

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

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

基于虚拟撞击原理的固定源 PM₁₀/PM_{2.5} 采样器的研制 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)

1992~2012年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素 郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)

青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究 陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)

化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析 李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)

烧结过程 NO_x 和 SO₂ 形成规律及烧结料组成对 NO_x 排放的影响 任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)

废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究 宋磊, 张彬, 邓文 (3674)

黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响 苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)

海河流域河流生态系统健康评价 郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)

台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析 刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)

山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究 包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)

岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例 王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)

岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价 蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)

废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险 陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)

海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价 王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)

大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素 杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)

辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究 邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)

伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响 刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)

地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究 陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)

地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟 白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)

茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能 万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)

紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨 王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)

水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性 彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)

二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究 王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)

碳氮比对聚氨基酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响 谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)

城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究 佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)

快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估 韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)

重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试 杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)

应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量 李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)

植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化 李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)

硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响 唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)

外生菌根真菌对 Al³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应 张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)

长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究 黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳纬莹, 苏建强 (3869)

外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究 左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)

污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究 郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)

热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响 李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔骁勇, 马栋 (3888)

O₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响 杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)

施氮强度对不同土壤有机碳水平按树林温室气体通量的影响 李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)

¹³C₂O 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响 陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)

表面活性剂 *Burkholderia xenovorans* LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解 陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)

耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能 信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)

微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定 吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)

电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析 王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)

铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型 王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)

天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价 马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)

水生生物基准推导中物种选择方法研究 张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)

生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究 李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)

金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能 牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)

CuO(-CeO₂)/Al₂O₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究 查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)

生物毒性检测在水质安全评价中的应用 徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)

某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析 周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)

北京市再生水利用生态环境效益评估 范育鹏, 陈卫平 (4003)

我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建 王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)

环境损害评估: 构建中国制度框架 张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)

《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)

应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕土壤中的氯种态及含量

李晶^{1,2}, 郎春燕¹, 马玲玲^{2*}, 徐殿斗², 郑雷³, 路雨楠², 崔丽瑞², 张晓萌²

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059; 2. 中国科学院高能物理研究所核辐射与核能技术重点实验室, 北京 100049; 3. 中国科学院高能物理研究所正负电子对撞机国家重点实验室, 北京 100049)

摘要: 建立了应用 X 射线吸收近边结构谱 (XANES) 测定土壤中氯种态及含量的方法并应用该方法对东北地区 3 种典型农耕土壤 (黑土、沼泽土和暗棕壤) 进行了分析. 本研究以氯化钠、3-氯丙酸以及氯酚红这 3 种模型化合物谱图作为标准谱图, 采用最小二乘法拟合进行定性分析, 用一系列不同浓度氯化钠标准谱在 2854.80 eV 的绝对荧光强度和氯元素浓度线性关系做定量总氯浓度. 方法检出限为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相对标准偏差为 0% ~ 5% ($n=5$), 回收率为 77% ~ 133%. 结果表明, 研究区土壤总氯含量均值为 $19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中有机氯平均相对含量高达 61%, 是无机氯浓度的 1 ~ 2 倍. 不同类型土壤中总氯、无机氯和有机氯含量趋势皆为: 沼泽土 > 暗棕壤 > 黑土. 结果表明, XANES 法可以无损、全面地测定真实土壤样品中的氯种态及含量, 将为进一步研究氯素的地球化学循环提供一定的基础数据.

关键词: 土壤; 氯; 种态; 含量; X 射线吸收近边结构

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3836-06 DOI: 10.13227/j.hjcx.2014.10.028

Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure

LI Jing^{1,2}, LANG Chun-yan¹, MA Ling-ling², XU Dian-dou², ZHENG Lei³, LU Yu-nan², CUI Li-rui², ZHANG Xiao-meng²

(1. College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Electron Positron Collider, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A procedure has been proposed to determine chlorine speciation and concentration in soil with X-ray absorption near edge structure (XANES), and this method was applied to study the cultivated soil (bog, dark brown and black cultivated soil) in the Northeastern China. Qualitative analysis was carried out by least-squares fitting of sample spectra with standard spectra of three model compounds (NaCl, 3-chloropropionic acid, chlorophenol red). Linear correlation between the absolute fluorescence intensity of a series of NaCl standards and the Cl concentration was used as quantification standard for measuring the total Cl concentration in samples. The detection limits, relative standard deviation (RSD), recoveries were $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 0% - 5% and 77% - 133%, respectively. The average concentration of total Cl was $19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The average relative content was as high as 61% of organochlorine with the concentration of 1-2 times as high as the concentration of inorganic chloride. The distribution trend of the total Cl, inorganic chloride and organic chlorine in different types of soil was: bog arable soil > dark brown soil > black soil. In conclusion, XANES is a reliable method to nondestructively characterize the speciation and concentration of chlorine in soil, which would provide some basic data for the future study of the chlorine's biogeochemical transformations.

Key words: soil; chlorine; speciation; concentration; X-ray absorption near edge structure (XANES)

氯是一种在自然界中广泛存在的元素, 以无机氯和有机氯两种种态参与复杂的生物地球化学循环过程^[1]. 1954 年, 氯被确定为植物必需的微量营养元素, 对植物的生长具有重要作用, 例如可参与植物的光合作用^[2]、对植物体内其它养分离子的吸收利用产生影响等^[3]. 主要从土壤中以离子的形式被植物吸收, 因此土壤中氯离子含量过高或过低时可造成植物发生氯毒或缺氯症状, 对作物的生长发育、

产量品质产生很大的影响. 另外, 有机氯化合物被广泛应用于医药、农业、化工等行业, 可通过工业三废排放、农药使用等多种途径进入环境. 绝大多数有机氯化合物均具有环境持久性、生物累积性,

收稿日期: 2014-03-02; 修订日期: 2014-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11375212, 11275216); 中国地质调查专项 (12120113002400)

作者简介: 李晶 (1988 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: jingjing19880414@126.com

* 通讯联系人, E-mail: malingling@ihep.ac.cn

高毒性等特性. 首批被《斯德哥尔摩公约》列入全球控制的 12 种持久性有机污染物皆为氯代有机化合物,其中 8 种为有机氯农药,都具有突出的“三致”(致癌、致畸、致突变)作用. 土壤是持久性有机污染物的主要储库. 土壤中的有机氯化物可以通过植物-土壤系统,经由食物链而富集在人体中,对人体造成危害. 因此,测定耕地土壤中氯元素的种态及含量对于作物的生长发育、生态环境以及人体健康具有重要意义.

目前对土壤样品中氯元素种态及含量的测定方法主要有:① AgNO_3 滴定法、IC 法来测定氯离子含量;②色谱质谱联用等技术来测定一种或多种特定有机氯化物的含量. 这些传统的分析方法需要对样品进行化学提取和分离纯化,会造成目标元素的损失甚至使元素形态发生改变,且不能够同时鉴别多种氯元素的种态及含量,相关研究表明在环境及生物样品中可测定的已知结构的有机氯低于可萃取有机氯总含量的 50%^[4]. 因此,传统的分析手段所得到的数据已不能真实、全面地反映土壤样品中氯元素种态及含量的分布情况. 近年发现,X 射线吸收近边结构谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)是一种研究环境中痕量元素种态及含量的独特方法^[5-7]. 不同元素有不同的吸收边能量,元素间的干扰一般很小. 该方法在测定时只需要少量样品,且不需要对样品进行分离提纯^[5],对样品做到无损分析^[8],从而保持样品原有特征和元素的自然种态,得到的信息更加真实可靠. XANES 法已经广泛应用于土壤中多种元素形态和价态的研究,如:磷^[6,9]、镉^[9]、砷^[10-12]、硫^[13]、铅^[14]等,主要是利用模型化合物的光谱通过最小二乘法拟合样品光谱来进行定性及半定量分析,只有文献^[5-7]采用 XANES 法对土壤中目标元素进行了定量分析. 研究表明,XANES 光谱对于氯元素的所有形态均具有特异性和灵敏性,可以直接测定复杂的化学混合物中的氯元素^[17,18]. 目前只有文献^[5,7,18]采用该方法研究了森林土壤以及废物燃烧点处表面土壤中氯元素的种态及其分布情况. Leri 等^[5]和 Myneni^[18]研究发现无机氯、脂肪氯以及芳香氯这 3 种物质的 XANES 谱图具有明显差异,这是因为谱图中吸收峰的位置以及形状完全取决于 Cl 的键合状态,其中高度有序的无机氯化物的吸收峰位于能量较高处,峰形较扁平且具有一个宽大的峰宽. 有机氯的吸收峰位于能量较低处,其峰形较尖锐,峰高较高,脂肪氯的峰位略低于芳香氯(0.6 eV). 目

前应用 XANES 法进行耕地土壤中氯素的相关研究国内外还未有报道.

东北地区耕地面积占全国耕地面积的 16.8%,是我国三大商品粮生产基地之一,是我国未来 30 年内最主要的粮食生产后备基地. 其中沼泽土、黑土和暗棕壤为东北地区生产潜力较大的 3 种典型农耕土壤,其土壤质量将影响该地区的粮食产量和经济发展. 因此本研究以东北地区 3 种典型农耕土壤为对象,采用 XANES 法测定其氯元素不同种态的含量及分布情况,以期将来研究本地区的氯素地球化学循环提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

北京同步辐射 4B7A 中能站; AT201 微量天平(瑞士 METTLER 公司); Milli-Q Plus 超纯水系统(美国 Millipore 公司); Alpha 1-2 LD plus 实验室型冻干机(德国 Christ); 普通圆柱型模具(天津科器高新技术公司); 压片机(天津科学器材公司仪器实验厂); TG16-WS 台式高速离心机(湘仪离心机仪器有限公司); 8411 型电动振筛机(浙江省上虞市学琴纱筛厂); TTF-100 型土壤团聚体分析仪(浙江省上虞市分析仪器厂); 直径 20 cm 套筛; 直径 10 cm 套筛.

聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)、3-氯丙酸(3-Chloropropionic acid)、氯酚红(Chlorophenol red)均购自西格玛奥德里奇(上海)公司; 氯化钠(NaCl)为优级纯,购自国药集团化学试剂有限公司. 实验用水均由 Milli-Q Plus 超纯水系统制得(18.2 M Ω ·cm).

1.2 样品采集与制备

在东北地区分别采集黑龙江沼泽土、黑土以及吉林暗棕壤作为供试样品. 采用网格化采样方式,每个采样点随机采集 0~20 cm 表层土壤数个,混合成一个复合样品. 本土用样品盒带回实验室后,沿土壤自然结构小心掰成小土块,拣去作物残根和石砾,平摊在通风透气处自然风干. 采用干筛法和湿筛法相结合将土壤样品分为 >2 000 μm 、2 000~1 000 μm 、1 000~250 μm 、250~53 μm 、53~20 μm 以及 <20 μm 共 6 个团聚体颗粒组. 收集离心沉降过后的各粒径土样并进行冷冻干燥,称重后计算各粒径的分配比例,各级样品均密封于聚乙烯袋中保存.

参照 Leri 等^[5]的方法以 PAA 为分散介质来制

备标准样品. 这是因为晶体基质会在 Cl 的 K 边 XANES 谱处产生衍射峰, 使谱图分析复杂化. 而 PAA 为非晶体并且可以提供与天然有机质非常相似的有机基质, 可用来模拟土壤组分. 此外, 它是一种高度可溶的聚合物, 可以通过其水溶液与标准溶液的混合来获取分布均匀的标准样品. PAA 还具有热稳定性和低挥发性的特点.

分别配制 $3 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氯化钠、3-氯丙酸以及氯酚红标准溶液. 准确称取 300 mg PAA 样

品于 50 mL 聚乙烯离心管中, 加入 3 mL 去离子水进行溶解. 待其充分溶解后, 分别移取 10、30、60、80、100、200、500、1 000 μL 的 $3 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 NaCl 溶液至 PAA 溶液中并混合均匀, 以此来获取一系列的 NaCl 标准溶液. 此外, 将 3 种标准溶液按照不同比例(见表 1)加至 PAA 溶液中得到一系列混合参考样品, 均匀混合后, 将其和 NaCl 标准溶液进行冷冻干燥. 将去离子水溶解后的 300 mg PAA 样品冷冻干燥后作为标准空白样品.

表 1 混合标准样品中氯元素种态及含量

Table 1 Chlorine speciation and concentration in mixed standard samples

样品	总 Cl 含量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	无机氯		脂肪氯		芳香氯	
		百分比/%	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	百分比/%	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	百分比/%	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	30	33.3	10	33.3	10	33.3	10
2	160	37.5	60	25.0	40	37.5	60
3	300	33.3	100	33.3	100	33.3	100
4	800	37.5	300	25.0	200	37.5	300

使用玛瑙研钵将冷冻干燥好的标准样品与土壤样品研磨至粉末状. 按照土壤中粒径的分配比例配制全土. 分别称取 85 mg 标准样品、160 mg 土壤样品, 使用直径为 10 mm 的模具在压片机上以 5 MPa 的压力压制 7 min, 得到片状样品. 将样品密封于聚乙烯袋中保存, 待测.

1.3 XANES 谱测定

实验于 2013 年 10 月在北京同步辐射装置(BSRF)的 4B7B 中能站进行. 储存环电子能量为 2.5 GeV, 流强为 150 ~ 250 mA, 能量范围为 1 750 ~ 6 000 eV, 能量分辨率优于 5000@3206 eV, 光通量约 $5 \times 10^{10} \text{ photo} \cdot \text{s}^{-1}$, 光斑尺寸: 3 mm (H) \times 2 mm (V). 采用 Si (111) 平面双晶单色器选择 X 光子能量. 使用双面碳导电胶带将样品固定于样品架上, 与入射光呈 45° 角. 由于氯在土壤中的含量比较低, 所以采用更适合于低含量的荧光探测法来进行测定. 在同步光 2 800 ~ 2 870 eV 能量范围内, 待测样品所产生的荧光使用 SDD 荧光检测器记录数据. 吸收边附近光能量的步长为 0.3 eV, 边前边后为 0.6 ~ 1 eV.

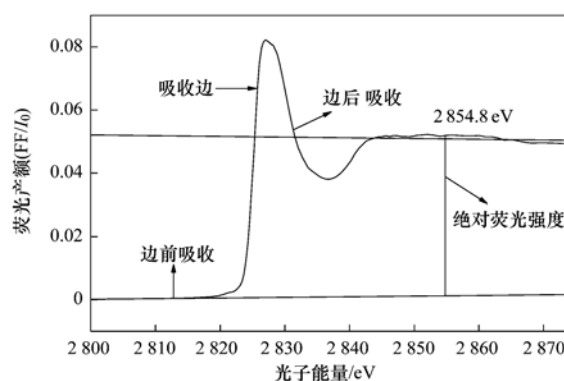
所采集的谱图使用 Athena 软件和 Origin 8.0 通过背景扣除、归一化及最小二乘法拟合来进行处理和解析.

2 结果与讨论

2.1 Cl 的定量和定性

Leri 等^[5] 和 Kruse 等^[6] 的研究发现, 样品中目标元素的总含量与该元素的绝对荧光强度之间具有

很好的线性关系, 线性相关系数分别为 0.996 和 0.920. 因此笔者在进行定量分析时, 首先测定未归一化处理的 NaCl 标准样品中 Cl 元素的 K 边 XANES 谱图的绝对荧光强度(图 1), 绝对荧光强度值由边前和边后区域在 2 854.80 eV 处的距离来进行估算. 在该能量处, 吸收边的振荡减弱, 谱线趋于平滑, 荧光强度达到平衡, 吸收强度与元素种态无关, 与元素含量呈正比^[5,6]. 图 2 表明 NaCl 标准中氯元素的含量和其绝对荧光强度之间具有很好的线性关系, 线性相关系数 $R^2 = 0.999$, 线性回归方程为 $y = 5.15 \times 10^{-5}x + 1.78 \times 10^{-4}$.



氯元素含量为 $10\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

图 1 基于 PAA 基质的 NaCl 标准中氯的未归一化的 1s XANES 谱

Fig. 1 Unnormalized Cl 1s XANES spectrum of NaCl standard in PAA matrix

利用若干已知种态的模型化合物的标准谱, 通过最小二乘法拟合样品光谱后, 可以获得待测样品

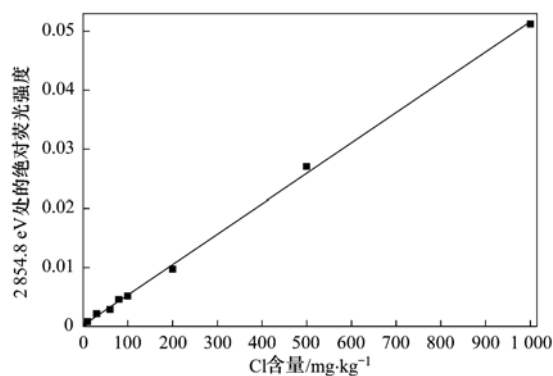


图2 基于 PAA 基质的不同含量 NaCl 标准中氯元素的含量和绝对荧光强度之间的线性曲线

Fig. 2 Linear correlation between Cl concentration in PAA-based NaCl standards and the absolute Cl fluorescence intensity over different concentration ranges

中目标元素的化学种态和相对含量. 无机氯、脂肪氯以及芳香氯三者之间的光谱特征具有明显差异^[5,7,17~19]. 鉴于氯化钠、3-氯丙酸、氯酚红良好的溶解性、稳定性及其谱图较高的代表性^[5,19] (图3), 本研究以其分别代表无机氯、脂肪氯和芳香氯这3种氯元素的化学种态. 按照1.2节所示方法, 分别配制氯元素含量为 $10\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的3种标准样品, 所得谱图经归一化处理作为模型化合物的标准谱.

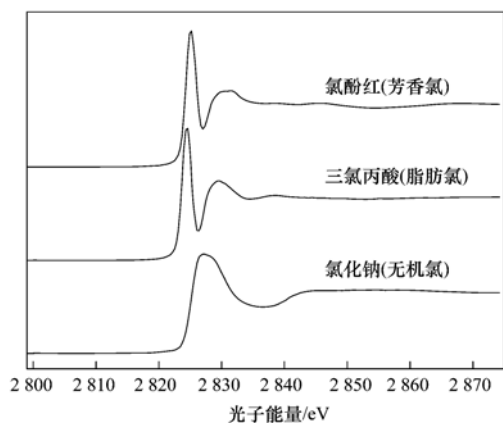


图3 无机氯和有机氯模型化合物中氯元素归一化的1s XANES谱图

Fig. 3 Normalized Cl 1s XANES spectra of organic and inorganic Cl model compounds

2.2 检出限、准确度与精密度

在选定的测量条件下连续测定11次标准空白样品, 由绝对荧光强度计算其相对标准偏差, 得 $S_b = 3 \times 10^{-5}$, 根据IUPAC定义 $c_L = ks_b/m$ 求得总氯含量的检出限为 $2\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 该值略低于Leri等^[5]检出限为 $5 \sim 10\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的研究结果.

将配制的4种不同含量的混合参考样品分别测定5次. 测定后, 先利用样品未归一化处理的谱图在 $2\ 854.8\ \text{eV}$ 处的绝对荧光强度估算出总氯含量, 再将样品归一化处理后的谱图与模型化合物的标准谱通过最小二乘法进行拟合, 得到不同种态的相对含量. 最后通过总氯含量和不同种态的相对含量得到每一种氯种态的含量. 测定结果如图4所示.

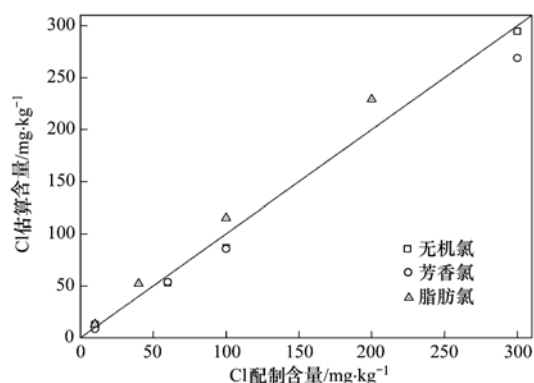


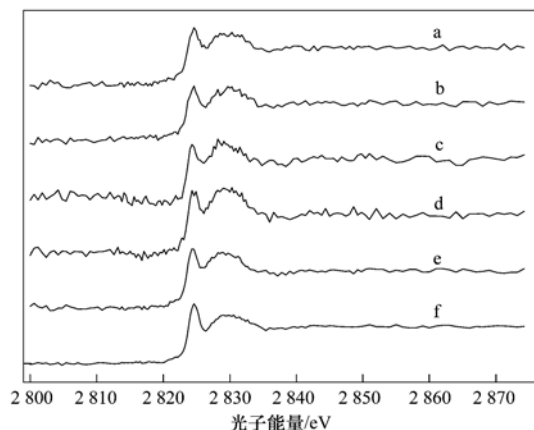
图4 用标准样品的光谱通过最小二乘法拟合混合样品光谱来估算氯元素的含量

Fig. 4 Estimated Cl concentrations from least-squares fits of mixed-standard spectra with pure standard spectra

计算得知, 4种混合标准样品总氯及不同种态氯含量测定结果的相对标准偏差(RSD)范围为 $0\% \sim 5\%$ ($n=5$), 回收率范围为 $77\% \sim 133\%$. 由此可知该方法具有较好的精密度、准确度以及非常低的检测限, 可以用来直接测定土壤样品中目标元素的种态和含量.

2.3 实际样品分析

在选定的测量条件下, 测定东北地区3种典型农耕土壤全土样品, 样品所得谱图见图5, 谱图解析结果如表2所示.



a. 暗棕壤; b. 暗棕壤; c. 黑土; d. 黑土; e. 沼泽土; f. 沼泽土

图5 土壤样品中氯元素归一化的1s XANES谱图

Fig. 5 Normalized Cl 1s XANES spectra of soil samples

由表 2 可以看出,同种土壤类型总氯含量处于同一水平,这是因为同种类型土壤的成土条件和土壤特性基本相同. 东北地区土壤中总氯含量均值为 $19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 低于我国耕地土壤氯素均值 $24.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [20]. 但本研究中总氯含量变幅 $12 \sim 24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 符合我国耕层土壤中氯素变幅(痕迹 $\sim 579.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [20]. 黑龙江地区总氯含量均值为 $18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变幅为 $12 \sim 24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 此结果与文献 [20] 测定的黑龙江地区土壤含氯量均值为 $16.75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变幅 $8.24 \sim 24.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 基本相同. 但吉林地区总氯含量均值为 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变幅为 $18 \sim 22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高于文献 [20] 报道吉林地区土壤含氯量均值 $9.22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变幅 $7.45 \sim 11.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的测量结果.

如表 2 所示:总氯、无机氯、有机氯含量的分布趋势皆为:沼泽土 > 暗棕壤 > 黑土. 其中有机氯为土壤中氯元素的主要种态, 平均相对含量高达 61%, 其含量为无机氯含量的 1 ~ 2 倍. Johansson

等 [21] 和 Öberg 等 [22] 在研究表层土壤中氯元素所得有机氯含量为无机氯含量的 2 倍和 3 ~ 10 倍的研究结果与本研究类似.

Redon 等 [23] 在研究森林土壤中氯元素时也发现了同样的规律, 并且还发现土壤中有机氯含量取决于土壤中有机质含量, 有机质含量越高, 有机氯含量也越高 [1, 24, 25]. 这是因为绝大多数有机氯化物具有较低的水溶解性和高的正辛烷-水分配系数, 所以其主要被分配在土壤有机质中. 由于本研究采集的土壤为东北地区 0 ~ 20 cm 的表层土, 其有机质含量较高, 因此有机氯为其主要组分. 董桂军 [26] 在研究不同类型耕地土壤肥力情况时发现沼泽土、暗棕壤、黑土这 3 种土壤类型中有机质含量分别为 5.9%、5.5%、5.2%, 龚仓等 [27] 研究也发现了相同的分布规律, 而相关研究还证明无机氯含量与有机氯含量呈正相关关系 ($r = 0.49$, $P < 0.001$) [24]. 因此造成总氯、无机氯、有机氯含量的分布趋势为: 沼泽土 > 暗棕壤 > 黑土.

表 2 东北耕地土壤中氯元素种态及含量

Table 2 Chlorine speciation and concentration in cultivated soil in Northeastern China

样品	总 Cl 含量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	无机氯		脂肪氯		芳香氯	
		百分比/%	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	百分比/%	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	百分比/%	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
a. 暗棕壤	22	36	8	55	12	9	2
b. 暗棕壤	18	37	7	60	11	3	1
c. 黑土	14	40	6	56	8	4	1
d. 黑土	12	46	6	54	6	0	0
e. 沼泽土	23	46	11	54	12	0	0
f. 沼泽土	24	30	7	55	13	15	4

据 Fixeg [28] 的研究, 土壤中 Cl^- 含量在 $5 \sim 10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 属中等含量, 使用含氯肥料后小麦增产 31%. 而所测定东北地区土壤中无机氯含量变化范围为 $6 \sim 11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 因此可以对该地区适当地使用含氯肥料(如 NH_4Cl 、 KCl), 为作物生长补充氯素, 以便提高作物产量. 由表 1 可知, 东北地区脂肪氯为有机氯的主要组分, 其含量范围为 $6 \sim 13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而芳香氯的范围为 $0 \sim 4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 耕地土壤中有机氯的绝大多数来源为有机氯农药的使用, 脂肪氯含量较高说明该地区使用以环戊二烯为原料所生产的有机氯农药较多, 如氯丹、七氯、硫丹、艾氏剂、狄氏剂等. 该地区土壤中有机氯含量高于环保部土壤环境质量评价中对于有机氯含量要求的标准值, 说明污染情况比较严重, 需对其进行必要的污染治理.

3 结论

(1) 建立了耕地土壤中氯元素种态及含量的测定方法, 该方法具有较高的准确度、精密度以及低检出限, 并且无需对样品进行预处理, 避免了预处理过程对目标元素种态及含量所造成的影响.

(2) 3 种典型农耕土壤中同种类型土壤的总氯含量处于同一水平, 有机氯为氯元素中的主要组分. 无机氯含量较低, 可适当进行补充.

(3) 总氯、无机氯、有机氯含量的分布趋势皆为: 沼泽土 > 暗棕壤 > 黑土.

(4) 本研究为进一步研究本区域的氯素地球化学循环提供了基础数据.

致谢: 感谢中国地质科学院地球物理与地球化学勘查研究所在样采集过程中提供的大力帮助.

参考文献:

- [1] Öberg G. Chloride and organic chlorine in soil [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 1998, **26**(3): 137-144.
- [2] Winterton N. Chlorine: the only green element-towards wider acceptance of its role in natural cycles [J]. *Green Chemistry*, 2000, **2**(5): 173-225.
- [3] 钟杭, 马国瑞. 氯对马铃薯生理效应的影响 [J]. *浙江农业学报*, 1993, **5**(2): 83-88.
- [4] Kannan K, Kawano M, Kashima Y, *et al.* Extractable organohalogen (EOX) in sediment and biota collected at an estuarine marsh near a former chloralkali facility [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(7): 1004-1008.
- [5] Leri A C, Hay M B, Lanzirotti A, *et al.* Quantitative determination of absolute organohalogen concentrations in environmental samples by X-ray absorption spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, **78**(16): 5711-5718.
- [6] Kruse J, Leinweber P. Phosphorus in sequentially extracted fen peat soils: A K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy study [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, **171**(4): 613-620.
- [7] Fujimori T, Takigami H, Takaoka M. Organochlorines in surface soil at electronic-waste wire burning sites and metal contribution evaluated using quantitative X-ray speciation [A]. In: *Journal of Physics: Conference Series* [C]. 2013. 1-4.
- [8] Figueiredo M O, Silva T P, Veiga J P. A XANES study of cobalt speciation state in blue-and-white glazes from 16th to 17th century Chinese porcelains [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2012, **185**(3-4): 97-102.
- [9] Siebers N, Kruse J, Leinweber P. Speciation of Phosphorus and Cadmium in a Contaminated Soil Amended with Bone Char: Sequential Fractionations and XANES Spectroscopy [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, **224**(5): 1-13.
- [10] Manning B. Arsenic speciation in As(III)-and As(V)-treated soil using XANES spectroscopy [J]. *Microchimica Acta*, 2005, **151**(3-4): 181-188.
- [11] 李士杏, 骆永明, 章海波, 等. 红壤不同粒级组分中砷的形态——基于连续分级提取和 XANES 研究 [J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(12): 2733-2739.
- [12] Landrot G, Tappero R, Webb S M, *et al.* Arsenic and chromium speciation in an urban contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2012, **88**(10): 1196-1201.
- [13] Szulcowski M D, Helmke P A, Bleam W F. Comparison of XANES analyses and extractions to determine chromium speciation in contaminated soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(10): 2954-2959.
- [14] Malherbe J, Isaure M P, Séby F, *et al.* Evaluation of hexavalent chromium extraction method EPA Method 3060A for soils using XANES spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(24): 10492-10500.
- [15] Zhao F J, Lehmann J, Solomon D, *et al.* Sulphur speciation and turnover in soils: evidence from sulphur K-edge XANES spectroscopy and isotope dilution studies [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, **38**(5): 1000-1007.
- [16] Comaschi T, Meneghini C, Businelli D, *et al.* XAS study of lead speciation in a central Italy calcareous soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, **18**(4): 669-676.
- [17] Myneni S C B. Soft X-ray spectroscopy and spectromicroscopy studies of organic molecules in the environment [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, **49**(1): 485-579.
- [18] Myneni S C B. Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material [J]. *Science*, 2002, **295**(5557): 1039-1041.
- [19] 张博, 郎春燕, 马玲玲, 等. 应用同步辐射 X 近边吸收谱法研究大气超细颗粒物中氯形态 [J]. *分析化学*, 2013, **41**(4): 580-584.
- [20] 含氯化肥施用及机理研究“湖北协作组”. 氯的含量、分布及不同含氯灌溉水对作物的影响 [J]. *土壤肥料*, 1990, (5): 3-7.
- [21] Johansson E, Ebenå G, Sandén P, *et al.* Organic and inorganic chlorine in Swedish spruce forest soil: influence of nitrogen [J]. *Geoderma*, 2001, **101**(3-4): 1-13.
- [22] Öberg G, Sandén P. Retention of chloride in soil and cycling of organic matter-bound chlorine [J]. *Hydrological Processes*, 2005, **19**(11): 2123-2136.
- [23] Redon P O, Abdelouas A, Bastviken D, *et al.* Chloride and organic chlorine in forest soils: storage, residence times, and influence of ecological conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(17): 7202-7208.
- [24] Johansson E, Sandén P, Öberg G. Spatial patterns of organic chlorine and chloride in Swedish forest soil [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(2): 391-397.
- [25] Öberg G M. The biogeochemistry of chlorine in soil [A]. In: *Natural Production of Organohalogen Compounds* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2003. 43-62.
- [26] 董桂军. 黑龙江垦区耕地土壤肥力变化情况 [J]. *现代化农业*, 2005, (9): 10-12.
- [27] 龚仓, 马玲玲, 成杭新, 等. 典型农耕区黑土和沼泽土团聚体颗粒中重金属的分布特征解析 [J]. *生态环境学报*, 2012, **21**(9): 1635-1639.
- [28] Fixen P E. 麦类施氯的增产作用——最近研究获得的新结论 [J]. *麦类作物学报*, 1988, (6): 44-46.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propranolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytic Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrozoobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LU Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 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