

碳黑分析方法的研究进展

李中阳^{1,2,3}, 吕文英¹, 迟玉广⁴, 彭平安^{2*}

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 4. 广州中医药大学中药学院, 广东广州 510006)

摘要 系统介绍了在碳黑分析中被广泛采用的多种技术方法: 热分析方法、化学分析方法、显微镜法、热-光学分析方法、光学分析方法、热-化学分析方法(CTO)、碳同位素方法以及其他分析方法, 并对其在今后的碳黑研究领域中的应用进行了展望。

关键词 碳黑; 源解释; 定性分析; 定量分析

中图分类号 X823 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2011)12-07397-04

Research Progress of Black Carbon Analysis Methods

LI Zhong-yang et al (Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006)

Abstract Several technical methods widely used in analyzing black carbon were introduced: thermal analysis, chemical analysis, microscopy, thermal-optical analysis, optical analysis, thermal-chemical analysis method (CTO), carbon isotope analysis method and other methods. At the same time, the application in black carbon research field were forecasted.

Key words Black carbon; Source identification; Qualitative analysis; Quantitative analysis

碳黑(Black carbon)是指生物质或化石燃料由于不完全燃烧而生成的性质稳定、基质复杂、具有稳定的类石墨或芳环等复杂结构的一类含碳的黑色物质。由于碳黑成分的复杂多样性,其定义并未被统一界定,一般由研究者根据研究采用的相关技术手段而给出定义^[1]。通常情况下,在燃烧过程中由有机质燃烧生成的残渣(Char)和高温燃烧时重新聚合生成的烟灰,或称“烟炱”(Soot),统称为碳黑。碳黑是地球碳循环中不可忽视的一类物质,它不仅作为温室气体的重要组成部分和大气中二氧化碳的汇而参与短期的地球碳循环,作为有机污染物的汇而影响其迁移转化,而且由于其性质稳定可在环境中长期存在,碳黑被认为是揭示地球火灾史与能源史的重要依据^[2]。

曾有文献估算由于人为原因产生的碳黑约1/4来自中国^[3],尽管由于能源结构的改变,我国碳黑的年排放量呈下降趋势,但研究表明大量释放的碳黑在导致气候变化^[4]、影响农业生产^[5]、污染建筑物外观表面、破坏历史文物遗迹^[6]和对健康造成不利影响等方面的危害不可忽视。因此,由碳黑引起的一系列环境生态效应必须受到足够重视。

由于目前对碳黑样品研究手段的复杂、多样性,由不同文献报道的碳黑定义往往有细微差异,各类定性和定量分析技术手段之间的相关性也缺乏足够深入的研究工作。目前关于碳黑的研究主要致力于其分析方法的标准化研究和碳黑环境效应的探讨。为此,笔者对目前广泛应用的碳黑分析方法分别加以概述,以期对碳黑分析方法的标准化研究提供了参考。

1 碳黑分析方法

1.1 热分析方法

热分析方法根据环境样品中碳黑与共存物热氧化性的不同而达到分离目的,并通过元素分析仪(CHN)定

量,其中决定性参数为温度程序与气氛选用(主要指氧气浓度)。该方法的建立基于一个假设,即认为样品中所有的有机碳组分均可通过热氧化过程而被完全去除。Kuhlbusch^[7]认为热处理是基于单位物质的量样品的H/C而实现分离。在满足元素碳等同于碳黑的前提下,热分析方法通常被作为碳黑测定中的基准参照技术手段而加以应用^[8-9]。目前普遍认可的热处理方法是375℃/24h/空气方法去除有机碳。

在加热过程中,有机碳组分存在碳化成为碳黑的可能,而对试验结果造成正误差。据文献报道,采用偏低的加热温度(340℃/2h/O₂)在对土壤、海洋和陆地沉积物的测定中存在有机碳的碳化,且与样品颗粒度存在相关^[10-11]; Gustafsson等^[12]研究发现,在热处理过程中(375℃/24h/空气),共存花粉的碳化可造成显著正误差,相对于传统的马弗炉加热方式,通载气管式炉的选用可减少相应的正误差,并由此推断样品与氧气的接触程度是减少有机碳在加热过程中碳化量的影响因素。

不可忽视的是,在热处理过程中,部分植物体燃烧残渣被作为有机碳而去除,烟炱也存在少量损失^[13],且烟炱的热氧化性受样品颗粒的微观形态、分散度以及共存矿物的影响而有所改变^[14]。通常在热处理方法中为减少有机碳的碳化部分,保证测量结果的可靠性与可重复性,要求使样品颗粒充分研磨粉碎均匀并呈薄层摊平,以确保样品与氧气的充分接触^[10,15]。部分研究在热处理步骤之前去除矿物组分,而由此测量得到的数值会普遍偏低^[16]。需要注意的是,对于热分析方法中存在的正、负误差,不能做相互抵消的简单处理。

Gustafsson等^[15]在对认为不含碳黑的新鲜浮游植物样品的热分析测定中发现,由于有机物的大量碳化,BC/OC测定值为21.7%;同样,对于富含多聚糖样品的测定,也存在显著的有机物碳化现象。鉴于此,对于富含有机碳的碳黑样品,单一的热分析方法应慎重选用。

1.2 化学分析方法

化学分析方法根据环境样品中碳黑与共存物化学氧化性的不同而达到分离目的,并通过元素分析仪(CHN)定量,其中氧化试剂的选用及处理方法的不同对于有机碳和碳黑的分离有不可忽视的影响^[17],例如重铬酸钾

基金项目 国家基金委“十五”重点基金项目(40332019);广东省科技计划项目(2009B030802045);广东工业大学青年基金项目(072052);广州中医药大学科研创新基金项目(10CX065)。

作者简介 李中阳(1978-),女,河南南阳人,助教,博士研究生,从事环境科学研究,E-mail: elseli@126.com。* 通讯作者,研究员,博士,博士生导师,从事有机地球化学研究,E-mail: pinganp@gig.ac.cn。

收稿日期 2011-01-21

氧化法通常造成负误差,而硝酸氧化法则存在正误差^[18]。普遍采用的氧化试剂有酸性重铬酸钾 [$K_2Cr_2O_7$ (0.1 M) / H_2SO_4 (2.0 M)]、碱性过氧化氢 (H_2O_2 / NaOH) 等。前处理溶剂通常包括 NaOH、HCl、 HNO_3 等,加热、振荡和超声等手段通常被用来提高反应效率^[7]。

处理步骤通常包括:以稀盐酸去除碳酸盐、金属氧化物和部分可溶性有机碳,以 HF 去除硅酸盐矿物质,以 $K_2Cr_2O_7$ (0.1 M) / H_2SO_4 (2.0 M) 去除难溶有机碳组分,从而实现样品中碳黑组分的分离富集^[19]。在上述处理步骤基础上,双氧水的加入或处理过程中适当的加热氧化可提高难溶有机碳组分的去除效率^[20-21]。Thevenon^[22] 等指出在化学氧化处理步骤中,重铬酸钾会氧化碳黑而造成负误差,而最大的负误差来自处理过程中过滤等转移步骤的损失。

加热一般用以提高化学试剂的氧化能力,但加热过程应注意副反应的伴生问题。同时,在化学方法前处理过程中,pH 值是个重要参数,在调节 pH 值以去除碳酸盐和可溶有机质的过程中,应避开高分子有机质如氨基酸、核酸、蛋白质等物质的等电点,且应保证碳酸盐的充分去除^[7]。

1.3 显微镜法 显微镜法在碳黑的定性和定量分析中均有广泛应用。该方法可对各种形态的碳黑样品的微观结构加以源解释定性和定量,在地质学中用于寻找焦化植被的证据^[23-25],并在理解碳黑在大气光辐射平衡中的作用以提供有价值的相关信息等方面应用广泛。显微镜计数定量方法的缺陷在于,仅适用于颗粒较大的碳黑样品,而对于小颗粒样品以及相关降解产物则很难成功检测^[18];并有可能丢失部分样品的信息。

在定性分析中,利用显微镜技术可对碳黑样品的微观结构加以描述,并根据碳黑的形态特征指示颗粒物的来源^[26-27]。例如,Fernandes 等^[28] 使用扫描电镜分别对残渣、烟炱以及城市大气气溶胶中碳黑的表面形态特征进行了研究,对不同源碳黑表面性状加以表征;复杂环境样品通常需经化学分离步骤后再进行镜下观察,Kralovec 等^[29] 将湖泊沉积物碳黑归为 3 类:多空球状结构、枝型棱状结构和不规则球状结构,不同表面性质则分别描述为:光滑、均质、有细胞或凹陷的糙面不规则状或侵蚀/旋扰的层状结构,这些描述在一定程度上代表了碳黑微粒的基本形态。

在定量分析中,常见的方法是通过自动计数装置实现碳黑样品的定量,即计算涂布于载玻片上定量样品的样品堆积率 CAR (Charcoal Accumulation Rate) 而实现碳黑样品的定量^[30];联用计算机模拟技术,将透射电子显微镜 (TEM) 应用于烟炱的微观结构研究,可对同一颗粒完成形貌、成分和结构分析,从而得出碳黑样品相关结构参数,并进一步应用于气溶胶动力学研究^[31]。

1.4 热-光学分析方法 该类方法主要应用于大气气溶胶滤膜样品,方法是利用由美国 Sunset 公司开发的 EC/OC 分析仪,对元素碳(碳黑)/有机碳的含量进行分析测定。该方法的主要测试原理是:首先在纯氮气环境中,对样品进行加热以去除有机碳;然后在氧气/氮气 (1/4, V/V) 环境下,对滤膜片进行加热以释放元素碳;整个加热过程,以 633 nm 的氦-氖激光检测滤膜片的黑度,利用光度变化(透射光或反射

光)指示出元素碳氧化的裂点 (Split point),从而校正由于有机碳碳化所造成的正误差部分。

该方法被认为在城市气溶胶样品测定中可简便、快捷地实现有机碳与碳黑的微量分析^[32]。邹宁等^[33] 经研究证实,热-光学分析法与传统的采用黑炭仪的光学定量法存在结果的较好的线性相关和一致性,有机碳与碳黑也有较好的线性相关。

在环境样品的热分析过程中,往往存在有机质的碳化现象,这使有机碳和元素碳的区分变得困难,从而导致测试结果中无法正确校正碳黑的正偏差和有机碳的负偏差。Yu 等^[34] 利用正己烷和水萃取样品滤膜,并改换测试条件,通过对气溶胶中 OC 碳化过程特性和热力学行为的研究,发现水溶性有机碳在碳化中占了很大部分;而在载气为氮气的情况下,足够长的程序升温保持时间会使碳化程度会有所降低;碳化也会受到伴生无机组分(如硫酸氢铵)的影响。不同升温程序的选用对有机碳的碳化过程有显著影响,而在其他条件相同的情况下,与透射光校正方法得到的碳黑值相比,反射光校正方法所得数值明显偏低^[35]。在热氧化过程中,与滤膜表层的碳黑颗粒相比,存在于样品滤膜内部孔隙中的小颗粒有机碳往往更难以释放,因此样品本身的特性也是有机碳与元素碳能否正确分辨的决定因素之一^[36]。

1.5 光学分析方法 光学分析方法包括光反射法^[37]、光吸收法^[38]、红外吸收光谱法^[39]、拉曼散射法^[40]、光声分光光度计法^[41]以及紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-VIS-NIR) 法^[42] 等。

光学测定技术中较常用的仪器是黑炭仪^[43],原理是利用光衰减与有效单位面积碳黑沉积率 a_p (m^2/g) 之间的线性关系而定量。在对碳黑的连续实时测定,尤其是长期背景值测定中,黑炭仪测定技术被广泛采用^[44-50]。该方法的缺陷在于 a_p 会因碳黑样品中共沉降的其他化学物质以及碳黑颗粒本身混合程度而发生改变,从而产生正、负误差,其主要影响因素是碳黑颗粒的生成源和气溶胶的物理化学性质^[51-52]。

分光光度计法通过检测碳黑的远红外光谱和核磁共振特征以及使用频率和波谱强度来测量碳黑浓度。例如,傅立叶转换红外光谱仪 (FT-IR) 在碳黑表面性质研究中^[53] 主要用于解析其中不能溶剂萃取部分及“骨干”部分,可给出其表面官能团信息,从而作为主要手段用以判定其表面反应率;Baldock 等^[54] 应用漫反射红外傅立叶转换光谱仪 (DRIFTS) 对松木结构随碳化温度的变化进行了研究,发现在该碳化过程中存在糖类和木质素逐渐损失与芳烃、酚类结构的逐步生成,并通过核磁共振技术证实了这一点。

1.6 热-化学分析方法 (CTO) 热-化学分析方法是化学处理技术与热氧化分析的联用,目前在实际研究中应用广泛^[15-16, 55-56]。其主要依据在于通过去除样品中的部分有机物和矿物组分,减少热氧化过程中有机碳的部分碳化,从而更准确地定量碳黑组分,其中有机碳的去除是试验中的关键步骤^[57]。对于富纤维素沉积物与土壤样品,该方法的优点在于可操作性强、简单而精确^[12, 15, 58]。Gelinac 等^[16] 研究证实,在热处理步骤 (375 °C / 24 h / 空气) 之前,相应的化学处理

手段如: 盐酸、氢氟酸以及三氟醋酸的应用可有效降低有机碳的碳化。化学处理步骤可用于热处理步骤之前或之后, 研究者往往需要根据实际选用不同处理步骤。

在去除可溶性有机碳和部分矿物盐的步骤中, 有时选用硝酸以调节 pH 值, 并保证干扰物质的充分去除, 由于氮氧化物在高温下具有强氧化性, 会使部分有机碳或碳酸盐被炭化, 从而导致测定结果的正偏差, 因此在采用硝酸的热-化学分析方法中, 应保证 N 的氧化产物在随后的化学处理步骤中被充分去除^[7]。

需要强调的是, 在热-化学方法中, 对于热分析前多步化学处理, 在尽量降低加热过程中有机碳的碳化所导致的正误差的同时, 不可避免地会造成样品的损失^[55]。对此, 应尽量减少化学处理的步骤, 并可通过原位 (In situ) 处理法使损失降到最低^[12]。

1.7 碳同位素方法 碳黑的源解释研究主要通过碳同位素方法进行, 包括稳定碳同位素 (^{13}C) 和放射性碳同位素 (^{14}C)。稳定同位素是研究物质来源和形成条件的重要示踪剂, 稳定碳同位素 (^{13}C) 示踪技术可指示物质的来源或成因, 由于不同源碳黑样品存在 $\delta^{13}\text{C}$ 的差异, 所以通过 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定可区分其来源, 并对环境碳黑样品不同源的贡献率作半定量分析 (混合物同位素分配和分馏作用); 目前, 在有机化合物的稳定碳同位素研究中, 其同位素组成测定都是由质谱仪器完成的, 常用的方法是在线分析技术。而放射性碳测定法是由 20 世纪 40 年代晚期芝加哥大学 Willard F. Libby 教授所领导的团队发展起来的, 被广泛应用于年代测定。

根据不同的同位素标记, 可实现对碳黑样品来源与年代的判定, 并根据沉积物中碳黑颗粒的分布确定沉积物年代序列; 因此, ^{13}C 和 ^{14}C 同位素示踪方法为研究不同时间尺度的碳黑动态过程提供了一个强有力的工具, 被用以示踪碳黑的来源及其环境历史; 同时, 由于化石燃料源的碳黑几乎或根本不含放射性碳同位素 ^{14}C , 化石燃料中 2 种稳定碳同位素 ^{12}C 和 ^{13}C 的比例也是独一无二的, 故可通过碳黑在沉积物中的分布而确定沉积物年代及历史, 这是对传统的放射性碳同位素定年的补充和检验。J. M. De la Rosa 等^[59] 采用稳定碳同位素方法对多种环境土壤样品以及实验室模拟草木灰样品进行了一系列源解析工作, 证明 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定可用于不同源样品的准确解析。

Masiello 等^[60] 利用放射性碳同位素推断深海沉积物中碳黑的储存库与沉积时间, 发现在海洋底泥中有来源于 1960 年前后热核武器试验的 ^{14}C 与现代植物燃烧源碳黑的共存, 并推断出碳黑在进入最终归宿体-海洋沉积物之前在其中间汇中的存在时间。我国邵敏等首先将放射性同位素技术用于大气污染物的来源研究, 应用加速器质谱计 (AMS) 技术对大气颗粒物中 ^{14}C 含量进行了测定, 分析了颗粒物中微量元素和含碳组分的来源, 从而说明了气溶胶的来源和迁移过程的动态特征^[61]。Bird 等^[62] 利用稳定碳同位素数据对土壤样品进行了分析, 推断由于光降解等作用, 新鲜的大颗粒碳黑更易发生降解, 而只有极少部分的碳黑被深埋于地下或迁移至深海沉积物中, 从而进入地球缓慢循环的碳库。此外, 稳定碳同位素被用以推断碳黑与有机污染物, 如多环芳烃之

间的关系, 证实在湖泊沉积物中, 碳黑的多环芳烃转化率明显低于多环芳烃的生物降解作用^[63]。

1.8 其他分析方法 在碳黑分析中得到应用的其他方法还有分子标志物法^[64-67]、热裂解-气相色谱-质谱分析法^[68-69]、核磁共振技术 (^{13}C NMR)^[54]、X 射线衍射分析 (XRD)^[70-71]、比表面积仪 (BET) 测定法^[72] 以及氩核活性分析法^[73] 等, 下面仅对其中个别方法加以介绍。

1.8.1 分子标志物法。 分子标志物法是通过测定与黑碳相关的某一种或者某一类特殊化合物, 如苯甲酸的浓度, 来估算碳黑的浓度。例如, 以硝酸破坏碳黑样品高聚合状态的芳环结构可生成 BPCA (苯甲酸, benzenecarboxylic acids), 而以硝酸处理腐殖质成分则没有 BPCA 的生成, 因此对于土壤样品, 可进行适当处理, 最终经气相色谱检测 BPCA 而实现对碳黑的定量^[65]。

1.8.2 热裂解-气相色谱-质谱分析法。 热裂解-气相色谱-质谱分析方法在干酪根等不溶性、结构复杂的大分子物质的精细分子结构研究中得到了成功应用。该方法是通过热裂解, 将连接在大分子结构上的键能较弱部分断裂成小分子, 成为可溶有机质或色谱可分离物质, 然后进行化合物的鉴定, 技术的关键在于热解的方式和热解产物进入气相色谱的联结方式^[74]。该方法在对工业黑炭的定性分析中得到了较好的运用, 指纹图谱技术有助于精确描述黑炭样品的微观表面活性结构^[68]。

1.8.3 核磁共振技术。 利用核磁共振技术可准确、高效地解析碳黑样品中的类芳环结构而不会对样品造成破坏。例如, Baldock 等^[54] 应用核磁共振技术对松木结构随碳化温度的变化进行了研究, 发现随碳化温度的升高, 纤维素结构明显减少, 而类芳环结构显著增加; Karen Hammes 等^[72] 研究发现, 类芳香结构在烟炷样品中更加致密, 这导致了不同定量方法测定结果间的差异。

2 展望

综上所述, 尽管碳黑在地球化学与环境科学领域的重要性正受到广泛关注, 相关的研究工作也取得了多方面不同程度的进展, 但截至目前, 关于碳黑的研究仍然缺乏广泛、系统而深入的数据积累; 相关反应机制也未能得到明确的阐述与认可。究其根本原因在于, 碳黑的分析技术方面缺乏碳黑的明确定义、缺乏标准分析方法与标准参考物质, 如何解决这一创新性与实用性兼备的课题, 将成为碳黑研究领域的首要挑战。

参考文献

- [1] GOLDBERG E D. Black carbon in the environment [M]. New York: John Wiley & Sons, 1985: 1-10.
- [2] ROSEN H, NOVAKOV T, BODHAINE B. Soot in the arctic [J]. Atmospheric Environment, 1981, 15(8): 1371-1374.
- [3] STREETS D G, GUPTA S, WALDHOFF S T et al. Black carbon emission in China [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(25): 4281-4296.
- [4] QIU J, YANG L. Variation characteristics of atmospheric aerosol optical depths and visibility in North China during 1980-1994 [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(4): 603-609.
- [5] CHAMEIDES W L, YU H, LIU S C et al. Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission controls [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999, 96(24): 13626-13633.
- [6] HAMILTON R S, MANSFIELD T A. Airborne particulate elemental carbon: its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling [J].

- Atmospheric Environment, 1991, 25(3): 715–723.
- [7] KUHNBUSCH T A J. Method for determining black carbon in residues of vegetation fires [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(10): 2695–2702.
- [8] ZAPPOLI S, ANDRACCHIO A, FUZZI S, et al. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(17): 2733–2743.
- [9] KRIVÁCSY Z, GELENC SÉ R A, KISS G Y, et al. Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2001, 39(3): 235–259.
- [10] CACHIER H, BREMOND M P, BUAT-MÉNARD P. Thermal separation of soot carbon [J]. Aerosol Science and Technology, 1989, 10(2): 358–364.
- [11] CACHIER H, BREMOND M P, BUAT-MÉNARD P. Determination of atmospheric soot carbon by a simple thermal method [J]. Tellus, 1989, 41B: 379–390.
- [12] GUSTAFSSONÖ, HAGHSETA F, CHAN, C, et al. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bio-availability [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(1): 203–209.
- [13] NGUYEN T H, BROWN R A, BALL P B. An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(3): 217–234.
- [14] ACCARDI-DEY A, GSCHWEND P M. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(1): 21–29.
- [15] GUSTAFSSONÖ, BUCHELI T D, KUKULSKA Z, et al. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments [J]. Global Biogeochem Cycles, 2001, 15(4): 881–890.
- [16] GELINAS Y, PRENTICE K M, BALDOCK J A, et al. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(17): 3519–3525.
- [17] SONG J Z, PENG P A, HUANG W L. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(18): 3960–3967.
- [18] MASIELLO C A. New directions in black carbon organic geochemistry [J]. Marine Chemistry, 2004, 92(1/4): 201–213.
- [19] WOLBACH W S, ANDERS E. Elemental carbon in sediments: determination and isotopic analysis in the presence of kerogen [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(7): 1637–1647.
- [20] BIRD M I, GRÖCKE D R. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(16): 3413–3423.
- [21] BIRD M I, AYLIFFE L K, FIFIELD L K, et al. Radiocarbon dating of “old” charcoal using a wet oxidation, stepped-combustion procedure [J]. Radiocarbon, 1999, 41(2): 127–140.
- [22] THEVENON F, BARD E, WILLIAMSON D, et al. A biomass burning record from the West Equatorial Pacific over the last 360 ky: methodological, climatic and anthropic implications [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2004, 213(1/2): 83–99.
- [23] KARAPANAGIOTI H K, KLEINEIDAM S, SABATINI D A, et al. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: equilibrium and kinetic studies with aquifer material [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(3): 406–414.
- [24] KARAPANAGIOTI H K, SABATINI D A. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: different aquifer depths [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(12): 2453–2460.
- [25] KARAPANAGIOTI H K, CHILDS J, SABATINI D A. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: different soil and sediment samples [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(23): 4684–4690.
- [26] BAILEY J G, TATE A, DIESSEL C F K, et al. A char morphology system with applications to coal combustion [J]. Fuel, 1990, 69(2): 225–239.
- [27] STOFFYN-EGLI P, POTTER T M, LEONARD J D, et al. The identification of black carbon particles with the analytical scanning electron microscope: methods and initial results [J]. The Science of the Total Environment, 1997, 198(3): 211–223.
- [28] FERNANDES M B, SKJEMSTAD J O, JOHNSON B B, et al. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features [J]. Chemosphere, 2003, 51(8): 785–795.
- [29] KRALOVEC A C, CHRISTENSEN E R, VAN CAMP R P. Fossil fuel and wood combustion as recorded by carbon particles in Lake Erie sediments 1850–1998 [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(7): 1405–1413.
- [30] THEVENON F, WILLIAMSON D, VINCENS A, et al. A Late Holocene charcoal record from Lake Masoko, SW Tanzania: climatic and anthropological implications [J]. Holocene, 2003, 13(5): 785–792.
- [31] WENTZEL M, GORZAWSKI H, NAUMANN K H, et al. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols [J]. Aerosol Science, 2003, 34(10): 1347–1370.
- [32] VIIDANOJA J, SILLANPÄÄ M, LAAKIA J. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(19): 3183–3193.
- [33] 郇宁, 曾立民, 邵敏, 等. 北京市冬季 PM_{2.5} 中碳组分的测量与分析 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2006, 42(2): 265–270.
- [34] YU J Z, XU J H, YANG H. Charring characteristics of atmospheric organic particulate matter in thermal analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(4): 754–761.
- [35] CHOW J C, WATSON J G, CHEN L W A, et al. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(16): 4414–4422.
- [36] CHEN L W A, CHOW J C, WATSON J G, et al. Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis [J]. Aerosol Science, 2004, 35(6): 765–780.
- [37] GATARI M J, BOMAN J. Black carbon and total carbon measurements at urban and rural sites in Kenya, East Africa [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(8): 1149–1154.
- [38] HITZENBERGER R, TOHNO S. Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas concentrations and size distributions [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(12): 2153–2167.
- [39] SMITH D M, GRIFFIN J J, GOLDBERG E D. Spectrometric method for the quantitative determination of elemental carbon [J]. Analytical Chemistry, 1975, 47(2): 233–238.
- [40] ROSEN H, NOVAKOV T. Raman scattering and the characterization of atmospheric aerosol particles [J]. Nature, 1977, 266: 708–710.
- [41] YASA Z, AMER N M, ROSEN H, et al. Photoacoustic investigation of carbon aerosol particles [J]. Applied Optics, 1979, 18(15): 2528–2530.
- [42] SCHNAITNER M, HORVATH H, MÖHLER O, et al. UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols [J]. Aerosol Science, 2003, 34(10): 1421–1444.
- [43] HANSEN A D A, ROSEN H, NOVAKOV T. The aethalometer—an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles [J]. The Science of the Total Environment, 1984, 36: 191–196.
- [44] BODHAINE B A. Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the South Pole [J]. Journal of Geophysical Research, 1995, 100(D5): 8967–8975.
- [45] BERGHMANS P, PAUWELS J, ROEKENS E, et al. Comparison of methods for the concentration measurement of black (carbonaceous) aerosol in ambient air [J]. J Aerosol Sci, 1996, 27: 689–690.
- [46] COOKE W F, JENNINGS S G, SPAIN T G. Black carbon measurements at Mace Head, 1989–1996 [J]. Journal of Geophysical Research, 1997, 102D: 25339–25346.
- [47] BIZJAK M, TURŠIŠ J. Measurement of aerosol black carbon concentration inside the city buses of Ljubljana [J]. J Aerosol Sci, 1998, 29(1): 291–292.
- [48] LAVANCHY V M H, GÄGGELER H W, NYEKI S, et al. Elemental carbon (EC) and blackcarbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(17): 2759–2769.
- [49] GELENC SÉ R A, HOFFER A, MOLNÁ Á, et al. Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(5): 823–831.
- [50] KRIVÁCSY Z, HOFFER A, SÁRVÁRI Z S, et al. Role of organic and blackcarbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(36): 6231–6244.
- [51] LIOUSSE C, CACHIER H, JENNINGS S G. Optical and thermal measurements of blackcarbon aerosol content in different environments: variation of the specific attenuation cross-section, sigma (σ) [J]. Atmospheric Environment, 1993, 27(8): 1203–1211.
- [52] PETZOLD A, NIESSNER R. Method comparison study on soot-selective techniques [J]. Microchimica Acta, 1995, 117(3/4): 215–237.

者从宏观与微观2个层面综合分析了蓝藻暴发所需营养物质的外源和内源输入以及蓝藻暴发所需的各种条件,并在此基础上提出了太湖水环境治理的根治性方案、缓解性方案及应急性方案。但上述方法无论哪种方法和技术在实施过程中都要受到一定条件的限制,存在着一定的局限性。因此,必须针对各种蓝藻暴发的成因,找出合理的对应方法,尽量综合应用各种措施,才能完全改善太湖水水质。其中,根治性方法是治理太湖最为重要、最为根本的方法,其他任何方法都不能替代该方法,其他方法只能缓解水环境污染的程度,无法从根本上解决水质污染问题,云南滇池、武汉东湖的治理就是证明:在不解决根本性问题的前提下,仅从缓解性和应急性的角度出发,往往只会耗费巨额费用却没有应有的效果。因此,必须长期坚持实行根治性方法,并根据水质变化与蓝藻生长状态有效运用缓解性方法与应急性方法,以实现将太湖蓝藻暴发所带来的危害降到最低,保证太湖流域水质的根本改善的目的。

参考文献

- [1] 陈荷生, 华瑶青. 太湖流域非点源污染控制和治理的思考[J]. 水资源保护, 2004(1): 33-36.
- [2] 程波, 张泽, 陈凌, 等. 太湖水体富营养化与流域农业面源污染的控制[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(S1): 118-124.
- [3] 焦锋, 秦伯强. 太湖水环境污染的社会经济因子分析[J]. 地域研究与开发, 2002, 21(2): 89-92.
- [4] 刘丽萍. 滇池水华特征及成因分析[J]. 环境科学研究, 1999, 12(5): 36-37.
- [5] 赵颖. 水文、气象因子对藻类生长影响作用的试验研究[D]. 南京: 河海大学, 2006.
- [6] 储昭升, 金相灿, 杨波, 等. 不同群体形态蓝藻的气囊与光的相互作用研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1909-1913.
- [7] 王广策, 邓田, 曾呈奎. 藻胆蛋白的研究概况(II) - 藻胆蛋白的结构及其光谱特性[J]. 海洋科学, 2000, 24(3): 19-22.
- [8] 刘信安, 张密芳. 三峡库区优势藻类聚集参数与水华状态函数[J]. 环境科学学报, 2008, 28(9): 1916-1922.
- [9] 秦伯强, 罗淑葱. 太湖生态环境演化及其原因分析[J]. 第四纪研究, 2004, 24(5): 561-568.
- [10] 任健, 蒋名淑, 商兆堂, 等. 太湖蓝藻暴发的气象条件研究[J]. 气象科学, 2008, 28(2): 221-226.
- [11] 张巍, 王学军, 江耀慈, 等. 太湖水质指标相关性与富营养化特征分析[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1): 50-53.
- [12] 冯健, 崔柏, 张红举. 太湖水质指标主成分分析[J]. 水资源保护, 2004(3): 49-50.
- [13] 黄智华, 薛滨, 降勇. 环境演变与流域经济发展关系及趋势[J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(5): 627-631.
- [14] 陈江龙, 陈雯, 王宜虎, 等. 太湖地区工业绿色化进程研究——以无锡市为例[J]. 湖泊科学, 2006(6): 621-626.
- [15] 沈银武, 刘永定, 吴国樵, 等. 富营养湖泊滇池水华蓝藻的机械清除[J]. 水生生物学报, 2004, 28(2): 131-135.
- [16] 吕启忠. 用硫酸铜及改变水的pH值去除水中藻类[J]. 中国给水排水, 2000, 16(5): 68-74.
- [17] 苑宝玲, 曲久辉, 王敏. 高铁酸盐对藻类肝毒素的降解[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 96-99.
- [18] 李静会, 高伟, 张衡, 等. 除藻剂应急治理玄武湖蓝藻水华实验研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(1): 60-62.
- [19] 张玮, 赵以军, 孙茜, 等. 浮水草本浮萍对微囊藻毒素影响的试验[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 85-90.
- [20] GODLEWSKA M, SWIERZOWSKI A. Hydro acoustical parameters of fish in reservoirs with contrasting levels of eutrophication[J]. Aquatic Living Resources, 2003, 16(3): 167-173.
- [21] 赵章元. 我国江河湖除藻的治标与治本浅析[J]. 环境保护, 2000(8): 29-30.
- [22] 孔翔翔, 高光. 大型浅水富营养化湖泊中蓝藻水华形成机理的思考[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 589-595.

(上接第7400页)

- [53] SMITH D M, CHUGHTAI A R. The surface structure and reactivity of black carbon[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995, 105(1): 47-77.
- [54] BALDOCK J A, SMERNIK R J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered Pinus resinosa (Red pine) wood[J]. Organic Geochemistry, 2002, 34(9): 1093-1109.
- [55] CURRIE L A, BENNER B A, KESSLER J D, et al. A critical evaluation of interlaboratory data on total, elemental, and isotopic carbon in the carbonaceous particle reference material, NIST SRM 1649a[J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2002, 107(3): 279-298.
- [56] SCHMIDT M W I, SKJEMSTAD J O, CZIMCZIK C I, et al. Comparative analysis of black carbon in soils[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(1): 163-167.
- [57] LIM B, CACHIER H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays[J]. Chemical Geology, 1996, 131(1/4): 143-154.
- [58] REDDY C M, PEARSON A, XU L, et al. Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(8): 1774-1782.
- [59] DE LA ROSA J M, KNICKER H, LÓPEZ-CAPEL E, et al. Direct Detection of Black Carbon in Soils by Py-GC/MS, Carbon-13 NMR Spectroscopy and Thermogravimetric Techniques[J]. Soil Science Society of America Journal, 2008, 72(1): 258-267.
- [60] MASIELLO C A, DRUFFEL E R M. Organic and black carbon ¹³C and ¹⁴C through the Santa Monica Basin oxic-anoxic transition[J]. Geophysical Research Letters, 2003, 30(4): 1185.
- [61] 邵敏, 李金龙, 唐孝炎. AMS方法在大气气溶胶来源研究中的应用[J]. 环境科学学报, 1996, 16(2): 130-140.
- [62] BIRD M I, MOYO C, VEENENDAAL E, et al. Stability of elemental carbon in a savanna soil[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1999b, 13(4): 923-932.
- [63] MCRAE C, SNAPE C, SUN C G. Use of compound-specific stable isotope analysis to source anthropogenic natural gas-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a lagoon sediment[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(22): 4684-4686.
- [64] GLASER B, BALASHOV E, HAUMAIER L, et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7/8): 669-678.
- [65] GLASER B, HAUMAIER L, GUGGENBER G, et al. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(4): 811-819.
- [66] CZIMCZIK C I, PRESTON C M, SCHMIDT M W I, et al. How surface fire in Siberian Scots pine forests affects soil organic carbon in the forest floor: stocks, molecular structure, and conversion to black carbon (charcoal)[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2003, 17(1): 1956-1977.
- [67] BUCHELI T D, BLUM F, DESAULES A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland[J]. Chemosphere, 2004, 56(11): 1061-1076.
- [68] LIN J H. Identification of the surface characteristics of carbon blacks by pyrolysis GC-MASS[J]. Carbon, 2002, 40(2): 183-187.
- [69] SONG J Z, PENG P A. Characterization of black carbon materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 87(1): 129-137.
- [70] 陈天虎, 徐惠芳. 大气降尘TEM观察及其环境矿物学意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 425-428.
- [71] HOCKADAY W C, GRANNAS A M, KIM S, et al. The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(14): 3432-3445.
- [72] HAMMES K, SMERNIK R J, SKJEMSTAD J O, et al. Characterisation and evaluation of reference materials for black carbon analysis using elemental composition, colour, BET surface area and ¹³C NMR spectroscopy[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(8): 2113-2122.
- [73] CLEMENSON M, NOVAKOV T, MARKOWITZ S S. Determination of carbon in atmospheric aerosols by deuterium analysis[J]. Analytical chemistry, 1980, 52(11): 1758-1761.
- [74] 傅家谟. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995: 33-34.