

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	
..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)	
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	
..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)	
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	
..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)	
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	
..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)	
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	
..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)	
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	崔海, 张亚红 (1507)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	
..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)	
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素

罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红*

(华中农业大学资源与环境学院, 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 作为表生环境中易生成且分布广泛的氧化锰矿物, 水锰矿参与水溶性硫化物的氧化反应, 影响其迁移、转化和归趋。本研究考察了水锰矿氧化水溶性硫化物(S^{2-})的过程与产物, 探讨了初始 pH、氧气对反应速率与中间产物的影响, X-射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和透射电镜(TEM)表征水锰矿与水溶性硫化物反应固相产物晶体结构、组分和微观形貌; 分光光度计、高效液相色谱仪和离子色谱仪分析 S^{2-} 及其氧化物的浓度与变化趋势。结果表明水锰矿氧化 S^{2-} 产物主要为单质 S, 起始 pH 降低可加速 S^{2-} 的初始氧化反应, 对产物组成并无显著影响; 有氧环境中单质 S 会进一步氧化生成 $S_2O_3^{2-}$, 且水锰矿表现出良好的催化作用与化学稳定性, 反应约 10 h, 晶体结构保持稳定。

关键词: 水锰矿; 水溶性硫化物; pH; 氧化还原; 催化

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1539-07 DOI: 10.13227/j.hjcx.2016.04.045

Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors

LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, LIU Fan, CAI Chong-fa, QIU Guo-hong*

(Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: As one of the manganese oxides, which are easily generated and widely distributed in supergene environment, manganite participates in the oxidation of dissolvable sulfide (S^{2-}), and affects the migration, transformation, and the fate of sulfides. In the present work, the redox mechanism was studied by determining the intermediates, and the influence of initial pH and oxygen atmosphere on the processes were studied. The chemical composition, crystal structures and micromorphologies were characterized by XRD, FTIR and TEM. The concentration of S^{2-} and its oxidation products were analyzed using spectrophotometer, high performance liquid chromatograph and ion chromatograph. The results indicated that elemental sulfur was formed as the major oxidation product of S^{2-} oxidation, and decreased pH could accelerate the oxidation rate of S^{2-} in the initial stage, however, there was no significant influence on final products. Elemental S could be further oxidized to $S_2O_3^{2-}$ when the reaction system was bubbled with oxygen, and manganite exhibited excellent catalytic performance and chemical stability during the oxidation of dissolvable sulfide by oxygen. After reaction of more than 10 h, the crystal structure of manganite remained stable.

Key words: manganite; dissolvable sulfide; pH; redox; catalysis

我国金属硫化矿物资源丰富、分布广泛, 硫化矿物氧化引发土壤酸化, 导致土壤肥力下降、有毒金属离子淋溶而污染环境^[1]。硫化矿物在酸性环境中溶解度增强易形成水溶性硫化物; 石油、化工、造纸和印染等排放的废水中多有高浓度水溶性硫化物。硫化物具有强的腐蚀性和毒性, 影响材料结构与性能、威胁人体健康和环境微生物生长与繁殖^[2,3]。因此, 水溶性硫化物的氧化行为、迁移转化与归趋一直是环境科学与土壤科学关注的热点。

在土壤中广泛存在的氧化锰矿物影响污染物的环境化学行为, 如吸附氧化有毒金属离子(如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 AsO_4^{3-} 等)、有机化合物(如苯酚、抗生素和农药)^[3~8]。锰氧化物与水溶性硫化物的氧化还原行为也得到了广泛研究。氧化锰矿物晶体结构类型和反应条件不同, 其产物也不尽相同^[9~15]。晶体结

构类型影响氧化锰氧化水溶性硫化物的速率^[9~15], 而 $Mn(III)$ 含量影响锰氧化物的氧化活性^[15], 进一步研究表明其氧化活性还受氧化锰晶体内 $Mn(III)$ 位点影响, 如酸性水钠锰矿中 $Mn(III)$ 位于八面体空位的上下方, 即层间 $Mn(III)$ 与水溶性硫化物接触反应几率增加, 即使其含量低也表现出高的氧化活性^[10]。现有研究多关注氧化活性强的锰氧化物(如水钠锰矿、锰钾矿和钙锰矿)与硫化物的氧化还原

收稿日期: 2015-10-05; 修订日期: 2015-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171375, 41571228); 教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-12-0862); 霍英东教育基金会高等院校青年教师基金项目(141024); 湖北省自然科学基金项目(2012FFA031, 2014CFA016); 中央高校基本科研业务费专项(2662015JQ002, 2013PY029, 2013PY030)

作者简介: 罗瑶(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物环境化学, E-mail: luoyao101211@mail.hzau.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: qiugh@mail.hzau.edu.cn

行为,而对氧化活性弱、低价态的水锰矿关注较少^[9~15]. 水锰矿(γ - MnOOH)能稳定存在于土壤与沉积物中,氧化活性高的氧化锰矿物还原可直接生成水锰矿, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀在有氧环境中可氧化生成亚稳态六方水锰矿(β - MnOOH),其可进一步转化生成水锰矿^[10,16,17]. 较高氧化活性的锰氧化物,水锰矿参与水溶性硫化物的氧化反应中,反应产物组分是否相同还不明确;稳定的水锰矿在有氧环境中会否表现出一定的催化活性仍有待研究.

水锰矿参与金属离子和有机污染物的吸附氧化过程,如能有效吸附 As、Zn、Cr 等有毒金属离子^[18~20]. 锰氧化物与水溶性硫化物反应过程也多关注缺氧体系,而在有氧环境中,水锰矿与水溶性硫化物的反应过程也会有所差异. 为此,本文主要模拟研究了水锰矿与水溶性硫化物的氧化还原行为,考察了初始 pH 和氧气氛围对反应过程的影响.

1 材料与方法

1.1 水锰矿的制备

在碱性条件下采用 H_2O_2 氧化 MnSO_4 法合成水锰矿^[18,19]. 将 250 mL $1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 250 mL $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中磁力搅拌均匀,用恒流泵以 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 逐滴加入 90 mL H_2O_2 (30%) 溶液,滴加完毕后将烧杯置于 105°C 的油浴锅中恒温回流反应 24 h. 自然冷却后用去离子水洗涤产物至电导率低于 $15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,产物在 40°C 烘箱内烘干至恒重,研磨过 75 目筛以备.

1.2 水锰矿氧化 S^{2-} 实验

在除氧的 Na_2S 溶液(S^{2-} 浓度: $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 中加入 0.50 g 水锰矿,反应体系(400 mL)中持续通入高纯氮气以维持厌氧环境,在搅拌条件下水浴恒温 20°C ,反应不同时间段后用注射器抽取 3.0 mL 的悬浊液,用 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,滤液保留待测. 用 XRD、FTIR 表征过滤后所得固相产物组分,也即载有湿样品的滤膜紧贴样品池,进行 XRD 分析;载有湿样的滤膜经 40°C 真空烘干后抖落粉末产物进行 FTIR 表征. 固相产物中单质 S 经甲醇-水溶液萃取后用高效液相色谱仪分析其含量,滤液中 S^{2-} 用亚甲基蓝分光光度法测定, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等浓度用离子色谱仪测定. 值得一提的是,氮气流速控制为气泡连续鼓出以保证缺氧环境,单一硫化钠溶液在 240 h 内 S^{2-} 损失率不足 10%,显著低于其被氧气和水锰矿氧化的转化速率,因此氮气吹脱作用可忽略.

上述体系在反应过程中初始 pH 值约为 12.0,为考察初始阶段 pH 对反应过程的影响,用稀盐酸和 NaOH 调控反应体系起始 pH 分别为 10.0 和 8.0. 为模拟开放有氧环境下其反应过程,在体系中通入氧气维持有氧环境监测中间产物.

1.3 产物组分与理化性质表征

所得水锰矿用全自动比表面仪(Quantachrome Autosorb-1)测定比表面积;X-射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE)表征固相产物晶体结构,采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.16054 \text{ nm}$),管压 40 kV、管流 40 mA、步长 0.02° ,扫速为 $4 (^\circ)\cdot\text{min}^{-1}$;透射电镜(TEM, Hitachi H-7650)观察样品形貌. 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker Equinox 55)分析产物的特征官能团. 固相产物中单质硫含量以纯甲醇和含有 5% 水的甲醇溶液用作洗脱液^[12]分离后高效液相色谱仪(Agilent, HPLC-1200)分析测定;离子色谱(Dionex, ICS-1100)测定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等浓度^[10].

2 结果与讨论

2.1 水锰矿氧化 S^{2-}

合成氧化锰矿物样品 X-射线衍射谱如图 1(a) 所示, XRD 谱峰与水锰矿标准谱图(γ - MnOOH , JCPDS:41-1379)一致,表明所得产物为纯相水锰矿. 水锰矿为尺寸约 200~500 nm 的棒状颗粒[图 1(b)],比表面积为 $42.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

在 S^{2-} 浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氮气保护体系中,加入 0.5 g 水锰矿后初始 pH 约为 12.0,恒温 20°C 反应不同时间段 S^{2-} 转化率及氧化产物浓度变化趋势如图 2 所示,反应 90 min 左右,水溶性硫化物(S^{2-})转化率达 99.7%,也即溶液中 S^{2-} 基本完全被水锰矿氧化. 与钙锰矿、水钠锰矿和锰钾矿等高价态锰氧化物相比,水锰矿完全氧化 S^{2-} 所需时间显著延长,表明其氧化活性较低. 可见,晶体结构类型和化学组分等会影响氧化锰矿物的氧化活性^[9,10]. 单质 S 为 S^{2-} 氧化主要产物,反应 90 min 左右其转化率达 85%,在 210 min 时为 92.3%,而后略有下降,可能反应后期进一步被氧化. 液相组分 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度均较低,其中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度相对较高,且浓度有先增加后降低的趋势,可能是生成的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 分解为单质 S 和 SO_3^{2-} ,而 S^{2-} 又可与 SO_3^{2-} 反应生成单质 S^[9,10].

不同时间段固相产物 XRD 分析结果如图 3(a) 所示,反应 20 min 后水锰矿还原成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$

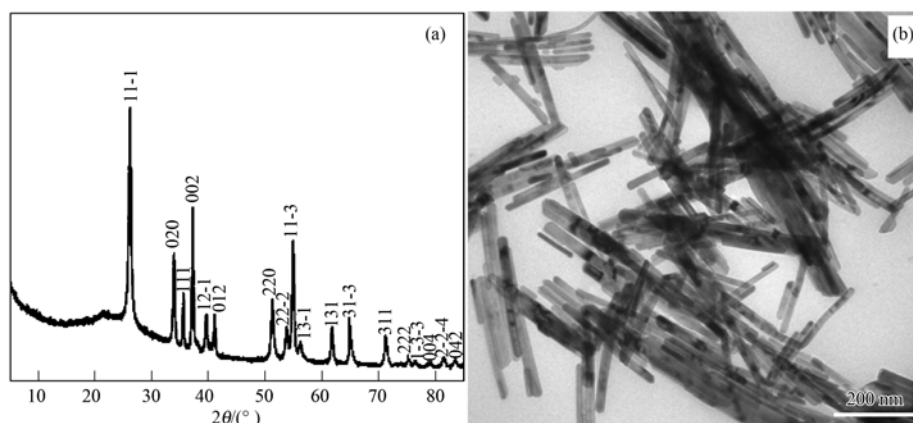
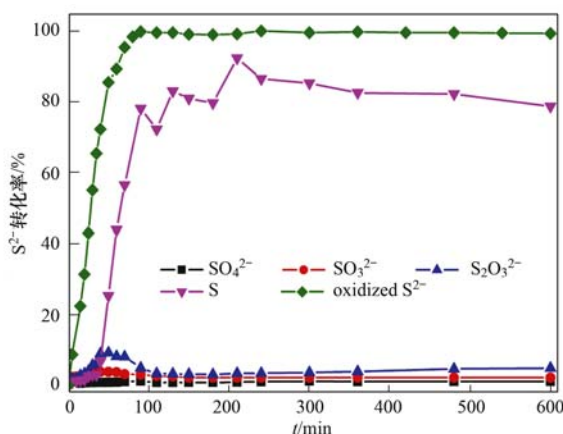


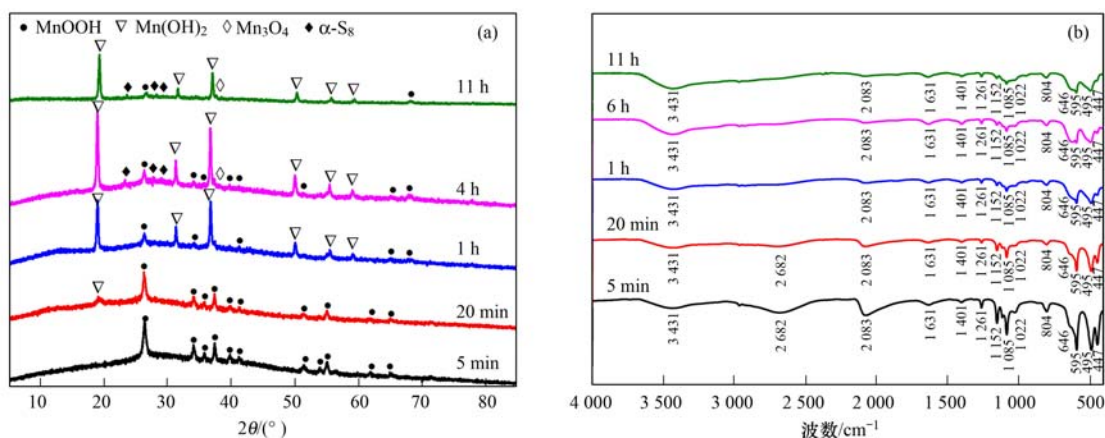
图1 水锰矿 XRD 图谱和透射电镜照片

Fig. 1 XRD patterns and TEM images of synthesized γ -MnOOH图2 氮气氛围下 0.5 g 水锰矿与 S^{2-} 溶液 (400 mL, 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应产物及 S^{2-} 的转化率Fig. 2 Transformation rate from S^{2-} to $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} and the oxidation rate of S^{2-} (200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 400 mL)

(JCPDS:12-0696), 且反应体系液相中并未检测出 Mn^{2+} , 可见, 初始 pH 为 12.0 的强碱环境中新生成

的 Mn^{2+} 易生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀. 反应进行 60 min 后, 出现了单质硫 α - S_8 的特征衍射峰 (JCPDS: 83-2284), 且随着反应时间延长, α - S_8 特征衍射峰增强, 表明单质 S 含量有增加的趋势. 反应进行 4 ~ 11 h, γ -MnOOH 未完全还原消失, 除 γ -MnOOH、 α - S_8 和 $Mn(OH)_2$ 的特征衍射峰外, 还观察到 Mn_3O_4 (JCPDS: 16-0350) 的特征衍射峰, 主要原因是潮湿的 $Mn(OH)_2$ 在空气中被氧化容易转化生成 Mn_3O_4 [10].

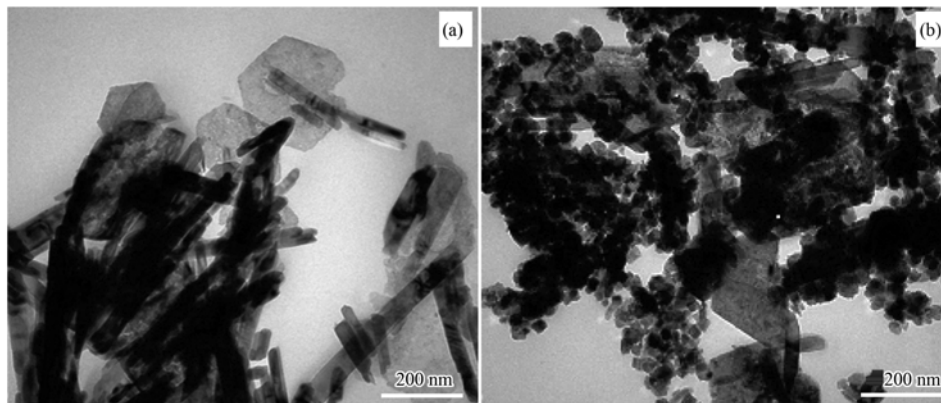
为进一步阐明水锰矿氧化 S^{2-} 的反应过程, 进一步对固相产物进行 FTIR 分析, 明确其中间产物. 如图 3(b) 所示 3 431、1 631 cm^{-1} 为 H_2O 的特征吸收峰 [21, 22]; 2 083、1 261、1 152、1 085、1 022、595、495、447 cm^{-1} 为 γ -MnOOH 的吸收振动峰, 430 cm^{-1} 处为 Mn_3O_4 的吸收峰 [22, 23]; α - S_8 的特征吸收峰位于 442 cm^{-1} 处 [24], 与 γ -MnOOH 447 cm^{-1} 峰位重叠, 随着反应进行固相产物在该处的吸收峰逐渐宽化说明有单质 S 生成. 同时观察到 γ -MnOOH 特

图3 氮气氛围下 0.5 g 水锰矿与 S^{2-} 溶液 (400 mL, 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应不同时间段固相产物 XRD 图谱和 FTIR 图谱Fig. 3 XRD patterns and FTIR spectra of solid products from the oxidation rate of S^{2-} (200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 400 mL) by γ -MnOOH at different time in nitrogen atmosphere

征吸收峰逐渐减弱,主要为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在空气中被氧化成 Mn_3O_4 ,这与 XRD 分析结果较为一致。

反应过程中间产物微观形貌如图 4 所示。反应 20 min 所得固相产物生成部分片状结构产物[图 4

(a)],这可能为生成的 $\alpha\text{-S}_8$ ^[9]。反应 6 h 后棒状颗粒物粉化[图 4(b)],由于 MnOOH 被还原后形成大量形状不规则小颗粒。结合 XRD 及 TEM 分析结果可知,水锰矿经还原多转化为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。



(a) 20 min; (b) 360 min

图 4 氮气氛围下 0.5 g 水锰矿与 S^{2-} 溶液(400 mL, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应不同时间段固相产物的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of solid products from the oxidation of S^{2-} ($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 400 mL) by $\gamma\text{-MnOOH}$ with initial pH 12.0 at 20 and 360 min in nitrogen atmosphere

2.2 pH 对氧化速率的影响

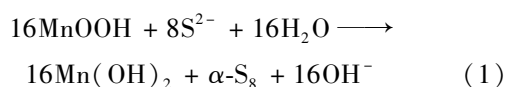
在上述反应过程中, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液 pH 稳定在 11.8 左右,加入水锰矿后, pH 变化不大,初始 pH 控制为 12.0;在氧化还原实验过程中, pH 变化不太显著,经 12 h 反应后, pH 稳定在 11.3 左右,可见,反应过程较为缓慢。进一步调控反应体系初始 pH,使模拟体系更接近自然环境,以期阐明水锰矿与水溶性硫化物的环境化学行为。

初始 pH 控制分别为 10.0 和 8.0 时,反应经过不足 30 min, pH 基本稳定在 11.6 左右,可见,水溶性硫化物初始氧化反应为释放 OH^- 过程。进一步对固相、液相产物进行表征分析(图 5),对比初始 pH 为 12.0 的结果,明确初始 pH 对反应过程的影响。

初始 pH 控制为 10 的体系中,反应进行 10 min 后有单质 S 生成,随着反应进行, $\gamma\text{-MnOOH}$ 衍射峰逐渐减弱,也即其含量降低,生成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在空气中也被氧化生成 Mn_3O_4 [图 5(a)]。反应体系初始 pH 为 8.0 时,主要固相产物及变化趋势与 pH 为 10.0 的体系基本相同[图 5(c)],反应初期有单质 S 生成,且随反应进行单质 S 含量有上升的趋势。对两反应体系液相产物及固相产物中单质 S 含量进行分析如图 5(b)、5(d)所示。 S^{2-} 氧化产物主要为 S、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} ,且以单质 S 为主。对比图 5 和图 2 可知,初始 pH 控制为 12.0、10.0、8.0,反应

20 min 后生成单质 S 的转化率分别为 15.8%、16.5%、23.9%;反应 480 min 后,初始 pH 为 12.0、10.0、8.0 的体系中生成单质 S 的百分比均约 82%,可知初始 pH 对水锰矿氧化硫化物的影响主要为 S^{2-} 初始阶段的氧化速率。在 pH 为 12.0、10.0 和 8.0 的体系中,80% 的 S^{2-} 被氧化所需要的时间分别为 45、20 和 10 min, S^{2-} 的转化率变化趋势进一步说明随着 pH 升高,反应速率降低。研究表明 pH 影响溶解硫的化学组分及锰氧化物表面位点进而影响水溶性硫化物的氧化速率^[25]。

调控体系初始 pH 为 8~12,而在反应过程中,释放 OH^- 使得体系酸碱度稳定范围为 pH 11.0~12.0,进而对产物组分影响不大。为了明确 pH 对反应动力学的影响,可恒定体系 pH 进行比较^[9,10]。在缺氧条件下,反应体系初始 pH 分别控制为 12.0、10.0、8.0,反应过程中 pH 均会快速上升至约为 12.0 且维持稳定,而初始 pH 越小, S^{2-} 初始氧化速率越快。不同条件下反应产物及变化趋势基本一致,单质硫均为主要产物,固相产物主要为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀,反应过程可表述为:



2.3 有氧氛围对氧化过程的影响

在表生环境中,氧气参与硫化矿物与 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化反应,为此,在上述体系中通入氧气以考察有氧

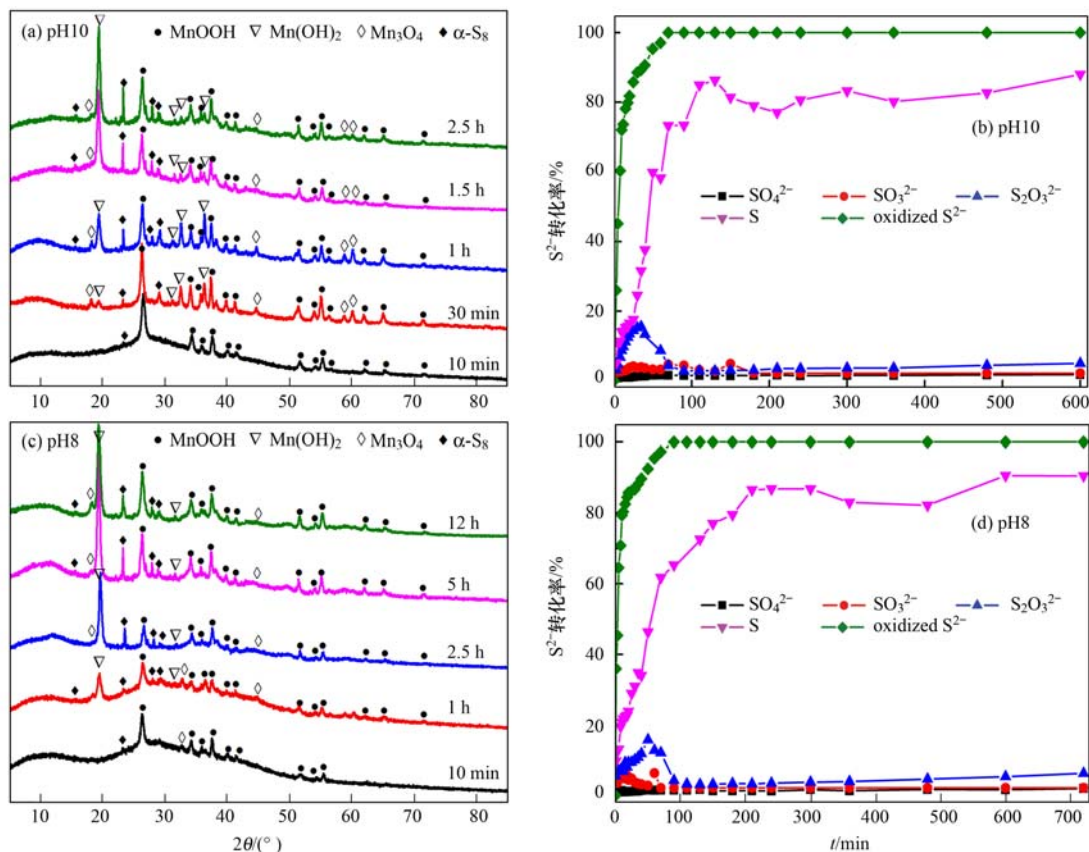


图5 氮气环境下 0.5 g 水锰矿与 S^{2-} 溶液 (400 mL , $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 不同初始 pH 反应过程 S^{2-} 的氧化产物与转化率

Fig. 5 Solid/aqueous products and transformation rate of S^{2-} from $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ S^{2-} oxidized by $\gamma\text{-MnOOH}$ in nitrogen atmosphere with initial pH 10 and pH 8

环境中水锰矿与水溶性硫化物的反应过程,并对 O_2 氧化硫化矿物的反应过程进行了研究. S^{2-} 浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液体系中,添加水锰矿后 pH 约为 12.0,随着反应进行, pH 基本稳定在 11.8. 反应过程液相产物及浓度变化趋势如图 6 所示.

O_2 与水溶性 S^{2-} 反应 10 h 后, S^{2-} 转化率约为 80.0% 且仍有上升趋势[图 6(a)], 且水溶性硫化物

转化中间产物主要为 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} . 开放体系中, 水锰矿与水溶性 S^{2-} 反应 90 min 后, S^{2-} 转化率约为 93.0% [图 6(b)], 而后基本趋于稳定; 在封闭体系中通氮气条件下反应 1.5 h, S^{2-} 转化率达 99.7% (图 2). 有氧环境略降低了水锰矿氧化硫化物的反应速率. 水溶性硫化物转化中间产物主要为单质 S 和 $S_2O_3^{2-}$, 且单质 S 含量先上升到约 38% 后下降.

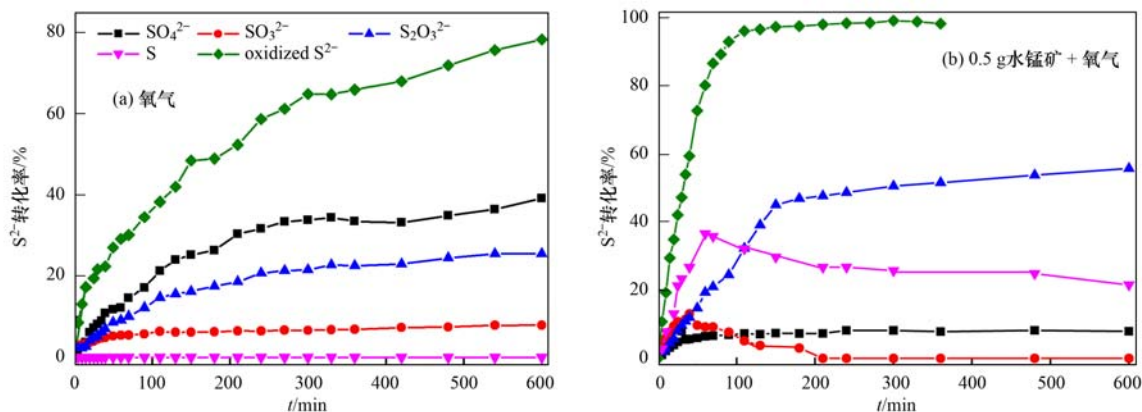


图6 有氧氛围下 0 g、0.5 g 水锰矿与 S^{2-} 溶液 (400 mL , $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 反应产物及 S^{2-} 的转化率

Fig. 6 Transformation rate from S^{2-} to $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} and the oxidation rate of S^{2-} ($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 400 mL) by single oxygen and $\gamma\text{-MnOOH}$ in oxygen atmosphere

$S_2O_3^{2-}$ 浓度呈上升趋势, 10 h 内其含量上升至 60% 左右. SO_4^{2-} 在反应初期含量上升, 后基本维持在 10% 左右, 可见氧气存在促进了高价态硫氧化物的生成, O_2 能进一步氧化 S 生成 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} . 氧气较水锰矿具有更高的氧化活性, 可溶性硫化物 (S^{2-}) 氧化产物后期主要为高价态硫酸根离子. 氧气在水中溶解度有限, 进而影响其扩散速率, 因而较水锰矿粉末与水溶性硫化物反应速率慢, 且氧气氧化水溶性硫化物主要为 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} [9], 使得与水锰矿反应的 S^{2-} 浓度降低, 因此, 在有氧环境中 S^{2-} 的总体转化率偏低.

在有氧环境中, 水锰矿还原生成的 $Mn(OH)_2$ 沉淀会进一步氧化生成 Mn_3O_4 和 β - $MnOOH$ 等. 在本实验中, 固相产物 X-射线衍射谱如图 7 所示, 可见, γ - $MnOOH$ 能保持较好的化学稳定性, 经过约 10 h 反应, 其晶体结构保持稳定; 反应 40 min 后出现了单质 S 的衍射峰, 且初期特征衍射峰强度有增加的趋势, 表明其含量增加, 而后衍射峰逐渐消失, 也即单质 S 的进一步氧化生成高价态的硫酸根离子. 这些与图 6 所示结果较为一致.

在此过程发现有氧环境中, γ - $MnOOH$ 参与水溶性硫化物的氧化, 利于 $S_2O_3^{2-}$ 的生成, 且维持很好的化学稳定性, 即 γ - $MnOOH$ 表现出良好的催化活性与稳定性. 为进一步明确水锰矿催化稳定性, TEM 表征反应过程中固相产物微观形貌. 如图 8 所示, 有氧环境中, 经过 30 min 和 4 h 反应, 晶体微观形貌

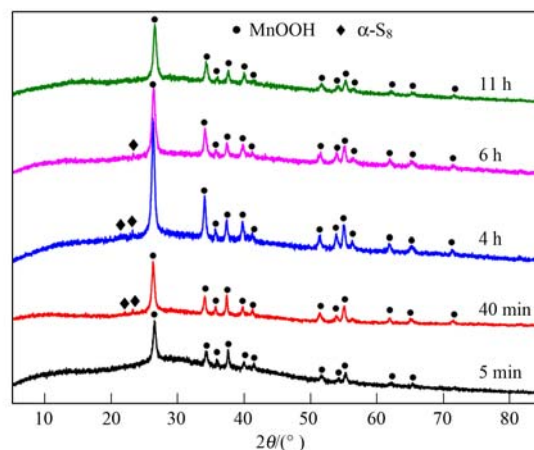
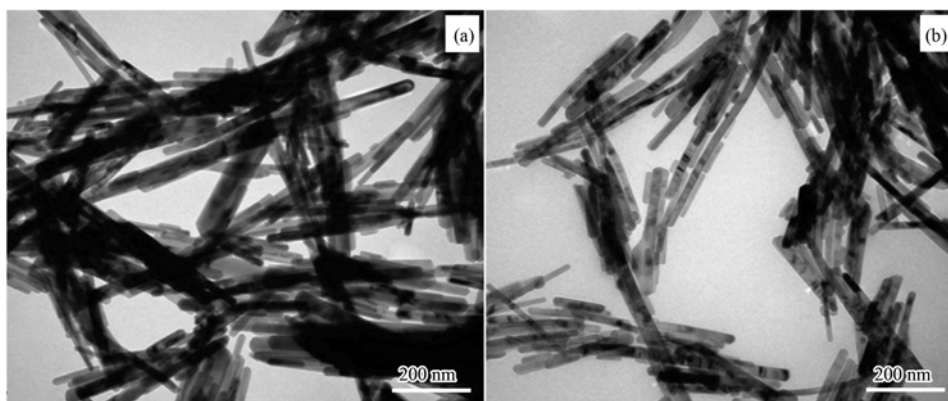
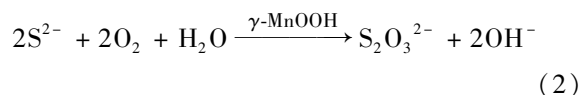


图 7 有氧环境下初始 pH 12, 水锰矿 (0.5 g) 与 S^{2-} 溶液 (400 mL, 200 $mg \cdot L^{-1}$) 反应产物 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of solid products from the reaction of S^{2-} (400 mL, 200 $mg \cdot L^{-1}$) and 0.5 g γ - $MnOOH$ in the presence of oxygen with initial pH 12

无显著变化, 这与 XRD 分析结果一致, 也即在有氧环境中水溶性硫化物的氧化, 水锰矿表现出良好的催化稳定性. 而在相同条件下, 钙锰矿出现明显的粉化现象 [9], 进一步说明氧化活性弱的水锰矿才能表现出催化稳定性.

上述开放体系中, O_2 加速了单质 S 的进一步氧化, 维持了水锰矿的化学稳定性, 水锰矿可催化氧气氧化水溶性硫化物生成 $S_2O_3^{2-}$, 具体反应如下:



(a) 30 min; (b) 4 h

图 8 有氧环境中水锰矿 (0.5 g) 与 S^{2-} 溶液 (200 $mg \cdot L^{-1}$, 400 mL) 反应 30 min 和 4 h 产物的 TEM 照片

Fig. 8 TEM images of solid products from the oxidation of S^{2-} (200 $mg \cdot L^{-1}$, 400 mL) by 0.5 g γ - $MnOOH$ at 30 min and 4 h in the presence of oxygen with initial pH 12

3 结论

(1) 在缺氧的环境中, 水锰矿氧化 S^{2-} 可生成单质 S、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} , 且以单质 S 为主要产

物. 初始 pH 对反应过程影响较小, 主要对 S^{2-} 的转化率和单质 S 的生成速率有一定影响. 随着 pH 降低, S^{2-} 转化率和生成单质 S 的速率加快, 而对长时间氧化产物组分影响较小.

(2) 有氧环境体系中, 氧气能将单质 S 进一步氧化为高价硫酸根离子, 且水锰矿能保持较好的晶体结构和微观形貌, 也即在表生有氧环境中, 水锰矿表现出良好的催化特性。

参考文献:

- [1] Hayes S M, Root R A, Perdrial N, *et al.* Surficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **141**: 240-257.
- [2] 卢信, 冯紫艳, 商景阁, 等. 不同有机基质诱发的水体黑臭及主要致臭物(VOSCs)产生机制研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 3152-3159.
- [3] 孙丽娟, 段德超, 彭程, 等. 硫对土壤重金属形态转化及植物有效性的影响研究进展[J]. *应用生态学报*, 2014, **25**(7): 2141-2148.
- [4] Mongelli G, Sinisi R, Mameli P, *et al.* Ce anomalies and trace element distribution in Sardinian lithiophorite-rich Mn concretions [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, **153**: 88-96.
- [5] Zhu M Q, Paul K W, Kubicki J D, *et al.* Quantum chemical study of arsenic (III, V) adsorption on Mn-oxides: Implications for arsenic (III) oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(17): 6655-6661.
- [6] 徐建, 张莹, 李蕾, 等. δ -MnO₂ 氧化降解苯酚的机理研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(4): 1010-1016.
- [7] Li Y, Wei D B, Du Y G. Oxidative transformation of levofloxacin by δ -MnO₂: Products, pathways and toxicity assessment [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 282-288.
- [8] 李媛, 魏东斌, 杜宇国. 锰氧化物对有机污染物的转化机制研究进展[J]. *环境化学*, 2013, **32**(7): 1288-1299.
- [9] Gao T Y, Shi Y, Liu F, *et al.* Oxidation process of dissolvable sulfide by synthesized todorokite in aqueous systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **290**: 106-116.
- [10] Qiu G H, Li Q, Yu Y, *et al.* Oxidation behavior and kinetics of sulfide by synthesized manganese oxide minerals[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(8): 1323-1333.
- [11] 陈天虎, 汪家权. 天然锰矿物催化氧化法处理含硫废水研究[J]. *环境科学*, 1993, **14**(4): 58-61.
- [12] Herszage J, dos Santos Afonso M. Mechanism of hydrogen sulfide oxidation by manganese (IV) oxide in aqueous solutions[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(23): 9684-9692.
- [13] 李倩, 俞颖, 赵雅兰, 等. 锰钾矿氧化硫化物特性与动力学研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(7): 2102-2108.
- [14] 李倩, 俞颖, 刘凡, 等. 水钠锰矿氧化硫化物的过程与动力学研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2011, **30**(6): 1007-1013.
- [15] Nico P S, Zasoski R J. Mn(III) center availability as a rate controlling factor in the oxidation of phenol and sulfide on δ -MnO₂ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(16): 3338-3343.
- [16] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, **96**(7): 3447-3454.
- [17] Lefkowitz J P, Rouff A A, Elzinga E J. Influence of pH on the reductive transformation of birnessite by aqueous Mn(II) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(18): 10364-10371.
- [18] Chiu V Q, Hering J G. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(10): 2029-2034.
- [19] Qin Y W, Pan G, Zhang M M, *et al.* Adsorption of zinc on manganite (γ -MnOOH): particle concentration effect and adsorption reversibility [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2003, **16**(4): 627-630.
- [20] Weaver R M, Hochella Jr M F, Ilton E S. Dynamic processes occurring at the C_{aq}^{III} -manganite (γ -MnOOH) interface: simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, **66**(23): 4119-4132.
- [21] Qiu G H, Huang H, Genuino H, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized α -Fe₂O₃ for catalysts and adsorbents[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(40): 19626-19631.
- [22] Zhang W X, Yang Z H, Liu Y, *et al.* Controlled synthesis of Mn₃O₄ nanocrystallites and MnOOH nanorods by a solvothermal method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **263**(1-4): 394-399.
- [23] Zhang Y C, Qiao T, Hu X Y. Preparation of Mn₃O₄ nanocrystallites by low-temperature solvothermal treatment of γ -MnOOH nanowires[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(11): 4093-4097.
- [24] Wang W J, Yu J C, Xia D H, *et al.* Graphene and g-C₃N₄ nanosheets cowrapped elemental α -sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(15): 8724-8732.
- [25] Yao W S, Millero F J. The rate of sulfide oxidation by δ MnO₂ in seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, **57**(14): 3359-3365.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caoheidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行