

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第9期

Vol.36 No.9

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲 PM _{2.5} 质量浓度遥感估算与时空分布特征	徐建辉, 江洪 (3119)
宁波市 PM _{2.5} 中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算	杜博涵, 黄晓峰, 何凌燕, 胡敏, 王川, 任宇超, 应红梅, 周军, 汪伟峰, 许丹丹 (3128)
青岛大气中酸碱气体及 PM _{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系	周佳佳, 石金辉, 李丽平, 姚小红, 高会旺 (3135)
北京雾霾天大气颗粒物中微生物气溶胶的浓度及粒谱特征	胡凌飞, 张柯, 王洪宝, 李娜, 王洁, 杨文慧, 殷喆, 焦周光, 温占波, 李劲松 (3144)
2015 年春节北京市空气质量分析	程念亮, 陈添, 张大伟, 李云婷, 孙峰, 魏强, 刘嘉林, 刘保献, 孙瑞雯 (3150)
上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系	王红丽 (3159)
生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究	陈东之, 缪孝平, 欧阳杜娟, 叶杰旭, 陈建孟 (3168)
一种基于 GOCI 数据的叶绿素 a 浓度三波段估算模型	郭宇龙, 李云梅, 李渊, 吕恒, 刘阁, 王旭东, 张思敏 (3175)
巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素	叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 闫德智, 张玫琪, 周阳 (3186)
河北洺河溶解性有机物光谱学特性	虞敏达, 张慧, 何小松, 檀文炳, 张媛, 马丽娜, 席北斗, 党秋玲, 高如泰 (3194)
东山岛地下水“三氮”空间分布特征	吴海燕, 傅世锋, 蔡晓琼, 汤坤贤, 曹超, 陈庆辉, 梁修雨 (3203)
重庆典型岩溶区地下河中溶解态正构烷烃、脂肪酸来源、迁移及转化	梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 师阳, 江泽利, 张媚, 谢正兰, 廖昱 (3212)
硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响	黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 张连凯, 苏春田 (3220)
阆中市思依镇水化学特征及其成因分析	张艳, 吴勇, 杨军, 孙厚云 (3230)
东南沿海河流-水库系统藻类生长营养盐限制季节变动	陈聪聪, 饶拉, 黄金良, 白敏冬 (3238)
水体氮磷营养盐水平与氯霉素浓度复合水体对苦草的生理生化影响	胡珍珍, 崔益斌, 李梅, 余静 (3248)
溶藻活性物质对棕囊藻溶藻及其脂肪酸影响的模拟	杨秋婵, 赵玲, 尹平河, 谭烁, 舒万姣, 侯少玲 (3255)
坡岸截留强化处理设施在不同运行条件下对农业面源污染物去除效果	李怀正, 陈珂莉, 危忠, 王卫刚 (3262)
典型材料屋面积尘重金属形态分布与风险评估	李敦柱, 管运涛, 刘安, 李思远 (3269)
南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比	张民盛, 徐斌, 张天阳, 程拓, 夏圣骥, 楚文海 (3278)
臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响	刘海龙, 郭雪峰, 王敏慧, 焦茹媛, 石健 (3285)
含溴水臭氧化过程阴离子对溴酸盐生成的影响	吴悦, 吴纯德, 刘吕刚, 袁博杰 (3292)
厌氧环境雌黄溶解产物形态的 XAS 研究	王莹, 许丽英, 王少锋, 肖翻, 贾永峰 (3298)
印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究	申洋洋, 刘锐, 徐灿灿, 舒小铭, 许江军, 兰亚琼, 陈吕军 (3304)
螺旋霉素制药废水处理过程中耐药菌和抗性基因的转归特征	覃彩霞, 佟娟, 申佩弘, 魏源送 (3311)
两种膜生物反应器处理养猪沼液的比较研究	税勇, 川岸朋树, 宋小燕, 刘锐, 陈吕军 (3319)
农村污水膜生物反应器系统中微生物群落解析	孔晓, 崔丙健, 金德才, 吴尚华, 杨波, 邓晔, 庄国强, 庄绪亮 (3329)
四区一体反应器冬季启动脱氮特性及硝化菌群结构分析	张岩, 孙凤侠, 谢杭冀, 陈敬, 睦稀, 甘志明, 王修平, 史扬 (3339)
从亚硝酸还原厌氧氨氧化转变为硫酸盐型厌氧氨氧化	刘正川, 袁林江, 周国标, 李晶 (3345)
提高有机负荷对好氧颗粒污泥形成与稳定过程的影响	刘小鹏, 王建芳, 钱飞跃, 王琰, 陈重军, 沈耀良 (3352)
常规施肥条件下农田不同途径氮素损失的原位研究: 以长江中下游地区夏玉米季为例	桑蒙蒙, 范会, 姜珊珊, 蒋静艳 (3358)
水氮组合模式对双季稻甲烷和氧化亚氮排放的影响	傅志强, 龙攀, 刘依依, 钟娟, 龙文飞 (3365)
厌氧条件下砂壤水稻土 N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和 CH ₄ 排放特征	曹娜, 王睿, 廖婷婷, 陈诺, 郑循华, 姚志生, 张海, Klaus Butterbach-Bahl (3373)
黄土丘陵区不同有机碳背景下侵蚀坡面土壤呼吸特征	陈盖, 许明祥, 张亚峰, 王超华, 樊会敏, 王闪闪 (3383)
生物炭添加对半干旱地区土壤温室气体排放的影响	郭艳亮, 王丹丹, 郑纪勇, 赵世伟, 张兴昌 (3393)
宁南山区林地土壤原位矿化过程中碳氮转化耦合特征	倪银霞, 黄懿梅, 牛丹, 赵彤, 闫浩, 蒋跃利 (3401)
石漠化山地植被恢复过程土壤团聚体氮分布及与氮素矿化关系研究	胡宁, 马志敏, 蓝家程, 伍宇春, 陈高起, 傅瓦利, 文志林, 王文净 (3411)
江汉平原农田土壤有机碳分布与变化特点: 以潜江市为例	王玉竹, 肖和艾, 周萍, 童成立, 葛体达, 曾冠军, 吴金水 (3422)
缙云山不同土地利用方式下土壤团聚体中活性有机碳分布特征	李睿, 江长胜, 郝庆菊 (3429)
西北典型工矿型城市街道尘埃重金属污染的环境磁学响应	聂燕, 王新, 王博, 许淑婧, 高福元, 余晔, 夏敦胜, 夏听鸣 (3438)
电镀厂周边环境重金属分布特征及人体健康暴露风险评价	郭鹏然, 雷永乾, 周巧丽, 王畅, 潘佳钊 (3447)
典型电力电容器污染土壤中多氯联苯水平及特性	刘洁, 李晓东, 赵中华, 祁志福, 陈彤, 严建华 (3457)
紫色土对硫丹的吸附与解吸特征	赵炎, 郑国灿, 朱恒, 张进忠, 朱秀英, 胡淑春, 吴娅林 (3464)
紫茉莉对石油污染盐碱土壤微生物群落与石油烃降解的影响	焦海华, 崔丙健, 吴尚华, 白志辉, 黄占斌 (3471)
4 株外生菌根真菌对 Al ³⁺ 吸收与吸附的研究	王明霞, 袁玲, 黄建国, 周志峰 (3479)
长春市郊区蔬菜有机磷农药残留与健康风险评价	于锐, 刘景双, 王其存, 刘强, 王洋 (3486)
北京市北神树生活垃圾填埋场产甲烷菌的群落结构和演替规律	宋立娜, 王磊, 夏孟婧, 苏月, 李振山 (3493)
城市分散式粪便颗粒化有机肥用作叶菜肥的肥力及环境影响	吕文洲, 乔宇祥, 余宁, 史荣华, 王光明 (3501)
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 催化剂与活性炭混合降解气相二噁英	任咏, 纪莎莎, 俞明峰, 李晓东, 严建华 (3508)
基于出行服务的纯电动公交车节能减排效益分析	林晓丹, 田良, 吕彬, 杨建新 (3515)
我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨	江梅, 邹兰, 李晓倩, 车飞, 赵国华, 李刚, 张国宁 (3522)
异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响	司友斌, 王娟 (3533)
《环境科学》征订启事 (3297) 《环境科学》征稿简则 (3303) 信息 (3127, 3202, 3277, 3318)	

厌氧环境雌黄溶解产物形态的 XAS 研究

王莹, 许丽英, 王少锋, 肖翻, 贾永锋*

(中国科学院沈阳应用生态研究所污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110016)

摘要: 雌黄是砷的环境地球化学过程中的重要的次生矿物。雌黄的溶解性研究对于研究砷在水环境中的形态转化和环境归趋具有重要意义。环境中 pH 和硫化程度对于雌黄中的砷的形态变化及其稳定性有重要影响。通过室内模拟实验, 结合同步辐射 X 射线近边吸收光谱(XANES)和扩展 X 射线吸收光谱(EXAFS)表征手段研究了近中性厌氧条件下, 有硫和无硫体系中雌黄溶解产物中稳定存在的砷形态。结果表明, 在 pH 中性条件下, 雌黄在两种体系中均形成硫代砷和亚砷酸盐的混合物, 有硫体系中硫代砷是以全硫代为主, 而无硫体系中硫代亚砷酸盐是部分硫代为主。线性拟合分析确定在有硫体系中硫代亚砷酸盐形态占总砷形态的 88.2%, 亚砷酸盐形态占总砷形态的 11.8%, 而在无硫体系中, 硫代三价砷形态占总砷形态的 43.7%, 亚砷酸盐形态占总砷形态的 56.3%。可见亚砷酸盐的形成与砷硫比有关, 提高砷硫比可以提高亚砷酸盐中硫取代的比例以及全硫代亚砷酸盐的形成。

关键词: 雌黄; 砷; X 射线吸收光谱(XAS); 厌氧溶解; 产物

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)09-3298-06 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.09.023

XAS Analysis upon Dissolved Species of Orpiment in Anoxic Environment

WANG Ying, XU Li-ying, WANG Shao-feng, XIAO Fan, JIA Yong-feng*

(Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The orpiment [$\text{As}_2\text{S}_3(\text{s})$] is an important secondary mineral in the geochemical process of arsenic in the environment. The study upon orpiment dissolution is important to investigate the migration and transformation of arsenic in the environment. The environmental pH and sulfur content have vital influence on species changing and stability of arsenic species in orpiment. Here we analyzed the stable arsenic species of anoxic orpiment dissolution in sulfidic and the absence of sulfide solutions at neutral condition with simulation test via X-ray absorption near edge spectroscopy(XANES) and extended X-ray absorption fine structure(EXAFS). The results showed that orpiment dissolution contained a mixture of arsenite and thioarsenite species at neutral condition, and arsenic species in sulfidic solutions is mainly thioarsenic, while arsenic species in the absence of sulfide solutions is oxythioarsenic. The results of Linear Combination of Fits showed that arsenic species were arsenite (88.2%) and thioarsenite (11.8%) in sulfidic solutions, and there were arsenite (56.3%) and thioarsenite (43.7%) in the absence of sulfide solutions. Our results confirmed that the formation of arsenite was related to the total sulfur to total arsenic ratios, and the form of thioarsenite species could be enriched by increasing of the total sulfur to total arsenic ratio.

Key words: orpiment; arsenic; X-ray absorption spectroscopy(XAS); anoxic dissolution; product

砷是一种有毒的非金属元素, 在环境中广泛存在^[1,2]。一般而言, 环境中的砷主要以 As(V) 和 As(III) 为主^[3], 二者因环境条件改变或在环境微生物作用下可以相互转化, 在厌氧环境中砷主要以 As(III) 形态为主^[4,5]。大量研究^[6~10]证实厌氧微生物作用所引起的硫酸盐还原过程强烈影响砷的地球化学行为, 其主要原因是硫酸盐还原产生的 S(II) 离子可以与 As(III) 形成砷的硫化物矿物, 如雌黄、雄黄、毒砂等, 因此砷的环境归趋路径中, 形成硫化砷成为砷形态转化中很重要的一个过程。同时, 在一些砷污染的天然湖泊、地热和温泉等环境中硫化物含量也很高^[11], 一般研究认为砷的硫化物是比较稳定的矿物, 有研究采用添加硫酸盐的方法修复水体砷污染也取得了一定的成效^[12]。但目前也有研究

发现硫化条件下硫化砷不是很稳定的, 过硫化条件下可能发生硫化砷的溶解^[13]。因此针对硫化砷在环境中的形态与稳定性的研究对于地下水砷污染修复具有重要的意义, 特别是理解高硫的环境中, 如热泉环境中砷的转化过程与机制也是重要的补充。

雌黄矿物中砷的形态和稳定性与环境条件相关。在 16~18℃ 条件下雌黄在纯水中的溶解度为 $2.1 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[14]。pH 值是影响雌黄溶解度的重要参数, Webster^[15] 研究了雌黄溶解于水溶液的平衡常数以及形态变化的化学方程式。在 25℃ 和

收稿日期: 2015-01-26; 修订日期: 2015-04-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41073086, 41273133)

作者简介: 王莹(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境区域污染, E-mail: wangying23424@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yongfeng.jia@iae.ac.cn

90℃, pH < 7 的稀溶液中, H_3AsO_3^0 为雌黄溶解后形成砷的主要存在形态, 在这一条件下, 当介质中加入硫离子时, 会与溶解态砷重新形成雌黄, 发生再沉淀现象. 随着 pH 的变化, 雌黄的溶解度发生改变. 当环境由中性变为碱性条件, 雌黄的溶解性逐渐增加, 当溶液从中性 pH 7 到碱性 pH 12, 雌黄溶出砷浓度从 $0.82 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $3.47 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [13]. 雌黄溶解后产物的形态也与环境条件相关, 有研究认为在 pH 2~8 时, 亚砷酸根是雌黄溶解后的水溶液中主要存在的形态, 约占总砷形态的 70%~90% [16]. 这些研究主要关注温度、pH 的影响, 对雌黄溶解度及溶解产物的研究方面也都是基于有氧条件下的研究结果. 雌黄中与砷结合的硫离子是非常容易氧化的元素, 游离硫离子的量直接影响砷的形态 [17]. 因此厌氧条件下雌黄的溶解过程与有氧条件下会有很大区别, 但目前针对雌黄的稳定性方面的研究较多集中在冶金的尾矿中硫化砷的风化溶解方面 [13, 18], 对于厌氧条件下硫化砷的溶解过程及产物组成的研究非常缺乏.

为了考察自然环境条件下雌黄的溶解产物组成及其赋存形态变化, 本研究利用 X 射线吸收光谱法 (XAS) 和数据拟合方法分析雌黄溶解产物在厌氧中性条件下有硫和无硫两种介质中的产物形态, 并借助 EXAFS 分析产物中 $\text{As}^{\text{III}}-\text{S}$ 和 $\text{As}^{\text{III}}-\text{O}$ 的键长和可能的产物组成比例. 研究雌黄在厌氧条件下的形态, 以期为天然水体与沉积环境中砷的形态变化与污染修复的建立提供理论补充, 同时也有助于进一步完善砷的地球化学循环模型.

1 材料与方法

1.1 雌黄矿物和溶液配制

雌黄来源于天然矿物, 经过破碎研磨, 制备成为较均匀的雌黄粉末 ($85\% < 100 \mu\text{m}$), 之后未做任何预处理. 实验所用到的液体溶液都是用厌氧水配制的.

1.2 雌黄的溶解实验

称取 0.02 g 雌黄粉末于厌氧瓶中, 在厌氧箱中进行溶解实验. 无硫条件下的研究利用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液进行; 利用氢氧化钠溶液吸收硫化氢气体获得的纯硫化钠溶液 ($56 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行有硫条件下的研究. 使用一定浓度的氢氧化钠和盐酸调节溶液 pH 值约为 7, 并保持恒定. 原子荧光光谱法 [19, 20] 测定两种样品溶液中的总砷浓度约为 $(16.3 \pm 0.2) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 反应平衡 120 h 后研究不同环境

条件下的形态.

1.3 XAS 法测定溶解样品

在厌氧箱中取溶解 120 h 的液体溶液, 针管过过滤器过滤获得透明溶液, 使用小自封袋封装, 用思高胶带密封隔绝氧气, 密封于厌氧瓶中. 砷的 k 边 EXAFS (拓展 X 射线吸收) 光谱测试, 使用北京同步辐射实验室 1W1B 光束 (XAFS 站) 进行. 实验方法参见文献 [21].

XANES 表征实验中, 选择亚砷酸钠、砷酸钠、雄黄和雌黄作为测试 As 的标准物. 其中雄黄和雌黄均为天然矿物, 亚砷酸钠和砷酸钠为分析纯试剂. 这些标准物经过研磨制备为砷的标准物.

2 结果与分析

2.1 有硫和无硫条件下雌黄溶解溶液中的 As 同步辐射结果

不同标准样品的 XANES 数据对比表明不同形态的砷中砷原子 k 边 X 射线吸收谱的吸收边位置有明显的差异, 而砷的氧化态的变化可以导致砷吸收能量的位置变化, 因此与标准物中砷的吸收边能量位置比较, 可以根据 As 的 XANES 吸收边位置变化和 R 空间变化确定砷的价态和价键的变化. 在以 As_2S_3 代表 $\text{As}^{\text{III}}-\text{S}$ 标准, $\text{As}^{\text{III}}-\text{S}$ 的吸收峰位置是 11 871.8 eV, 以 NaAsO_2 代表 $\text{As}^{\text{III}}-\text{O}$ 的标准, $\text{As}^{\text{III}}-\text{O}$ 键的吸收峰位置是 11 873.6 eV. 本研究结果见图 1, 在有硫体系下平衡溶液中砷的能量峰值与雌黄固体标准物接近, 处于 11 871.9 eV, 说明雌黄溶解产物在 pH 7 条件下可能是以 $\text{As}^{\text{III}}-\text{S}$ 为主的赋存形态. 而在无硫条件下的溶液中测得的砷的吸收峰峰形变宽, 峰值为 11 872.8 eV, 处于 $\text{As}^{\text{III}}-\text{S}$ 和 $\text{As}^{\text{III}}-\text{O}$ 之间, 说明溶液中的硫代砷形态可能为 $\text{As}^{\text{III}}-\text{S}$ 和 $\text{As}^{\text{III}}-\text{O}$ 的混合物, 也就是混合产物中存在砷氧键和砷硫键的共同作用的结果. 由于所有产物的吸收峰的能量位置都与三价砷标准的吸收峰更接近, 因此可以确定实验中没有发生氧化现象, 即没有五价砷的形态存在.

为了更准确地确定溶液中的砷与硫结合产生的形态, 还需要借助其他方法对数据进行分析处理, 结合 R 空间和 k 空间的相关数据对有硫和无硫条件下雌黄溶解溶液中的砷形态进行形态分析, 获得更准确的信息以预测砷形态的化学结构. 本研究使用 XANES 线性组合拟合方法, 对有硫和无硫体系中获得各种砷形态的砷进行数据拟合, 获得结果见表 1. 溶解产物在有硫的中性条件下

主要是硫代三价砷(约 88.2%)形态存在,而亚砷酸钠形态的比例很低,大约为 11.8%。而对应的无硫条件下溶解产物不仅含有硫代三价砷,约为总砷形态的 43.7%,同时溶解产物中也含有较高

比例的游离态亚砷酸钠形态约占 56.3%,样品中没有拟合出硫代五价砷形态。因此,厌氧条件下在 pH 7 溶液中雌黄溶解形成产物的硫代三价砷可能是主要的砷存在形态。

表 1 XANES 线性组合拟合样品中的形态

Table 1 Sample speciation based on XANES Linear Combination of Fits (LCF)

样品	亚砷酸钠/%	硫代三价砷/%	硫代五价砷/%	R-factor
中性有硫条件产物	11.8	88.2	0	0.001 89
中性无硫条件产物	56.3	43.7	0	0.003 24

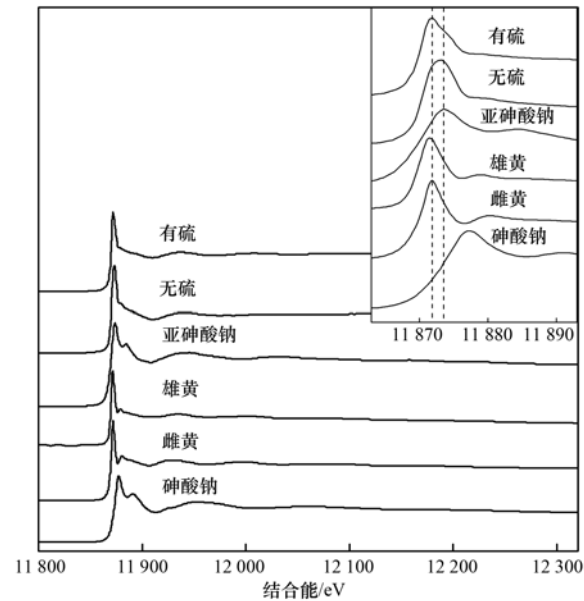


图 1 砷的 XANES 光谱图谱

Fig. 1 Arsenic XANES spectra

2.2 EXAFS 拟合结果分析

雌黄是由 As—S 一种化学键组成的链式结构,当雌黄溶解在有硫和无硫的介质中,可以产生不同的砷硫形态产物。根据不同产物中 As—O 和 As—S 价键长度的差异性,可以作为砷形态鉴定的依据。如亚砷酸根中的三价砷与周围的氧结合形成的空间构型为三角锥形,而砷酸根中的砷是与周围的 4 个氧结合形成的空间构型为四棱锥,因

此两者之间的价键长度就存在不同^[22]。本研究利用同步辐射 EXAFS 检测了有硫和无硫条件下雌黄的溶解产物。

本研究中测定了以硫化钠为介质代表有硫体系,以氢氧化钠溶液作为溶解介质的无硫体系的雌黄产物的扩展 X 射线吸收光谱 (EXAFS),经过 Artemis 软件^[23]进行拟合分析后得出在中性厌氧环境条件下溶解产物中砷氧键和砷硫键的长度,拟合结果见图 2。

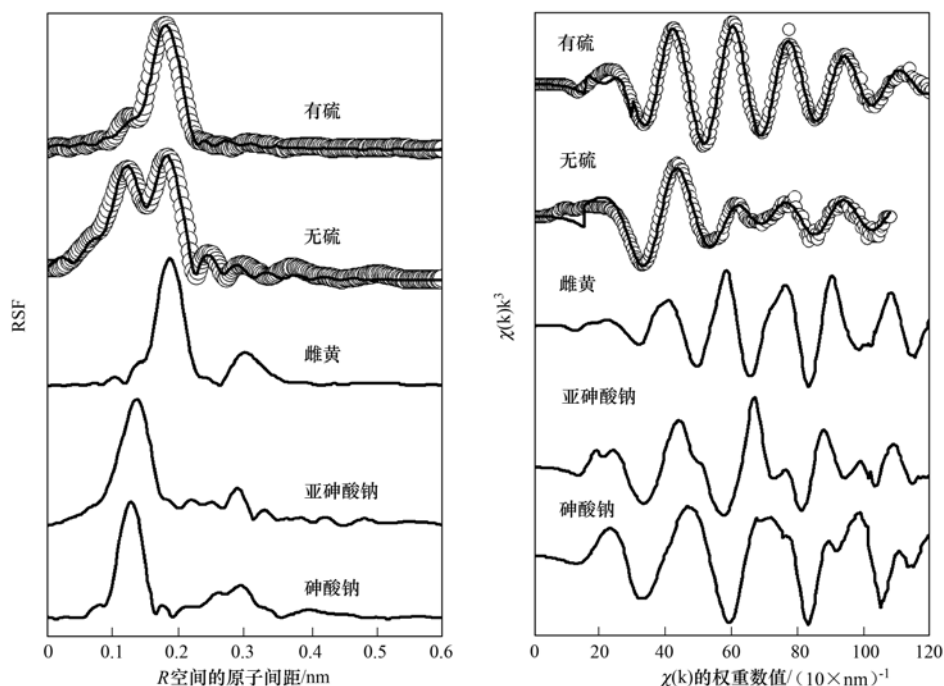
在标准物质雌黄和亚砷酸钠中,As^{III}—O 键的键长一般为 0.178 nm, As^{III}—S 键的键长为 0.224 ~0.234 nm,而五价砷的 As^V—O 和 As^V—S 键的键长分别为 0.170 nm 和 0.213 ~0.218 nm^[24]。本研究中 EXAFS 数据拟合结果表明,有硫条件下溶解产物的 As—S 键和无硫条件下溶解产物 As—S 键都与雌黄矿物标准中的 As^{III}—S 键长接近,分别为 0.223 nm 和 0.222 nm,而无硫条件下溶解产物中 As—O 键的键长接近亚砷酸盐标准物中 As^{III}—O 键长的长度(为 0.178 nm),见表 2。因此有硫条件下溶解产物主要含有 As—S 的峰,可能为全硫代的硫代砷形态,而无硫条件下溶解产物中主要为含有 As—S 和 As—O 的峰,再结合能量峰位置分析,说明溶液中砷的结合形态可能为硫代亚砷酸盐 (As^{III}—S) 和亚砷酸盐 (As^{III}—O) 的混合物,即部分硫代的亚砷酸根。

表 2 实验样品的 EXAFS 拟合结果

Table 2 EXAFS fitting results for experimental samples

样品	价键	CN	R/nm	σ^2/nm^2	$\Delta E/\text{eV}$	χ^2_{red}	R-factor
中性有硫条件产物	As—O	0.23	0.183	0.695×10^{-4}	34.28	377	0.003 77
	As—S	2.77	0.223	1.088×10^{-4}	9.47		
中性无硫条件产物	As—O	1.26	0.178	1.591×10^{-4}	8.76	559	0.001 15
	As—S	1.74	0.222	0.709×10^{-4}	8.76		

1) CN 表示配位数; R 表示原子间距; σ^2 表示德拜·瓦勒因数; ΔE 表示能量偏移因数; χ^2_{red} 表示减少卡方因数



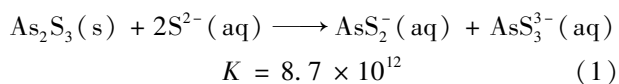
圆圈是 EXAFS 数据, 黑色的线是拟合结果. 雌黄、亚砷酸钠和砷酸钠为标准

图 2 R 空间谱图拟合和 As- k^3 光谱拟合结果

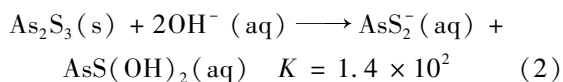
Fig. 2 Arsenic corresponding Fourier transforms (FT) and k^3 -weighted EXAFS functions of samples and references

3 讨论

雌黄是环境中常见的含砷矿物, 其溶解过程受环境的温度、pH 和环境介质离子, 特别是硫离子含量的影响^[13,15]. 本文针对中性 pH 条件下雌黄溶解产物在有硫和无硫两种介质中具体砷的形态进行对比研究, 结合已有报道发现硫砷比不同, 所得产物结构不同. 本研究中, 雌黄硫添加体系中的溶解过程硫代砷的产生过程主要发生如下反应^[25]:



由方程式可见, 有硫条件下雌黄溶解形成的硫代砷形态主要为两种全硫代的三价砷: AsS_2^- 和 AsS_3^{3-} . Webster^[15] 研究雌黄溶解产物也发现在硫化钠体系中可以存在几种硫代砷化合物: AsS_2^- 、 HAS_2S_4^- 、 $\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^-$, 都是属于全硫代的亚砷酸盐. 这与本实验得出的结论相一致. 对于无硫体系而言, 式(2)^[25]中给出雌黄溶解在氢氧化钠中产生的形态为混合硫代的亚砷酸盐, 其形态分别为 AsS_2^- 和 $\text{AsS}(\text{OH})_2$. Webster 的研究中没有发现硫代亚砷酸盐^[15], 只有亚砷酸盐.



同时, 在本研究中发现, 无论是在有硫还是无硫添加条件下, 体系中都会产生少量的亚砷酸钠. Beak 等^[19]的研究中也发现了亚砷酸和硫离子反应可以形成硫代亚砷形态和少量的亚砷酸盐. 可能原因是由 pH 值和溶液中含有的配位体种类对于溶液中砷形态的影响造成的. 即在中性条件下, 由于溶液中与 SH^- 具有竞争性的氢氧根配位体含量较多, 会阻滞硫代反应的发生, 雌黄溶解形成的砷硫阴离子形态中的硫可能会被溶液中的 OH^- 取代, 形成砷氧阴离子, 即亚砷酸根的形式^[26]. 而且产物中亚砷酸盐发生硫代的比例与硫砷比相关. 所以, 相比于有硫条件下雌黄的溶解反应, 无硫条件下的溶解产物中可以形成较高含量的亚砷酸钠, 而且在中性 pH 值下, 也更有利于亚砷酸根的形成. 总之, 雌黄溶解产物中砷形态与反应体系的 pH 有关, 反应过程是否严格避氧也是影响产物的主要因素之一^[13]. 因此, 无论是有硫溶解体系还是无硫溶解, 雌黄溶解产物中砷形态是以硫代三价砷形态和部分的亚砷酸根形态为主.

关于雌黄溶解产物的研究中, 目前提出的硫代砷产生机制^[13]是基于负二价硫离子在溶液中与三价砷形成硫代砷形态的解释. 对于雌黄碱性溶解过程中, 雌黄表面可能会先释放出亚砷酸根和负二价

硫离子,之后两者发生硫代反应,结合形成硫代三价砷形态.而在有氧条件下产生硫代三价砷进而被氧化为硫代五价砷形态.此外,早期的研究也发现游离的砷离子和硫离子结合可以形成硫代砷的形态^[27].对于不同体系中硫代砷产生机制的研究需要继续深入,以获得数据支持.

4 结论

(1)在砷的 XANES 谱图中,pH 中性条件下,雌黄在有硫和无硫条件下的溶解产物中砷形态的吸收能量峰值在雌黄和亚砷酸钠之间,说明形成硫代砷和亚砷酸盐的混合物.

(2)过量的硫离子有利于硫代亚砷酸盐的形成,线性拟合分析确定在有硫体系中硫代亚砷酸盐形态占总砷形态的 88.2%,亚砷酸盐形态占 11.8%,而在无硫体系中,硫代三价砷形态占总砷形态的 43.7%,亚砷酸盐形态占 56.3%.

(3)利用 EXAFS 拟合分析进一步获得两种体系中雌黄溶解形成的砷硫键和砷氧键的信息,在有硫体系中硫代砷是以全硫代为主,而无硫体系中硫代亚砷酸盐是部分硫代为主.

致谢:本研究样品检测得到北京同步辐射实验室的技术支持,以及站上各位老师的帮助,在此表示感谢.

参考文献:

- [1] Matschullat J. Arsenic in the geosphere-a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **249**(1-3): 297-312.
- [2] 陶俊,张仁健,段晋春,等.北京城区 PM_{2.5}中致癌重金属季节变化特征及其来源分析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 411-417.
- [3] 李磊,任景玲,刘素美,等.桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2705-2713.
- [4] Islam F S, Gault A G, Boothman C, *et al.* Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments[J]. *Nature*, 2004, **430**(6995): 68-71.
- [5] 杨会,谢先军,段萌语.不同厌氧环境下土著微生物对沉积物砷释放的影响[J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(6): 44-48.
- [6] Stucker V K, Williams K H, Robbins M J, *et al.* Arsenic geochemistry in a biostimulated aquifer: an aqueous speciation study[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, **32**(6): 1216-1223.
- [7] Stucker V K, Silverman D R, Williams K H, *et al.* Thioarsenic species associated with increased arsenic release during biostimulated subsurface sulfate reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(22): 13367-13375.
- [8] Ahmann D, Krumholz L R, Hemond H F, *et al.* Microbial mobilization of Arsenic from sediments of the Aberjona Watershed[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(10): 2923-2930.
- [9] Zhang J Y, Kim H, Townsend T. Methodology for assessing thioarsenic formation potential in sulfidic landfill environments[J]. *Chemosphere*, 2014, **107**: 311-318.
- [10] Stauder S, Raue B, Sacher F. Thioarsenates in sulfidic waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(16): 5933-5939.
- [11] Planer-Friedrich B, Fisher J C, Hollibaugh J T, *et al.* Oxidative transformation of trithioarsenate along alkaline geothermal drainages-abiotic versus microbially mediated processes[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2009, **26**(5): 339-350.
- [12] O'Day P A. Chemistry and mineralogy of arsenic[J]. *Elements*, 2006, **2**(2): 77-83.
- [13] Suess E, Planer-Friedrich B. Thioarsenate formation upon dissolution of orpiment and arsenopyrite[J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(11): 1390-1398.
- [14] Biltz W. Einige Versuche über ultra-mikroskopische Löslichkeitsbestimmung (in German)[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1907, **58**: 288-292.
- [15] Webster J G. The solubility of As₂S₃ and speciation of As in dilute and sulphide-bearing fluids at 25 and 90°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, **54**(4): 1009-1017.
- [16] Florou R M, Davis A P, Torrents A. Kinetics and mechanism of As₂S₃(am) dissolution under N₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(4): 1031-1037.
- [17] Bostick B C, Fendorf S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(5): 909-921.
- [18] Haffert L, Craw D. Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(6): 1467-1483.
- [19] Beak D G, Wilkin R T, Ford R G, *et al.* Examination of arsenic speciation in sulfidic solutions using X-ray absorption spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(5): 1643-1650.
- [20] Couture R M, Rose J, Kumar N, *et al.* Sorption of arsenite, arsenate, and thioarsenates to iron oxides and iron sulfides: a kinetic and spectroscopic investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(11): 5652-5659.
- [21] Xu L Y, Zhao Z X, Wang S F, *et al.* Transformation of arsenic in offshore sediment under the impact of anaerobic microbial activities[J]. *Water Research*, 2011, **45**(20): 6781-6788.
- [22] Tossell J A, Zimmermann M D. Calculation of the structures, stabilities, and vibrational spectra of arsenites, thioarsenites and thioarsenates in aqueous solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(21): 5232-5242.
- [23] Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, **12**: 537-541.

- [24] Suess E, Scheinost A C, Bostick B C, *et al.* Discrimination of thioarsenites and thioarsenates by X-ray absorption spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, **81**(20): 8318-8326.
- [25] Li W. Synthesis and solubility of arsenic tri-sulfide and sodium arsenic oxy-sulfide complexes in alkaline sulfide solutions [D]. Hebei: Hebei University of Technology, 2013. 30-31.
- [26] Rochette E A, Bostick B C, Li G C, *et al.* Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide [J]. *Environment Science & Technology*, 2000, **34**(22): 4714-4720.
- [27] Wood S A, Tait C D, Janecky D R. A Raman spectroscopic study of arsenite and thioarsenite species in aqueous solution at 25°C [J]. *Geochemical Transactions*, 2002, **3**(4): 31-39.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjks.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前). 论文名[J]. 期刊名, 年, 卷(期): 起页-止页.

图书:作者. 书名[M]. 出版地:出版社, 年. 起页-止页.

会议文集:作者. 论文名[A]. 见(In): 编者. 文集名[C]. 出版地:出版社(单位), 年. 起页-止页.

学位论文:作者. 论文名[D]. 保存地:保存单位, 年份.

报告:作者. 论文名[R]. 出版地:出版单位, 出版年.

专利:专利所有者. 专利题名[P]. 专利国别:专利号, 出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102, 010-62849343;传真:010-62849343;E-mail: hjks@rcees.ac.cn;网址: www.hjks.ac.cn

CONTENTS

Estimation of PM _{2.5} Concentration over the Yangtze Delta Using Remote Sensing: Analysis of Spatial and Temporal Variations	XU Jian-hui, JIANG Hong (3119)
Seasonal and Spatial Variations of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Ningbo and the Estimation of Secondary Organic Carbon	DU Bo-han, HUANG Xiao-feng, HE Ling-yan, <i>et al.</i> (3128)
Concentrations of Acidic Gases, Ammonia and Related Water-Soluble Ions in PM _{2.5} and Gas-Particle Partitioning in Qingdao	ZHOU Jia-jia, SHI Jin-hui, LI Li-ping, <i>et al.</i> (3135)
Concentration and Particle Size Distribution of Microbiological Aerosol During Haze Days in Beijing	HU Ling-fei, ZHANG Ke, WANG Hong-bao, <i>et al.</i> (3144)
Air Quality Characteristics in Beijing During Spring Festival in 2015	CHENG Nian-liang, CHEN Tian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (3150)
Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai	WANG Hong-li (3159)
Removal of Waste Gas Containing Mixed Chlorinated Hydrocarbons by the Biotrickling Filter	CHEN Dong-zhi, MIAO Xiao-ping, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3168)
A Three Band Chlorophyll-a Concentration Estimation Model Based on GOCI Imagery	GUO Yu-long, LI Yun-mei, LI Yuan, <i>et al.</i> (3175)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter and Influencing Factors in Lake Chaohu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, LIU Bo, <i>et al.</i> (3186)
Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter in Xiaohe River, Hebei	YU Min-da, ZHANG Hui, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (3194)
Spatial Variation of Ammonia-N, Nitrate-N and Nitrite-N in Groundwater of Dongshan Island	WU Hai-yan, FU Shi-feng, CAI Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3203)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Alkanes, Dissolved Fatty Acids in a Karst Underground River Water, in Chongqing Area	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3212)
Influence of Sulfuric Acid to Karst Hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (3220)
Hydrochemical Characteristic and Reasoning Analysis in Siyi Town, Langzhong City	ZHANG Yan, WU Yong, YANG Jun, <i>et al.</i> (3230)
Seasonal Variation on Nutrient Limitation for Phytoplankton Growth in a Coastal River-Reservoir System, Southeast China	CHEN Cong-cong, RAO La, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (3238)
Physiological Effect of <i>Vallisneria natans</i> Under Different Concentrations of Nitrogen, Phosphorus and Chloramphenicol	HU Zhen-zhen, CUI Yi-bin, LI Mei, <i>et al.</i> (3248)
Effects of Algicidal Substance on <i>Phaeocystis globosa</i> and Its Fatty Acids by the Simulation Experiment	YANG Qiu-chen, ZHAO Ling, YIN Ping-he, <i>et al.</i> (3255)
Agricultural Non-Point Source Pollutants Removal by Enhanced Riverbank Interception Facilities Under Different Operating Conditions	LI Huai-zheng, CHEN Ke-li, WEI Zhong, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Material Roof Dusts	LI Dun-zhu, GUAN Yun-tao, LIU An, <i>et al.</i> (3269)
Formation of Disinfection By-Products During Chlor(am)ination of Danjiangkou Reservoir Water and Comparison of Disinfection Processes	ZHANG Min-sheng, XU Bin, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (3278)
Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results	LIU Hai-long, GUO Xue-feng, WANG Min-hui, <i>et al.</i> (3285)
Effects of Anions on Bromate Formation During Ozonation of Bromide-Containing Water	WU Yue, WU Chun-de, LIU Li-gang, <i>et al.</i> (3292)
XAS Analysis upon Dissolved Species of Orpiment in Anoxic Environment	WANG Ying, XU Li-ying, WANG Shao-feng, <i>et al.</i> (3298)
AOX Pollution in Wastewater Treatment Process of Dyeing and Dyestuff Chemical Industries	SHEN Yang-yang, LIU Rui, XU Can-can, <i>et al.</i> (3304)
Fate of ARB and ARGs During Wastewater Treatment Process of Spiramycin Production	QIN Cai-xia, TONG Juan, SHEN Pei-hong, <i>et al.</i> (3311)
A Comparative Study on Two Membrane Bioreactors for the Treatment of Digested Piggery Wastewater	SHUI Yong, Kawagishi Tomoki, SONG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Community in the Membrane Bio-Reactor (MBR) Rural Sewage Treatment System	KONG Xiao, CUI Bing-jian, JIN De-cai, <i>et al.</i> (3329)
Start-up Characteristics of Four-zone Integrated Reactor for Nitrogen Removal in Winter and Analysis of Nitrobacteria Community	ZHANG Yan, SUN Feng-xia, XIE Hang-ji, <i>et al.</i> (3339)
Achievement of Sulfate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor Started with Nitrate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation	LIU Zheng-chuan, YUAN Lin-jiang, ZHOU Guo-biao, <i>et al.</i> (3345)
Effect of Increasing Organic Loading Rate on the Formation and Stabilization Process of Aerobic Granular Sludge	LIU Xiao-peng, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (3352)
Nitrogen Loss Through Different Ways in Cropland Under Conventional Fertilization: An <i>In-situ</i> Study of Summer Maize Season in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River	SANG Meng-meng, FAN Hui, JIANG Shan-shan, <i>et al.</i> (3358)
Effects of Water and Nitrogenous Fertilizer Coupling on CH ₄ and N ₂ O Emission from Double-Season Rice Paddy Field	FU Zhi-qiang, LONG Pan, LIU Yi-yi, <i>et al.</i> (3365)
Characteristics of N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions in Anaerobic Condition from Sandy Loam Paddy Soil	CAO Na, WANG Rui, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (3373)
Characteristics of Soil Respiration along Eroded Sloping Land with Different SOC Background on the Hilly Loess Plateau	CHEN Gai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (3383)
Effect of Biochar on Soil Greenhouse Gas Emissions in Semi-arid Region	GUO Yan-liang, WANG Dan-dan, ZHENG Ji-yong, <i>et al.</i> (3393)
Characteristics and Coupling Relationship of Soil Carbon and Nitrogen Transformation During <i>In-situ</i> Mineralization Cultivation in Forestlands in the Mountain Area of Southern Ningxia	NI Yin-xia, HUANG Yi-mei, NIU Dan, <i>et al.</i> (3401)
Nitrogen Fraction Distributions and Impacts on Soil Nitrogen Mineralization in Different Vegetation Restorations of Karst Rocky Desertification	HU Ning, MA Zhi-min, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (3411)
Distribution and Dynamics of Cropland Soil Organic Carbon in Jiangnan Plain: A Case Study of Qianjiang City	WANG Yu-zhu, XIAO He-ai, ZHOU Ping, <i>et al.</i> (3422)
Impact of Land Utilization Pattern on Distributing Characters of Labile Organic Carbon in Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Rui, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (3429)
Magnetic Responses of Heavy Metals in Street Dust of Typical Mine-Based City, Northwest China	NIE Yan, WANG Xin, WANG Bo, <i>et al.</i> (3438)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, ZHOU Qiao-li, <i>et al.</i> (3447)
Homologues Levels and Distribution Pattern of Polychlorinated Biphenyls in Typical Capacitor Contaminated Soil	LIU Jie, LI Xiao-dong, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (3457)
Adsorption and Desorption Characteristics of Endosulfan in Purple Soil	ZHAO Yan, ZHENG Guo-can, ZHU Heng, <i>et al.</i> (3464)
Influence of <i>Mirabilis jalapa</i> Linn. Growth on the Microbial Community and Petroleum Hydrocarbon Degradation in Petroleum Contaminated Saline-alkali Soil	JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, WU Shang-hua, <i>et al.</i> (3471)
Al ³⁺ Absorption and Assimilation by Four Ectomycorrhizal Fungi	WANG Ming-xia, YUAN Ling, HUANG Jian-guo, <i>et al.</i> (3479)
Contamination of Organophosphorus Pesticides Residue in Fresh Vegetables and Related Health Risk Assessment in Changchun, China	YU Rui, LIU Jing-shuang, WANG Qi-cun, <i>et al.</i> (3486)
Community Structure and Succession of Methanogens in Beishenshu Landfill, Beijing	SONG Li-na, WANG Lei, XIA Meng-jing, <i>et al.</i> (3493)
Fertility and Environmental Impacts of Urban Scattered Human Feces Used as Organic Granular Fertilizer for Leaf Vegetables	LÜ Wen-zhou, QIAO Yu-xiang, YU Ning, <i>et al.</i> (3501)
Degradation of PCDD/Fs by the Mixture of V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ Catalyst and Activated Carbon	REN Yong, JI Sha-sha, YU Ming-feng, <i>et al.</i> (3508)
Energy Conservation and Emissions Reduction Benefits Analysis for Battery Electric Buses Based on Travel Services	LIN Xiao-dan, TIAN Liang, LÜ Bin, <i>et al.</i> (3515)
Definition and Control Indicators of Volatile Organic Compounds in China	JIANG Mei, ZOU Lan, LI Xiao-qian, <i>et al.</i> (3522)
Influence of Dissimilatory Iron Reduction on the Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Soil	SI You-bin, WANG Juan (3533)

《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)

2015年9月15日 第36卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 9 Sep. 15, 2015

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