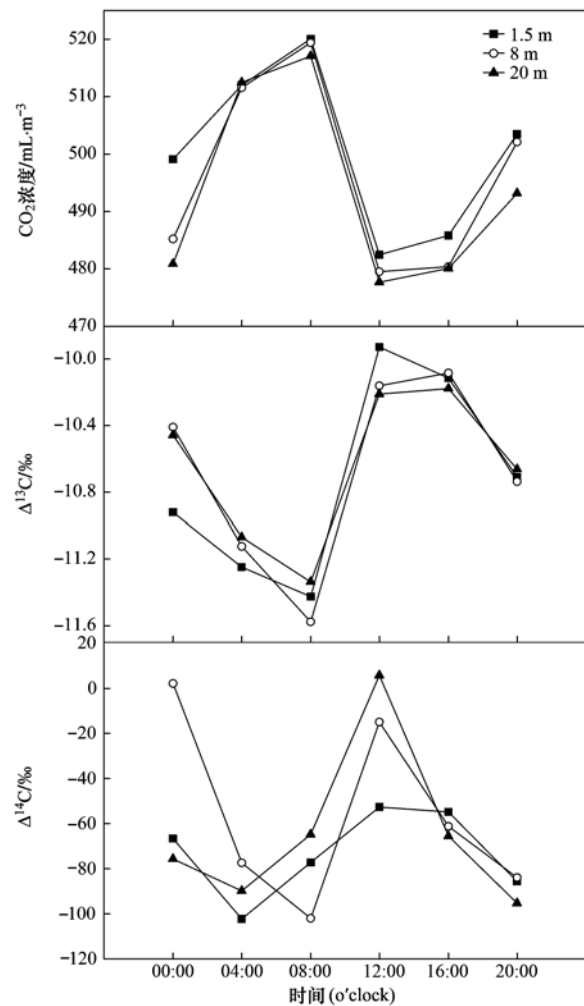


图 4 上海市嘉定区不同高度下大气 CO₂ 的浓度、δ¹³C 和 Δ¹⁴C 的日变化

Fig. 4 Diurnal variations of concentrations, δ¹³C and Δ¹⁴C of CO₂ at different height in Jiading, Shanghai

3.2.1 上海市大气 CO₂ 浓度的本底值以及本底值和生物质产物 CO₂ 中 Δ¹⁴C 值

表 1 显示上海市大气 CO₂ 浓度本底值为 400.7 mL/m³,本底 CO₂ 中的 Δ¹⁴C 值 (Δ¹⁴C_{bg}) 大致为

表 1 上海市大气 CO₂ 浓度的本底值以及本底大气和生物质产物 CO₂ 中 Δ¹⁴C 值

Table 1 Concentration of background CO₂ and Δ¹⁴C of the background CO₂ and biomass in Shanghai

项目	上海市大气 CO ₂ 本底值 ¹⁾	典型植物树叶 ²⁾
CO ₂ /mL·m ⁻³	400.7 ± 9.2	
Δ ¹⁴ C/‰	26.0 ± 17.2	38.3 ± 10.9

1) 临安大气本底站 4 个时间段 (07:30、14:30、17:30、21:30) 的平均值和标准偏差; 2) 采样点周边典型树 (玉兰、梧桐和杉树) 新叶中的平均值和标准偏差, 每种树新叶取样分析 3 次, 共 9 次新叶样品的测量结果

26.0‰ ± 17.2‰. 从表 1 还可以得到,上海市嘉定区 2011 年来自生物质的 CO₂ 中 Δ¹⁴C 值 (Δ¹⁴C_{bio}) 为 38.3‰ ± 10.9‰.

3.2.2 上海市总石化燃料燃烧产生 CO₂ 中的 δ¹³C 值

将图 4 中不同高度 (1.5、8 和 20 m) 处大气 CO₂ 浓度和相应的 δ¹³C 值代入方程式 (7), 如图 5 所示.

CO₂ 浓度趋于无穷大时, 即 1/CO₂ 趋于 0 时, 不同高度处 (1.5、8 和 20 m) 的 δ¹³C 与 1/CO₂ 方程中的截距值分别为 -30.76‰、-30.75‰ 和 -23.92‰, 表明 1.5、8 和 20 m 处石化燃料产生的 CO₂ 中 δ¹³C_{fossil} 分别为 -30.76‰、-30.75‰ 和

-23.92‰. 由于 δ¹³C_{fossil} 来自燃煤和机动车尾气, 而来自燃煤和机动车尾气的 CO₂ 中 δ¹³C 不同, 比如中国煤中 δ¹³C 在 -22.5‰ ~ -24.5‰ 之间^[18], 石油中 δ¹³C 的平均值为 -29‰^[19], 天然气的 δ¹³C 为 -40.8‰ ± 3.0‰^[15]. 上海市不同高度下 CO₂ 中 δ¹³C_{fossil} 在 -23.92‰ ~ -30.76‰, 完全符合燃煤和机动车尾气中 CO₂ 的 δ¹³C 取值范围, 表明本研究中得到的不同高度处 CO₂ 中 δ¹³C_{fossil} 是可信的. 不同高度下 CO₂ 中 δ¹³C_{fossil} 的差异表明不同高度下 CO₂ 中来自燃煤和机动车尾气的比率是不同的, 所以在估算不同高度下大气 CO₂ 的来源时, 采样不同高度下的 δ¹³C_{fossil} 更为合理.

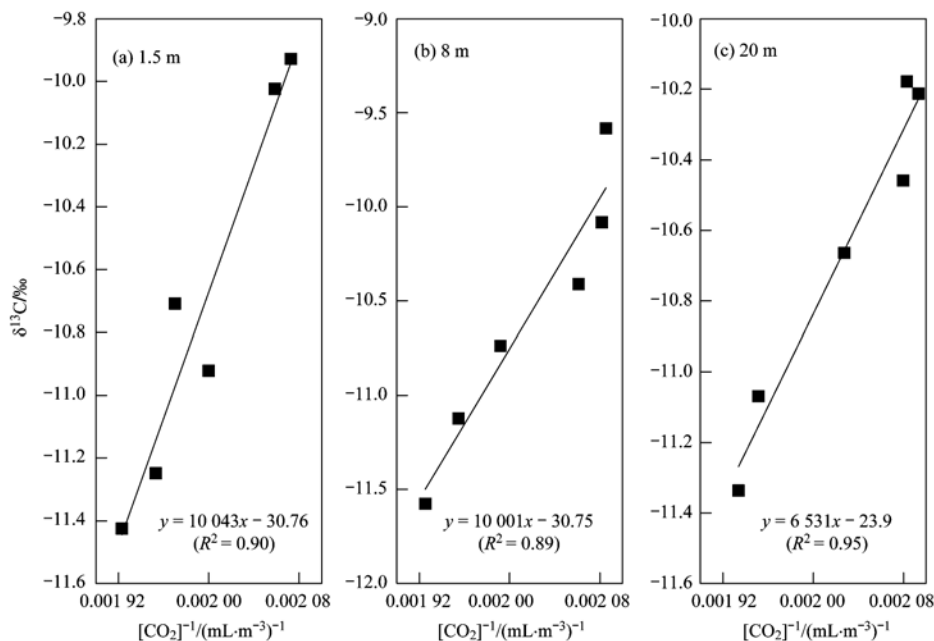


图 5 上海市嘉定区大气 CO₂ 的浓度和 δ¹³C 值的关系

Fig. 5 Relationship between the concentration and δ¹³C of CO₂ collected at different height in Jiading, Shanghai

3.2.3 上海市机动车尾气 CO₂ 中的 δ¹³C 值

上海市典型隧道中大气 CO₂ 的浓度倒数和 δ¹³C 值如图 6 所示.

当 CO₂ 浓度趋于无穷大时, 即 1/CO₂ 趋于 0, 则截距 = -31.8‰, 即上海市机动车燃料燃烧产生的 CO₂ 中 δ¹³C 值为 -31.8‰ (δ¹³C_{vehicle} = -31.8‰). 该结果小于石油中 δ¹³C 平均值 -29‰^[19], 这可能与上海市存在以天然气为燃料的机动车, 而天然气中 δ¹³C 值为 -40.8‰ ± 3.0‰^[15], 因此, 上海市 δ¹³C_{vehicle} 为 -31.8‰ 是可取的.

3.2.4 上海市大气 CO₂ 的来源

将 Δ¹⁴C_{bio}、Δ¹⁴C_{bg}、δ¹³C_{fossil}、δ¹³C_c、δ¹³C_{vehicle} 和各时

间段中大气 CO₂ 浓度以及 Δ¹⁴C 值代入方程 (3) ~ (8), 得到上海市嘉定区大气 CO₂ 中各来源的日变化和高度变化, 其结果分别如图 7 和 8 所示.

上海市嘉定区大气 CO₂ 存在大气 CO₂ 本底值、生物质、燃煤和机动车的贡献, 大气 CO₂ 浓度的变化取决于生物质、燃煤和机动车贡献的变化. 生物质、燃煤和机动车的贡献有时间依存性和高度分布特性 (图 7 和 8).

从图 7 可以看到, 不同高度下来自于生物质、燃煤和机动车尾气的大气 CO₂ 浓度日变化不同. 1.5 m 处产于生物质的 CO₂ 浓度日变化最剧烈, 来自燃煤的 CO₂ 浓度日变化最平稳. 来自生物质的 CO₂ 浓

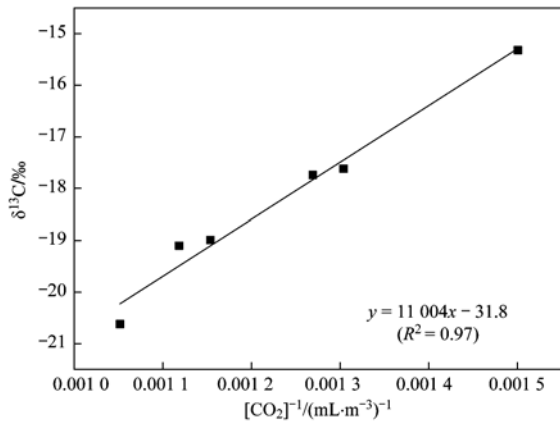


图 6 隧道大气 CO₂ 浓度和 δ¹³C 值的关系
Fig. 6 Relationship between the concentration and δ¹³C of CO₂ in tunnel

度同大气 CO₂ 总浓度日变化(图 4)一致,峰值和最低值分别出现在 08:00 和 12:00. 来自生物质、燃煤和机动车尾气的大气 CO₂ 浓度量分别在 42.0 ~ 61.9、5.6 ~ 6.5 和 36.4 ~ 59.9 mL/m³, 分别占大气总 CO₂ 浓度的 8.2% ~ 11.9%, 1.1% ~ 1.7% 和 7.5% ~ 11.7%, 1.5 m 处大气 CO₂ 来源中生物质

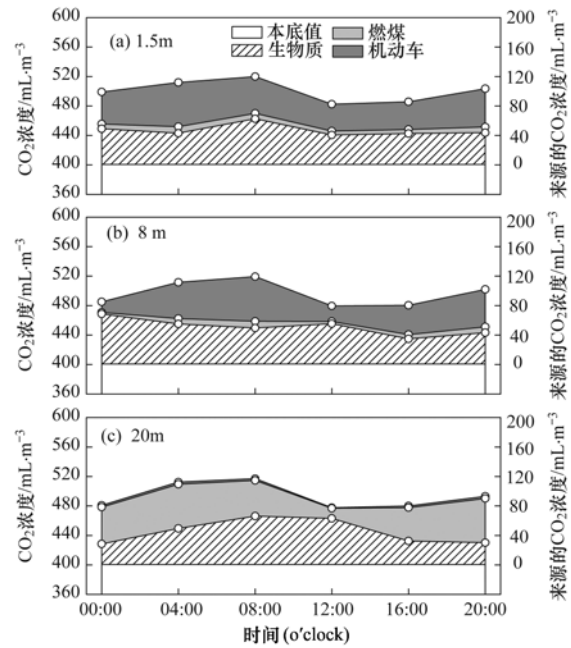


图 7 上海市嘉定区大气 CO₂ 来源的日变化特征

Fig. 7 Diurnal variations of CO₂ sources in Jiading, Shanghai

的贡献 > 机动车尾气 > 燃煤. 8 m 处产于生物质、机动车尾气和燃煤的大气 CO₂ 浓度均有明显的日

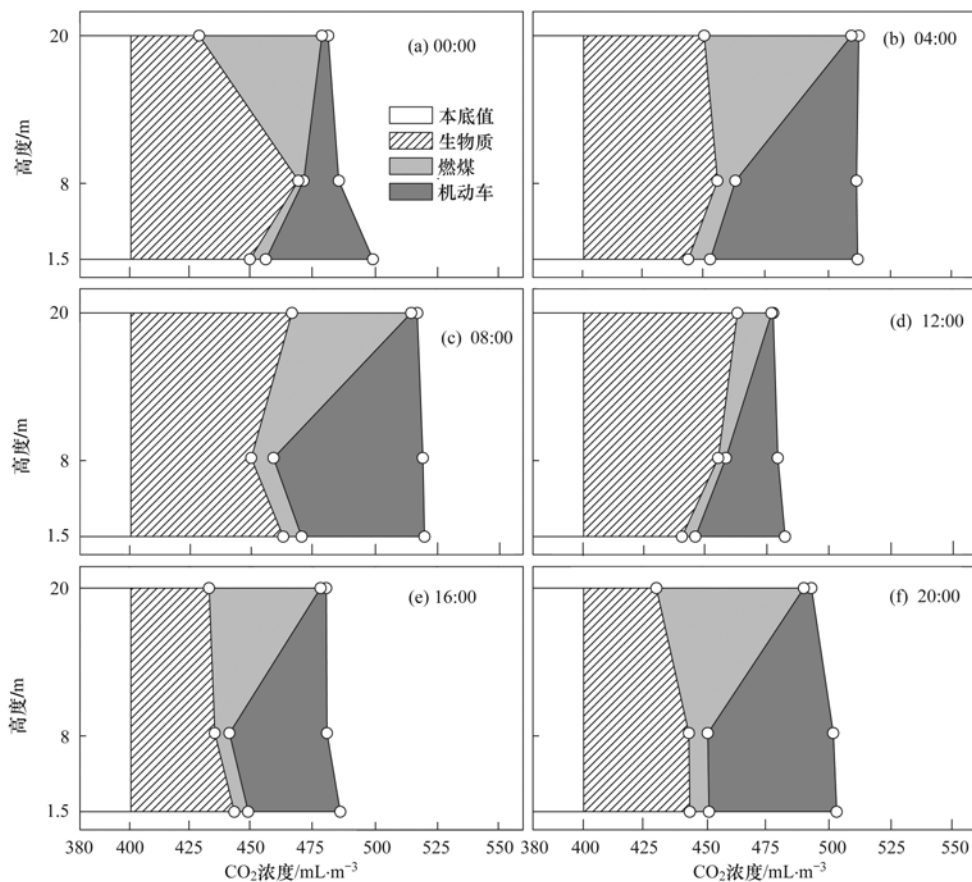


图 8 上海市嘉定区大气 CO₂ 中各来源度的高度分布

Fig. 8 Height variations of CO₂ sources in Jiading, Shanghai

变化特征,其中来自机动车尾气的大气 CO₂ 浓度与大气总 CO₂ 浓度有着相同的日变化特征:从 00:00~08:00,逐渐升高,08:00 时到达峰值,随后逐渐下降,12:00 时到达波谷.来自生物质、燃煤和机动车尾气的大气 CO₂ 浓度量分别在 34.1~68.0、2.1~9.1 和 14.3~60.7 mL/m³,分别占大气总 CO₂ 浓度的 7.1%~14.0%、0.4%~1.7% 和 3.0%~11.7%,8 m 处大气 CO₂ 来源中同样表现为生物质的贡献 > 机动车尾气 > 燃煤.20 m 处产于生物质和燃煤的大气 CO₂ 浓度均有明显的日变化特征,但均与总 CO₂ 浓度日变化不同.来自生物质的大气 CO₂ 浓度从 00:00~08:00 逐渐上升,08:00 时到达峰值,随后逐渐下降;来自燃煤的大气 CO₂ 则是 00:00~04:00 逐渐上升,04:00 时到达峰值,随后逐渐下降,12:00 时到达最小值.来自生物质、燃煤和机动车尾气的大气 CO₂ 浓度量分别在 27.8~65.5、13.8~60.0 和 2.9~12.1 mL/m³,分别占大气总 CO₂ 浓度的 5.8%~12.7%、2.9%~12.1% 和 0.1%~0.6%,20 m 处大气 CO₂ 来源中生物质的贡献 > 燃煤 > 机动车尾气.20 m 处燃煤产生的大气 CO₂ 表现为夜间(00:00、04:00 和 20:00)高于白天(08:00、12:00 和 16:00).上述结果很好地体现了采样点附近大气 CO₂ 来源的日变化特征.采样点处在上海市市郊,附近有多个以木材和秸秆等生物质为燃料的小型家用锅炉,交通要道和以煤为燃料的锅炉离采样点较远,因此,不同高度下生物质贡献最大.嘉定区企业夜间废气排放量多于白天导致了燃煤产生的 CO₂ 表现为晚间多于白天.

从图 8 可以看出,生物质、燃煤和机动车燃料产生的大气 CO₂ 浓度有不同高度分布特征,其中来自生物质的大气 CO₂ 没有统一的高度分布特征,但有时依存性,比如 12:00 时随高度的升高而上升,而 16:00 和 20:00 却是相反的结果;燃煤和机动车尾气产生的大气 CO₂ 有一定规律:燃煤产生的 CO₂ 浓度随高度的升高而上升,而机动车燃料产生的大气 CO₂ 浓度则随高度的升高而降低.上述结果反映了不同高度下大气 CO₂ 中各来源的产生和扩散特征.本研究中来自生物质的 CO₂ 主要包括 2 个方面的来源:土壤呼吸和生物质燃烧,1.5 m 处来可能主要来自土壤呼吸,20 m 处应该来自远方生物质燃烧的扩散和土壤呼吸的垂直扩散.12:00 时来自生物质的 CO₂ 浓度随高度的升高而上升,表明 12:00 时 8 m 和 20 m 处大气 CO₂ 可能存在生物质燃烧的贡献.燃煤排放大多是通过大型高

立烟囱排放,而机动车尾气的排放主要集中在地面高度 1 m 左右.燃煤排放和机动车尾气排放的特征决定了本研究中大气 CO₂ 中来自燃煤和机动车尾气贡献的高度分布.

4 结 论

(1) 碳同位素比技术能够有效地定量分析城市大气 CO₂ 的来源.

(2) 上海市嘉定区大气 CO₂ 的浓度和 δ¹³C 呈显著的反相关性.

(3) 上海市嘉定区大气 CO₂ 的来源有生物质、燃煤和机动车尾气,其中生物质的贡献最大.

(4) 嘉定区大气 CO₂ 中来自生物质、燃煤和机动车尾气的贡献有明显的日变化和高度分布特征,该时空分布体现了上海市嘉定区大气 CO₂ 的排放特征和各来源的传输特性.

参考文献:

- [1] IPCC. Climate change 2007: report overview? [A]. Geneva: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. 104-105.
- [2] Environmental Protection Agency 2006 Inventory of U. S. Greenhouse gas emissions and sinks; 1990-2004 [S]. Washington: OECD Publishing, 2006.
- [3] River L, Ciaia P, Hauglustaine D A, *et al.* Evaluation of SF₆, C₂C₁₄ and CO to approximate fossil fuel CO₂ in Northern Hemisphere using a chemistry transport model [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111**: 16311-16326.
- [4] 何介南, 康文星. 湖南省化石燃料和工业过程碳排放的估算 [J]. *中南林业科技大学学报*, 2008, **28**(5): 52-58.
- [5] Andres R J, Marland G, Fung I, *et al.* A 1° × 1° distribution of carbon dioxide emissions from fossil fuel consumption and cement manufacture, 1950-1990 [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, **10**: 419-429.
- [6] Gurney K R, Law R M, Denning A S, *et al.* Towards robust regional estimates of CO₂ sources and sinks using atmospheric transport models [J]. *Nature* 2002, **415**(6872): 626-630.
- [7] Campbell J E, Carmichael G R, Tang Y, *et al.* Analysis of anthropogenic CO₂ signal in ICARTT using a regional chemical transport model and observed tracers [J]. *Tellus*, 2007, **59B**(2): 199-210.
- [8] Marland G, Brenkert A, Olivier J. CO₂ from fossil fuel burning: a comparison of ORNL and EDGAR estimates of national emissions [J]. *Environmental Science & Policy*, 1999, **2**(3): 265-273.
- [9] Rödenbeck C, Houwling S, Gloor M, *et al.* Time-dependent atmospheric CO₂ inversions based on interannually varying tracer transport [J]. *Tellus*, 2003, **55B**(2): 488-497.
- [10] Gurney K R, Chen Y H, Maki T, *et al.* Sensitivity of atmospheric CO₂ inversions to seasonal and interannual variations in fossil fuel emissions [J]. *Journal of Geophysical Research*,

- 2005, **110**: D10308.
- [11] Geels C, Gloor M, Ciais P, *et al.* Comparing atmospheric transport models for future regional inversions over Europe-Part 1: mapping the atmospheric CO₂ signals [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(13): 3461-3479.
- [12] Levin I, Kromer B, Schmidt M, *et al.* A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO₂ over Europe by ¹⁴CO₂ observations [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, **30** (23): 21-94.
- [13] Kuc T, Zimnoch M. Changes of the CO₂ sources and sinks in a polluted urban area (southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition [J]. *Radiocarbon*, 1998, **40**(1): 417-423.
- [14] Zahn A, Neubert R, Plat U. Fate of long-lived trace species near the Northern Hemispheric tropopause 2. Isotopic composition of carbon dioxide (¹³CO₂, ¹⁴CO₂ and C₁₈O₁₆) [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, **105**(D5): 6719-6735.
- [15] Takahashi H A, Konohira E, Hiyama T, *et al.* Diurnal variation of CO₂ concentration, Δ¹⁴C and δ¹³C in an urban forest: estimate of the anthropogenic and biogenic CO₂ contributions [J]. *Tellus*, 2002, **54B**(2): 97-109.
- [16] Graven H D, Stephens B B, Guilderson T P, *et al.* Vertical profiles of biospheric and fossil fuel-derived CO₂ and fossil fuel CO₂: CO ratios from airborne measurements of Δ¹⁴C, CO₂ and CO above Colorado, USA [J]. *Tellus*, 2009, **61B**(3): 536-546.
- [17] Levin I, Hammer S, Kromer B, *et al.* Radiocarbon observations in atmospheric CO₂: determining fossil fuel CO₂ over Europe using Jungfraujoch observations as background [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **391**(2-3): 211-216.
- [18] 唐国军. 华北地区石炭纪煤的δ¹³C 特征及其古地理意义 [A]. 见: 北京大学政学者论文集 [C]. 2001. 317-326.
- [19] 酒井均, 松久幸敬. 安定同位体地球化学 [M]. 东京: 東京大学出版社.
- [20] Liu W, Moriizumi J, Yamazawa H, *et al.* Transformation of soil organic mater in a Japanese larch forest: specific activities of ¹⁴C and carbon isotopic compositions [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2008, (5): 158-160.
- [21] Keeling C D. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958, **13**(4): 322-334.
- [22] Moriizumi J, Goto A, Iida T. A new extraction technique for atmospheric ¹⁴CO and its application [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004, **223-224**: 511-515.
- [23] Koarashi J, Iida T, Asano T. Radiocarbon and stable carbon isotope compositions of chemically fractionated soil organic matter in a temperate-zone forest [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2005, **79**(2): 137-156.
- [24] Randerson J T, Enting I G, Schuur E A G, *et al.* Seasonal and latitudinal variability of troposphere Δ¹⁴CO₂: post bomb contributions from fossil fuels, oceans, the stratosphere, and the terrestrial biosphere [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, **16**(4): 1112.
- [25] Lai C T, Ehleringer J R, Tans P P, *et al.* Estimating photosynthetic ¹³C discrimination in terrestrial CO₂ exchange from canopy to regional scales [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, **18**(1): GB1041.
- [26] Pataki D E, Bowling D R, Ehleringer J R, *et al.* High resolution atmospheric monitoring of urban carbon dioxide sources [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**: L03813.
- [27] Pérez I A, Sánchez M L, Gareía M á, *et al.* Boundary layer structure and stability classification validated with CO₂ concentrations over the Northern Spanish Plateau [J]. *Annals of Geophysics*, 2009, **27**(1): 339-349.
- [28] Levin I, Kromer B. Twenty years of atmospheric ¹⁴CO₂ observations at SCHAUISLAND station, Germany [J]. *Radiocarbon*, 1997, **39**(2): 205-218.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@reces. 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@reces. 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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人