

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立 40 周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015 ~ 2020 年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTEX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建峰 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾立新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

环境水体中硫化物的分析方法:从实验室分析到原位监测

李鹏, 林坤德*, 袁东星

(厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102)

摘要: 环境水体中硫化物的水生生物毒性大, 理化性质活泼, 其行为特征与水环境安全及多种元素的生物地球化学过程密切相关。因此, 准确和快速测定水中硫化物的浓度具有重要的现实意义。长期以来, 水体中硫化物的分析方法研究一直是环境监测的热点问题之一, 研究人员为此建立并完善了以分光光度法、荧光光度法、化学发光法、电化学法、色谱法和流动分析法等为核心技术的分析方法, 同时在分析方法的自动化和智能化方面也取得了实质性进展。从技术发展的角度较为系统地综述了水体中硫化物的分析方法, 包括样品采集和预处理、实验室分析、现场分析和原位监测, 比较了各种方法的优缺点和适用范围, 对未来发展进行了展望。

关键词: 环境水体; 硫化物; 分析方法; 实验室分析; 现场分析; 原位监测

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-4835-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205327

Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring

LI Peng, LIN Kun-de*, YUAN Dong-xing

(College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Sulfide in natural waters is highly toxic to aquatic organisms. The occurrence of sulfide in natural waters is closely related to water quality and the biogeochemical processes of many other elements because of the labile chemical properties of sulfide. Therefore, it is very important to obtain real and timely concentrations of sulfide in natural waters. In fact, the determination of sulfide in natural waters has long been a hot issue in the field of environmental monitoring. Researchers have developed various analytical methods, mainly based on spectrophotometry, fluorescence spectroscopy, chemiluminescence, electrochemistry, chromatography, and flow-based techniques. In addition, substantial progress has been made in the aspect of automation and intelligence. This review systematically summarized the state-of-the-art progress on the determination of sulfide in natural waters, including sample collection and pretreatment, laboratory analysis, on-site analysis, and in-situ monitoring. The advantages and disadvantages and application scope of each method were compared. The trend of future development was also proposed.

Key words: natural waters; sulfide; analytical methods; laboratory analysis; on-site analysis; in-situ monitoring

水体中的硫化物是指水中的溶解性无机硫化物和酸可溶性金属硫化物, 包括溶解性 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} , 以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物和酸可溶性金属硫化物^[1,2]。水中硫化物主要有两个来源, 一是自然界中细菌还原硫酸盐或分解含硫有机物而产生的硫化物, 二是人类活动向环境中排放的污/废水所含有的硫化物^[3]。此外, 海底热液活动也伴随着硫化物的释放^[4]。一般情况下, 硫化物在环境水体中的浓度较低, 其存在形式与水温和 pH 有关。25℃条件下, pH ≥ 11.96 时, 硫化物的主要存在形式为 S^{2-} ; 当 pH < 7.04 时, 硫化物几乎全部转变为强毒性的 H_2S ^[5,6]。当水中硫化物的浓度为 $0.094 \sim 1.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 会导致大多数水生生物活力下降、器官损伤甚至死亡^[7]。硫化物还在多种元素的生物地球化学过程中扮演着重要的角色, 如在厌氧环境中其与重金属离子的络合影响重金属的赋存形态与生物有效性^[8,9]、诱导磷的释放并加剧水体的富营养化等^[10,11]。因此, 准确和可靠地测定水中硫化物的含量对于水环境保护和相关科学研究具有重要意义。

近年来, 环境水体中硫化物的测定越来越受到人们的关注, 其分析方法正在逐步由实验室分析走向原位在线监测。本文从硫化物分析方法发展的角度, 总结归纳了从样品采集和预处理、实验室分析、现场分析到原位监测技术的发展, 比较了不同分析方法的特征、优缺点和适用范围, 并展望了未来发展的趋势。

1 水样采集和预处理方法

水样采集和预处理是影响水质监测结果准确与否的重要环节之一。由于硫化物易从水中逸失, 容易被氧气氧化, 因此在采样过程应尽量减少样品扰动及空气暴露。通常的做法是, 在采样瓶中预先加入一定量的乙酸锌溶液, 然后再将采集的水样加入至近满瓶, 最后加入氢氧化钠溶液并混匀^[1]。加入的乙

收稿日期: 2022-05-30; 修订日期: 2022-06-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD0901102)

作者简介: 李鹏(1995~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境监测技术, E-mail: 282447369@qq.com

* 通信作者, E-mail: link@xmu.edu.cn

酸锌和氢氧化钠溶液可将不稳定的硫化物转化为稳定的硫化锌,以便保存。需要注意的是,当水中硫化物含量较高时,应酌情增加乙酸锌溶液的添加量直至硫化物沉淀完全。水样采集后,应于 4℃ 下冷藏保存,并于 4 d 内完成分析。

现场采集的水样带回实验室后,经一定的预处理后再测定。常用的预处理方法有酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法^[1,12~15]。酸化-吹气-吸收法是先将水样酸化,使样品中的硫化物转化为 H₂S,再用高纯氮气将 H₂S 吹脱,以吸收液吸收,最后通过测定吸收液中的硫化物含量计算样品中的硫化物浓度。该方法处理单个样品大约需要 30 min。类似地,酸化-蒸馏-吸收法则是通过蒸馏的方式将水样酸化后生成的 H₂S 转移至吸收液中,处理单个样品约需要 15 min。以上两种预处理方法对于常规浓度的水样均能满足测定要求,但由于酸化-吹气-吸收法使用的氮气常含有微量的氧气,在实验时会造成硫化物被氧化而损失,因此对于低浓度水样(如海水、地下水)建议采用蒸馏式的前处理方法。

值得指出的是,原国家标准《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T 16489-1996)^[16]中允许使用的乙酸锌沉淀-过滤法因不能满足方法要求,而且无法去除干扰,难以全量导入硫化物,导致测定结果误差较大,新施行的标准分析方法中已删去沉淀分离法,故这里不再赘述。

2 实验室分析方法

2.1 碘量法

碘量法又称为碘滴定法,是最早使用的硫化物分析方法。该方法的原理是,在酸性条件下水样中的硫化物与过量的 I₂ 反应,剩余的 I₂ 再用硫代硫酸盐滴定,最后由硫代硫酸盐溶液的消耗量间接求出水样中硫化物的浓度。碘量法适用于分析硫化物浓度较高的水样,当水和废水中硫化物浓度在 0.40 mg·L⁻¹ 以上时检测效果较好^[17]。

碘量法在滴定过程中会不可避免地造成硫化物的挥发和氧化,影响测定结果的准确性。为了提高方法的准确度,马锦等^[18]通过控制溶液的酸度、降低 I₂ 溶液与 Na₂S₂O₃ 溶液的浓度以及使用煮沸的弱碱性蒸馏水配制溶液等方法降低了测定过程中硫化物的损失。曾文超等^[19]对碘量法测定水中硫化物的标准方法(HJ/T 60-2000)中的水浴温度、吹气时间、吹气流量、吸收剂的种类及用量等参数进行了优化和改进,优化后的方法显著地提高了硫化物的回收率(94.4%~94.9%)和重复性[相对标准偏差(RSD)为 2.3%~3.4%, $n=6$]。另外,应用碘量法

测定硫化物时需要控制反应溶液的 pH。例如, Pawlak 等^[20]发现 I₂ 和硫化物混合溶液在 pH > 9 时会发生明显的副反应($S^{2-} + 4I_2 + 8OH^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8I^- + 4H_2O$)。为消除碘滴定过程中的副反应,该论文作者建议用乙酸溶液先将样品的 pH 调至 5.5,然后再进行滴定,改进后可以显著提高方法精密度和准确度。

2.2 分光光度法

分光光度法是测定水中硫化物最常用的方法。根据所用衍生试剂的不同,可分为亚甲基蓝(MB)法、亚乙基蓝(EB)法和硝普钠(NP)法等。

MB 分光光度法的基本原理是在酸性条件下硫化物与 *N,N*-二甲基对苯二胺和 FeCl₃ 反应,生成蓝色衍生物 MB,于 665 nm 波长处测定其吸光度,根据所测到的 MB 的量再计算水样中硫化物的浓度^[1]。MB 法操作简单、灵敏度高、抗干扰能力强、适用范围广,已成为国际上推荐的一种测定硫化物的标准方法^[1,12,14,15]。我国生态环境部 2022 年新颁布实施的硫化物检测的标准方法^[1]也采用该方法原理,使用 1 cm 光程比色皿的检出限(LOD)为 0.01 mg·L⁻¹,定量限(LOQ)为 0.04 mg·L⁻¹;改用 3 cm 比色皿时方法的 LOD 和 LOQ 分别为 0.003 mg·L⁻¹ 和 0.012 mg·L⁻¹。然而,正常水体硫化物的浓度一般处于 ng·L⁻¹~μg·L⁻¹ 水平^[21,22],常规的 MB 法难以满足分析需求。为了测定水中的痕量硫化物,Okumura 等^[23]结合固相萃取(SPE)技术,先将硫化物转化为 MB,再用 SPE 柱萃取反应液中的 MB,萃取的 MB 在 SPE 柱上可稳定存放 30 d 以上,最后将吸附在 SPE 柱上的 MB 洗脱再进行检测,该方法已成功应用于海水和淡水中 ng·L⁻¹ 水平硫化物的检测。

EB 分光光度法的反应原理与 MB 法相类似,但所用的衍生试剂是 *N,N*-二乙基对苯二胺和 FeCl₃,生成的 EB 的特征波长也位于 665 nm。该方法的优势在于硫化物反应生成的 EB 具有较高的摩尔吸光系数,因而具有更高的灵敏度^[24]。Guo 等^[25]建立的 EB 法的 LOD 为 1.00 μg·L⁻¹,可以应用于生活污水、地下水和泉水等水体中硫化物的检测。Singh 等^[26]将 SPE 技术和 EB 法相结合,进一步提高了方法的灵敏度,其 LOD 为 0.2 μg·L⁻¹,线性范围为 1~100 μg·L⁻¹;该论文中也提到使用 *N*-乙基马来酰亚胺试剂可以有效地掩蔽掉水样中的干扰物质,如亚硫酸盐(50 mg·L⁻¹)、硫醇(100 mg·L⁻¹)和硫代硫酸盐(10 mg·L⁻¹)等。

NP 分光光度法的原理是硫化物在碱性条件下与 NP 反应,生成红紫色络合物,于 574 nm 波长处

测定其吸光度,依据硫化物浓度与吸光度成正比的关系进行定量^[27]. Yang 等^[28]基于 NP 法的原理研制了一种测定水样和牛血清中硫化物的便携式装置,该方法的 LOD 为 $22.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围为 $0.08 \sim 4.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由于 NP 法的灵敏度较低,因此该方法应用较少.

2.3 荧光光度法

根据不同的测定机制,荧光光度法可分为三类:一是利用 S^{2-} 与金属离子的荧光络合物反应,形成金属硫化物,使荧光猝灭,根据荧光猝灭程度求得 S^{2-} 的含量;二是 S^{2-} 与某些有机物反应生成具有荧光的化合物;三是利用 S^{2-} 与金属离子的非荧光络合物反应,释放出荧光配体,而后与另一金属离子生成强荧光性的络合物,由荧光强度与 S^{2-} 浓度成正比的关系进行定量.

醋酸汞荧光法(FMA)的原理是在碱性条件下 S^{2-} 与荧光素汞反应并猝灭荧光素的荧光,根据荧光强度的下降值定量分析硫化物. 该方法是荧光光度法中少数得到实际应用的硫化物测定方法之一,其较早被用于大气中硫化物的测定,方法灵敏度较高,在不富集的情况下可实现 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平硫化物的测定^[29-31]. 佟岩等^[32]基于荧光素汞猝灭的原理建立了工业废水中微量硫化物的测定方法,废水中共存的 CN^- 和 Fe^{3+} 可以通过加入适量的甲醛和酒石酸溶液进行掩蔽,该方法灵敏度高,选择性好,线性范围为 $7 \sim 800 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,线性相关系数为 0.9987,相对误差小于 10%. 但是由于 FMA 为含汞试剂,对环境不太友好,且《关于汞的水俣公约》于 2017 年开始生效^[33],我国已禁止荧光素汞的生产、销售和使用,因此不建议继续使用该方法.

另外,也有一些新型荧光探针技术在尝试水体硫化物的检测. 例如,Choi 等^[34]依据 Cu^{2+} 耦合二甲基吡啶胺形成的复合物与硫化物反应生成具有荧光物质的原理设计了一种新型荧光探针,该方法分析水中硫化物的 LOD 为 $13.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 根据硫化物和对苯二胺及 FeCl_3 在酸性条件下反应生成具荧光性的劳氏紫,张珊等^[35]提出了测定硫化物的劳氏紫荧光法,该方法在硫化物为 $0.42 \sim 2.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内保持着良好的线性关系,水样的加标回收率为 97.7%~113.2%. 崔万苍等^[36]提出了基于取代反应测定痕量硫化物的方法,其原理是 S^{2-} 与 8-羟基喹啉-5-磺酸钡反应,生成硫化钡,而释放出的 8-羟基喹啉-5-磺酸与 Al^{3+} 会生成具有荧光的配合物,其荧光强度与体系中存在的硫化物含量成正比,该方法测定硫化物的 LOD 为 $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

上述方法虽然为水中硫化物的检测提供了新思

路,但是却不同程度地存在分析步骤复杂繁琐和应用潜力较低等缺点.

2.4 化学发光法

化学发光法是根据化学发光反应在某一时刻的相对发光强度来确定反应中硫化物含量的一种分析方法,具有灵敏度高、仪器简单和不受背景光散射干扰等优点,是近几十年发展起来的一种强有力的分析方法^[37].

环境监测领域的研究者们多采用鲁米诺(Luminol)化学发光体系测定水中硫化物的浓度. 管棣等^[38]首次研究了 Luminol- S^{2-} - KIO_3 化学发光体系及其光谱特征. 在该体系中 S^{2-} 先将 KIO_3 还原为 I_2 ,生成的 I_2 氧化 Luminol 触发化学发光反应,用此体系测定废水中的硫化物具有线性范围宽($0.01 \sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、试剂毒性小和测定速度快($15 \text{ 样}\cdot\text{h}^{-1}$)等优点. 在碱性介质中 S^{2-} 的存在会增大 H_2O_2 氧化 I^- 的反应速度,王晓燕等^[39]将此动力学特征应用于 Luminol- I_2 化学发光反应体系中,建立的方法对水中硫化物的 LOD 为 $1.28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,并且可以耐受 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 等近 20 种离子的干扰,实用性较强. 在 pH 9~10 的条件下 H_2O_2 与桑色素反应也可产生较弱的化学发光,十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)对该体系有较强的增敏作用,然而硫化物存在下 H_2O_2 被还原使发光强度降低,杨迎春等^[40]据此提出了 H_2O_2 -桑色素-CTMAB 体系测定硫化物的新方法,LOD 为 $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,但是该方法容易受到水中共存金属离子的影响,这就需要寻求高效的预处理技术排除样品基底干扰后再进行化学发光分析.

2.5 色谱法

色谱法具有灵敏度高、选择性好和样品用量少的优点,在水中硫化物检测方面有液相色谱法、气相色谱法和离子色谱法.

液相色谱技术结合经典的 MB 法,利用液相色谱的高信噪比特性可以有效提高 MB 法的检测灵敏度,使其能够测定一些痕量甚至超痕量水平的硫化物. Tang 等^[41]建立的高效液相色谱-MB 法不受海水盐度变化的影响,使用该方法在得克萨斯州 Galveston 湾表层水中测得的硫化物浓度平均值为 $(137.6 \pm 0.6) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Mylon 等^[42]改进了 Tang 的方法,提高了方法的灵敏度,线性范围在 $0.03 \sim 2.37 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 同样是基于 MB 法,Small 等^[43]用质谱检测器代替紫外可见检测器建立了液相色谱-质谱法,有效地缩短了单个样品的分析时间($12 \text{ 样}\cdot\text{h}^{-1}$),更加适合批量样品的分析. Bérubé 等^[44]通过将水样直接注入带有火焰光度检测器的气相色谱

仪中,检测自来水、工业冷却水和生活污水中的硫化物.该分析方法选择宽口径(0.53 mm)毛细管色谱柱,样品消耗量少(2 mL),样品制备和分析可在20 min内完成. Giuriati 等^[45]采用离子色谱-电导检测法直接分析地表水中的硫化物,方法的 LOD 为 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,双电位波形的使用提高了电极的使用寿命和稳定性,电极在日均使用20次条件下1个月内无需表面抛光处理.

2.6 电化学法

电化学法具有响应快速、测量范围宽、灵敏度高、操作简单、仪器小巧和成本低等诸多优点,适于研制不同工作场景的硫化物微型传感器,具有广阔的发展潜力.硫化物测定的电化学方法主要有极谱法、溶出伏安法、安培法和离子选择电极法等.

极谱法是通过测定硫化物的衍生产物在电解过程中所得到的电流-电压曲线来实现硫化物检测的,方法以小面积、易极化的滴汞电极为工作电极.袁星义等^[46]用示波极谱法间接测定水中硫化物的浓度,硫化物和 *N,N*-二甲基对苯二胺反应生成的 MB 在单扫描示波极谱仪上有较强的波峰,峰高与硫离子浓度在 $1.3 \sim 625 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性良好.研究发现实际样品的加标回收率在 98.7%~105.2%之间, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等常见共存离子的干扰可通过添加适量的 EDTA 消除.

溶出伏安法是将恒电位电解富集与伏安法测定相结合的一种电化学分析法.根据硫化物分析过程中电极表面发生反应的性质不同可以分为阴极溶出伏安法和阳极溶出伏安法. He 等^[47]使用差分脉冲阴极溶出伏安法,无需对样品进行预处理即可在现场直接测定地下水中的硫化物,方法的 LOD 为 $41.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,最高可测定 $51.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫化物. Titova 等^[48]提出了一种阳极溶出伏安法测定水中硫化物的方法.该方法基于 $\text{S}^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{S}$ 反应,游离的 Ag^+ 在玻碳电极上的阳极溶出伏安响应被用作分析信号,方法的 LOD 为 $6.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,精密度在 $\pm 5\%$ 以内,通过测定模拟水样、环境水样和自来水样证实了方法的可靠性和准确性. Huang 等^[49]建立了一种使用汞膜电极的阳极溶出伏安法间接测定水中硫化物的方法,其线性范围可以根据需要动态调整,最佳条件下的 LOD 为 $416 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,方法可应用于废水、湖水和泉水中硫化物的测定.

安培法采用对硫化物具有良好电催化性能的电极,基于电极催化硫化物氧化产生的电流大小对硫化物浓度进行定量. Lawrence 等^[50]研究了玻碳电极和掺杂硼元素的金刚石电极上二茂铁羧酸盐对硫化物的电催化氧化现象,根据该现象建立的方法对硫

化物的 LOD 为 $64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,检测上限为 $32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但是水样中存在的有机硫化物也可能会和二茂铁羧酸盐反应产生类似的电信号,检测结果的可靠性难以保证. Dilgin 等^[51]介绍了一种使用槲皮素改性的石墨电极测定硫化物的方法,电极催化氧化硫化物产生的电流与硫化物浓度在 $0.032 \sim 25.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系.该方法对废水中硫化物的测定与标准的分光光度法所测结果无显著差异.

离子选择电极法采用对 S^{2-} 有专属响应的选择性电极,基于电极内部溶液与外部溶液之间产生的电位差进行检测.美国材料与试验协会推荐使用硫化银离子选择电极测定水中硫化物^[52],测定范围是 $0.04 \sim 4000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.曾雪艳等^[53]分析了铅离子选择电极测定水和废水中硫化物的可行性,铅离子电极在短时间内显示出较好的灵敏度和稳定性,但长期使用电极会钝化,需经常用 EDTA 溶液洗涤电极表面. Balasubramanian 等^[54]采用离子选择电极法和碘量法测定制革废水中硫化物的浓度,通过比较发现当硫化物高于 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电极法的准确性优于碘量法,反之则碘量法的测定结果更为准确.

2.7 其他分析方法

除上述分析方法外,还有一些其他为了满足硫化物特定检测需求而建立的方法.例如, Ebdon 等^[55]建立了气相分子吸收光谱法,该方法不受样品基底浊度、色度和金属离子等影响,测定范围为 $0.2 \sim 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在污、废水硫化物的测定中优势明显.我国也制定了测定水体中硫化物的气相分子吸收光谱法(HJ/T 200-2005)环境标准^[56].为测定成分复杂的水和沉积物中的硫化物, Colon 等^[57]建立了蒸气发生-电感耦合等离子体质谱法.该方法通过蒸气发生器和质谱检测器消除了基底的干扰,降低了 LOD($2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),但检测成本较高.在此基础上, Colon 等^[58]提出了电感耦合等离子体-原子发射光谱法,该方法可以同时测定水样中的硫化物和硫酸盐,对硫化物的 LOD 为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Li 等^[59]建立了一种水中痕量硫化物的表面增强拉曼光谱检测法.该方法利用表面增强拉曼光谱对硫化物衍生化反应生成 MB 进行测定, LOD 为 $118.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,对 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_3^{2-} 等常见离子具有很强的抗干扰能力.

水中硫化物的实验室分析方法需要将样品采集后带回实验室再进行测定,硫化物易损失,耗时费力,再加上分析周期较长,监测结果滞后,无法实时和准确反映水中硫化物的变化情况.因此,亟需引入硫化物现场分析方法乃至原位监测方法.

3 基于流动分析技术的现场分析方法

流动分析是指借助于物质的流动,在动态情况

下对目标物进行分离和测定的技术或方法^[60]. 自流动分析理论问世以来,受到了众多研究者的关注,发展至今,已演变出了流动注射分析(FIA)、反相流动注射分析(rFIA)、顺序注射分析(SIA)、流动序批式分析(FBA)、多注射器流动注射分析(MSFIA)和微流控(Microfluidics)等多个分支^[61~63]. 流动分析技术具有分析速度快、试剂消耗少、精密度高、稳定性好等优点,借助于其他检测手段可建立自动化的分析仪器,依托岸基或船载平台可在现场连续测定水中的硫化物.

水中硫化物的流动分析技术常与分光光度法、荧光光度法、化学发光法和电化学法等联用^[64]. 为了便于比较,本文将各方法的分析性能和特征归纳于表1. 就检测的方法原理而言,以MB法为代表的湿化学法占据着主导地位. 例如,Silva等^[65]用改良的SIA技术结合MB法测定废水中的硫化物,该方法的LOD为0.04 mg·L⁻¹,水样加标回收率介于70%~115%之间,测样速度可以达到38样·h⁻¹. Kong等^[66]开发了一种气动增强型离心微流控平台,用于快速测定硫化物浓度在0.4~2.0 mg·L⁻¹范围内的水样. 微流控平台最大限度地减少了集成阀的使用,在便携性和成本方面具有显著优势. Wang等^[67]建立了rFIA-MB长光程分光光度法,其测定海水中硫化物的线性范围为0.32~38.4 μg·L⁻¹,测样速度为24样·h⁻¹,并在九龙江河口及

厦门近岸海域进行了船载走航监测.

然而,流动分析技术测定水中硫化物仍存挑战. 在实际应用过程中,或因样品成分复杂产生严重的基体效应,或因硫化物浓度低于仪器的LOD,有很多的硫化物流动分析仪器不能正常、可靠和持续地获取监测数据. 为此,国内外的研究者在流动分析系统中引入了样品预处理技术,有效改善了检测性能,其中比较有代表性的在线预处理方法有SPE法、氮气吹脱法和气体膜分离法等.

Cassella等^[68]利用FIA-SPE-MB法自动分析矿泉水和自来水中的硫化物. 该方法的测定流程为,水样和试剂在泵的驱动下在线混合、反应,随后反应溶液通过SPE柱,再用有机溶剂洗脱SPE柱中富集的MB,最后将洗脱液推入流通池中进行检测,方法LOD为1.7 μg·L⁻¹. Toda等^[69]采用自主设计的微通道气体收集装置,建立了一种测定水中硫化物的在线氮吹脱-膜分离-连续流动检测系统. 水样经酸化后产生的H₂S用氮气吹脱,随后由微通道装置进行收集,既实现了高倍数富集,还有效避免了小分子有机硫化物的干扰. 该系统的检测原理基于FMA法,可以准确分析0.032~3.2 μg·L⁻¹范围内的硫化物,体积小巧适于野外环境现场检测. 基于中空纤维膜对H₂S的良好分离能力,Li等^[70]设计了一种中空纤维膜接触器(HFMC),并建立了测定水体硫化物的FIA-HFMC-MB法. 该方法的分析流程是水样在

表1 基于流动分析技术的硫化物检测方法及其特征

Table 1 Analytical features of flow-based methods for the determination of sulfide in natural waters

流动分析技术	测定方法	LOD	线性范围	水样基底	方法特征	文献
FIA	MB 分光光度法	3.84 μg·L ⁻¹	0.015~2.4 mg·L ⁻¹	海水	/	[71]
FIA	EB 分光光度法	18.8 μg·L ⁻¹	0.05~3.0 mg·L ⁻¹	废水	/	[72]
FIA	MB 分光光度法	13 μg·L ⁻¹	13~14 000 μg·L ⁻¹	海水	/	[73]
FIA	MB 分光光度法	1.7 μg·L ⁻¹	5~50 μg·L ⁻¹	矿泉水和自来水	固相萃取	[68]
SIA	MB 分光光度法	0.04 mg·L ⁻¹	0.17~1.0 mg·L ⁻¹	模拟废水	/	[65]
MSFIA	MB 分光光度法	0.09 mg·L ⁻¹	0.2~2.0 mg·L ⁻¹	海水和地表水	/	[74]
FIA	NP 分光光度法	2 μg·L ⁻¹	0.006~1.92 mg·L ⁻¹	地表水和废水	气体膜分离	[75]
FBA	NP 分光光度法	0.05 mg·L ⁻¹	0.18~2.88 mg·L ⁻¹	废水、泉水和水库水	酸化吹气+气体膜分离	[76]
MSFIA	MB 分光光度法	0.03 mg·L ⁻¹	0.5~20 mg·L ⁻¹	市政污水	气体膜分离	[77]
MSFIA	MB 分光光度法	1.3 μg·L ⁻¹	20~500 μg·L ⁻¹	废水和海水	气体膜分离	[78]
rFIA	MB 分光光度法	0.1 μg·L ⁻¹	0.32~38.4 μg·L ⁻¹	海水	长光程流通池	[67]
FIA	MB 分光光度法	0.02 μg·L ⁻¹	0.06~4.8 μg·L ⁻¹	地表水和海水	气体膜分离+长光程流通池	[70]
Microfluidics	MB 分光光度法	0.4 mg·L ⁻¹	0.4~2.0 mg·L ⁻¹	不明	/	[66]
FBA	FAM 荧光光度法	12.8 ng·L ⁻¹	0.032~3.2 μg·L ⁻¹	泉水、池水和海水	酸化吹气+气体膜分离	[69]
FIA	FAM 荧光光度法	1.6 μg·L ⁻¹	4.8~320 μg·L ⁻¹	地表水和含油废水	气体膜分离	[79]
MSFIA	Luminol 化学发光法	3 μg·L ⁻¹	0.02~2 mg·L ⁻¹	垃圾渗沥液	气体膜分离	[80]
FIA	安培法	4.8 μg·L ⁻¹	0.016~16 mg·L ⁻¹	废水	/	[81]
FIA	阴极溶出伏安法	16 ng·L ⁻¹	0.064~88 μg·L ⁻¹	海水	/	[82]
FIA	安培法	0.3 μg·L ⁻¹	1~32 000 μg·L ⁻¹	泉水	/	[83]
FIA	离子选择电极法	30 μg·L ⁻¹	0.1~30 mg·L ⁻¹	不明	/	[84]
FIA	原子荧光光谱法	0.05 μg·L ⁻¹	0.1~2.5 μg·L ⁻¹	地表水和废水	编结反应器吸附分离	[85]
FIA	火焰光度法	64 μg·L ⁻¹	0.21~16 mg·L ⁻¹	不明	/	[86]

HPMC 中在线酸化,产生的 H_2S 透过中空纤维膜进入到另一侧的 NaOH 吸收液中,随后将吸收液从 HPMC 中推出并与衍生试剂混合,最后混合溶液流经流通池检测. 整个分析系统集成度高、体积小且重量轻,HPMC 使方法不受基体干扰,LOD 降低至 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,为现场实时监测痕量或超痕量硫化物提供了一种行之有效的便携式检测仪器. 以上案例表明,在线预处理技术可以消除基底对测定的干扰、富集痕量硫化物,从而大幅提高分析方法的灵敏度. 随着应用需求的日益提升,流动分析-预处理联用技术势必会在水质自动分析领域得到更多的应用.

4 原位监测

现场分析方法虽然与实验室分析方法相比加快了样品的分析速度、降低了对人力物力的消耗,但严重依赖岸基或船载实验室. 随着现代仪器科学技术的发展和进步,以水质传感器为核心,结合数据采集和通信技术及智能制造技术的水质原位监测仪应运而生. 原位监测是指对目标水质参数采用在线监测仪器,不脱离原水体,水样不经过输送,通过浸没方式进行监测的测量方式,得到的监测数据最符合实际情况,且可以实现无人值守的实时、长期、连续观测.

最早出现的硫化物原位监测仪是美国加利福尼亚大学的 Johnson 等^[87]于 1986 年研发的 SCANNER,它采用 FIA-MB 法联用技术对海底热液羽流中的硫化物进行原位测定,由于其具有较大的灵活性,通过改变分析方法和试剂就能实现对营养盐、硫化物以及锰和铁等的共同检测. 法国的科研团队研发出最大工作深度 3 000 m、测量速度 $22 \text{ 样}\cdot\text{h}^{-1}$ 的多参数原位分析仪 ALCHIMIST^[88,89],实现了不同深度海区和海底热液喷口硝酸盐、亚硝酸盐和硫化物的原位监测. ALCHIMIST 系统采用 FIA-MB 法测定硫化物,LOD 为 $25.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围是 $0.085 \sim 2.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但在水下只能持续工作 8 h. 之后 Vuillemin 等^[90]研制出第二代 CHEMINI 原位分析仪,其最大工作深度 6 000 m,测量速度 $30 \sim 60 \text{ 样}\cdot\text{h}^{-1}$. 该系统对硫化物的 LOD 为 $3.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围为 $0.01 \sim 12.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,曾在 Lucky Strike 海底站点 1 650 m 深处连续工作 1 a 以上. 日本的研究团队基于 FIA 的原理开发了 MAC2000 原位化学分析仪^[91],可用于测量最大水深 2 000 m 深海水中的溶解态硅和硫化物. 该仪器的测量速度是 $6 \text{ 样}\cdot\text{h}^{-1}$,对硫化物的 LOD 为 $32 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围是 $0.085 \sim 2.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 王洪亮等^[92]基于 FIA-MB 法,研制出一套深海多参数原位分析仪. 该分析仪可同时测

量深海热液生态区溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 和硫化物这 4 种组分,最大工作深度为 7 000 m,测量速度为 $1 \text{ 样}\cdot\text{h}^{-1}$,对硫化物的 LOD 为 $0.38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,并针对深海高压环境设计了原位校正功能. 该分析仪器曾搭载蛟龙号载人潜水器在中国南海进行了原位作业,获取了珍贵的时间序列数据.

另外,也有部分学者利用电化学传感器无试剂消耗、体积小且成本低的优势,研发出了基于电化学分析技术的硫化物原位监测仪器^[93-95]. 但是电化学传感器长期使用面临电极老化的问题,需要人工定时维护和校正,特别是海底热液喷口的高温、强腐蚀性环境引起的化学电极的漂移特性严重影响原位测量数据的可靠性,故电化学传感器在原位监测中仍有较大的局限性^[96].

5 趋势

水中硫化物的分析方法及其发展趋势总结于图 1. 就检测原理而言,无论是实验室分析还是现场原位监测,经典可靠的 MB 分光光度法仍然是硫化物测定的主流方法. 流动分析技术是推动硫化物自动化分析仪器发展和成熟的关键技术,“现场在线 + 无人值守”的原位监测仪器的蓬勃发展顺应了现代水质监测技术走出实验室并走向原位的发展趋势.

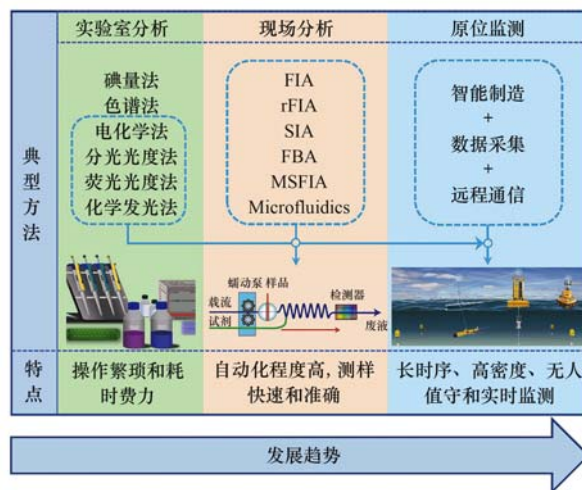


图 1 环境水体中硫化物的分析方法及其发展趋势

Fig. 1 Trends in the determination of sulfide in natural waters

6 展望

可以预见,未来硫化物检测技术将会朝以下 3 个方向发展.

(1) 优化样品预处理方法,开发新型的硫化物快速前处理仪. 硫化物测定的样品预处理过程较为繁杂,虽然已有商品化的硫化物多通道氮吹仪和蒸馏仪,但仪器设备对安装环境要求较高,处理时间较长. 对此应以缩短预处理时间、简化预处理流程为

目标,探索建立与标准方法等效的预处理方法,并研发配套的快速前处理设备. 为进一步提高方法的自动化程度,应着力发展在线预处理方法.

(2)提高分析方法灵敏度,建立硫化物分析新方法或引入新技术. 现有硫化物分析方法的 LOD 普遍较高,特别是硫化物原位分析仪器难以实现对水体中 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及以下浓度级别硫化物的测定. 对此应研究建立高灵敏度的硫化物测定方法,或考虑在现有方法中引入在线富集技术、长光程流通池技术等,扩大测量范围,实现从痕量到常量水平硫化物的全覆盖.

(3)拓宽硫化物原位监测仪器的应用范围,研发适用于不同水环境的监测仪器. 现有的硫化物原位监测仪器主要应用在深海热液喷口,服务于科学研究和海底勘探,但缺少在地表水、地下水、近岸海水水质监测及渔业养殖领域的应用. 对此应根据水质特征,针对性研发适用于不同水质环境的原位仪器,为国家水环境监测网络体系和现代渔业体系的构建提供技术支撑.

参考文献:

- [1] HJ 1226-2021, 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法[S].
- [2] Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality[EB/OL]. <https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/guideline-values/default/water-quality-toxicants/toxicants/sulfides-2000>, 2000-10-01.
- [3] Asaoka S, Umehara A, Otani S, *et al.* Spatial distribution of hydrogen sulfide and sulfur species in coastal marine sediments Hiroshima Bay, Japan[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **133**: 891-899.
- [4] Radford-Knoery J, German C R, Charlou J L, *et al.* Distribution and behavior of dissolved hydrogen sulfide in hydrothermal plumes[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(2): 461-464.
- [5] EPA. Toxicological review of hydrogen sulfide [EB/OL]. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0061tr.pdf, 2003-06-01.
- [6] Millero F J, Plese T, Fernandez M. The dissociation of hydrogen sulfide in seawater[J]. *Limnology and Oceanography*, 1988, **33**(2): 269-274.
- [7] Marumo K, Yokota M. Review on Aoshio and biological effects of hydrogen sulfide [R]. Report of Marine Ecology Research Institute, 2012, **15**: 23-40.
- [8] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P, *et al.* Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(6): 951-957.
- [9] Köber R, Welter E, Ebert M, *et al.* Removal of arsenic from groundwater by zerovalent iron and the role of sulfide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(20): 8038-8044.
- [10] Wu S J, Zhao Y P, Chen Y Y, *et al.* Sulfur cycling in freshwater sediments: a cryptic driving force of iron deposition and phosphorus mobilization[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **657**: 1294-1303.
- [11] Lamers L P M, Falla S J, Samborska E M, *et al.* Factors controlling the extent of eutrophication and toxicity in sulfate-polluted freshwater wetlands[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(2): 585-593.
- [12] GB 17378.4-2007, 海洋监测规范 第4部分: 海水分析[S].
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater (21st ed.) [M]. Washington: American Public Health Association, 2005.
- [15] ISO 10530: 1992, Water quality-determination of dissolved sulfide-photometric method using methylene blue[S].
- [16] GB/T 16489-1996, 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法[S].
- [17] HJ/T 60-2000, 水质 硫化物的测定 碘量法[S].
- [18] 马锦. 采用碘量法测定硫化物中值得注意的几个问题[J]. 干旱环境监测, 2002, **16**(1): 56-57.
- [19] 曾文超, 邵勇, 安立超, 等. 碘量法测废水中硫化物的改进[J]. 理化检验(化学分册), 2017, **53**(1): 68-72.
- [19] Zeng W C, Shao Y, An L C, *et al.* Improvement on determination of sulfide in waste water by iodometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, **53**(1): 68-72.
- [20] Pawlak Z, Pawlak A S. Modification of iodometric determination of total and reactive sulfide in environmental samples [J]. *Talanta*, 1999, **48**(2): 347-353.
- [21] Luther III G W, Tsamakis E. Concentration and form of dissolved sulfide in the oxic water column of the ocean [J]. *Marine Chemistry*, 1989, **27**(3-4): 165-177.
- [22] Nielsen A H, Vollertsen J, Hvitved-Jacobsen T. Determination of kinetics and stoichiometry of chemical sulfide oxidation in wastewater of sewer networks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(17): 3853-3858.
- [23] Okumura M, Yano N, Fujinaga K, *et al.* In situ preconcentration method for trace dissolved sulfide in environmental water samples using solid-phase extraction followed by spectrophotometric determination [J]. *Analytical Sciences*, 1999, **15**(5): 427-431.
- [24] Kirsten W J. On the ethylene blue reaction and its use for the determination of sulphide [J]. *Microchimica Acta*, 1978, **70**(5): 403-409.
- [25] Guo F Q, Huang L F, Liang Y Z. Direct rapid determination of traces of sulfide in environment samples [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2002, **9**(4): 250-254.
- [26] Singh V, Gosain S, Mishra S, *et al.* Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in air and water utilizing ethylene blue formation [J]. *Analyst*, 2000, **125**(6): 1185-1188.
- [27] Kiryushov V N. Improved method of determining sulfide sulfur by titration with $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ with a sodium-nitroprusside indicator [J]. *Industrial Laboratory*, 1985, **51**(2): 119-121.
- [28] Yang X M, Du J X, Li Y H. A cost-efficient and portable sulfide device with in situ integrating gas-permeable porous tube isolation and long path absorbance detection [J]. *Talanta*, 2015, **141**: 207-211.
- [29] Axelrod H D, Cary J H, Bonelli J E, *et al.* Fluorescence determination of sub-parts-per-billion hydrogen sulfide in the

- atmosphere[J]. *Analytical Chemistry*, 1969, **41** (13): 1856-1858.
- [30] Natusch D F, Klonis H B, Axelrod H D, *et al.* Sensitive method for measurement of atmospheric hydrogen sulfide[J]. *Analytical Chemistry*, 1972, **44**(12): 2067-2070.
- [31] Toda K, Ohira S I, Tanaka T, *et al.* Field instrument for simultaneous large dynamic range measurement of atmospheric hydrogen sulfide, methanethiol, and sulfur dioxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (5): 1529-1536.
- [32] 佟岩, 王喜全. 荧光分光光度法测定废水中微量硫化物[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2004, **40**(6): 322-323, 328.
Tong Y, Wang X Q. Fluorophotometric determination of micro-amounts of sulfides in waste water [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2004, **40**(6): 322-323, 328.
- [33] 生态环境部, 外交部, 发展改革委, 等. 《关于汞的水俣公约》生效公告 [EB/OL]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201708/t20170816_419736.htm, 2017-08-15.
- [34] Choi M G, Cha S, Lee H, *et al.* Sulfide-selective chemosignaling by a Cu^{2+} complex of dipicolylamine appended fluorescein[J]. *Chemical Communications*, 2009, (47): 7390-7392.
- [35] 张珊, 赵志西, 孟亚楠, 等. 对苯二胺-铁(Ⅲ)体系荧光分光光度法检测水样中痕量硫化氢[J]. *分析试验室*, 2017, **36** (4): 415-417.
Zhang S, Zhao Z X, Meng Y N, *et al.* Determination of trace hydrogen sulfide in water sample by fluorescence spectrophotometric method with p-phenylenediamine-iron (Ⅲ) system[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, **36** (4): 415-417.
- [36] 崔万苍, 米俐, 史慧明. 高灵敏度测定硫的荧光光度法研究及其应用[J]. *分析化学*, 1987, **15**(3): 207-210.
- [37] Su Y Y, Xie Y N, Hou X D, *et al.* Recent advances in analytical applications of nanomaterials in liquid-phase chemiluminescence[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2014, **49**(3): 201-232.
- [38] 管棣, 李树伟. 工业废水中硫化物的研究测定-化学发光法[J]. *西南交通大学学报*, 1994, **29**(2): 144-149.
- [39] 王晓燕, 章荪青, 秦化敏. $\text{H}_2\text{O}_2\text{-I}^-$ -鲁米诺碱性介质化学发光测定微量硫离子[J]. *郑州大学学报 (自然科学版)*, 1995, **27**(1): 88-91.
- [40] 杨迎春, 冯媛媛, 印红玲, 等. 基于过氧化氢-桑色素化学发光体系的硫化物检测[J]. *发光学报*, 2011, **32**(2): 194-199.
Yang Y C, Feng Y Y, Yin H L, *et al.* Determination of sulfide based on hydrogen peroxide-morin chemiluminescence system [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, **32**(2): 194-199.
- [41] Tang D G, Santschi P H. Sensitive determination of dissolved sulfide in estuarine water by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography of methylene blue [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, **883**(1-2): 305-309.
- [42] Mylon S E, Benoit G. Subnanomolar detection of acid-labile sulfides by the classical methylene blue method coupled to HPLC [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35** (22): 4544-4548.
- [43] Small J M, Hintelmann H. Methylene blue derivatization then LC-MS analysis for measurement of trace levels of sulfide in aquatic samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **387**(8): 2881-2886.
- [44] Bérubé P R, Parkinson P D, Hall E R. Measurement of reduced sulphur compounds contained in aqueous matrices by direct injection into a gas chromatograph with a flame photometric detector[J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, **830** (2): 485-489.
- [45] Giurati C, Cavalli S, Gorni A, *et al.* Ion chromatographic determination of sulfide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1023**(1): 105-112.
- [46] 袁星义, 潘圣香, 郭新华. 示波极谱法测定水中硫化物[J]. *广西科学*, 2007, **14**(2): 143-146.
Yuan X Y, Pan S X, Guo X H. Determination of sulfide in water by oscillopolarography [J]. *Guangxi Sciences*, 2007, **14** (2): 143-146.
- [47] He Y, Zheng Y, Locke D C. Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of nanomolar levels of dissolved sulfide applicable to field analysis of groundwater[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, **459**(2): 209-217.
- [48] Titova T V, Borisova N S, Zakharchuk N F. Determination of sub-micromolar amounts of sulfide by standard free anodic stripping voltammetry and anodic stripping voltammetric titration [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, **653**(2): 154-160.
- [49] Huang D Q, Xu B L, Tang J, *et al.* Indirect determination of sulfide ions in water samples at trace level by anodic stripping voltammetry using mercury film electrode [J]. *Analytical Methods*, 2010, **2**(2): 154-158.
- [50] Lawrence N S. Amperometric detection of sulfide: an electrocatalytic reaction with ferrocene carboxylate [J]. *Electroanalysis*, 2006, **18**(17): 1658-1663.
- [51] Dilgin Y, Kizilkaya B, Ertek B, *et al.* Amperometric determination of sulfide based on its electrocatalytic oxidation at a pencil graphite electrode modified with quercetin [J]. *Talanta*, 2012, **89**: 490-495.
- [52] ASTM D4658-2009, Standard test method for sulfide ion in water [S].
- [53] 曾雪艳, 袁平. 铅离子选择电极电位滴定法测定水中的硫化物[J]. *环境科学与技术*, 1999, (2): 43-45.
- [54] Balasubramanian S, Pugalenti V. A comparative study of the determination of sulphide in tannery waste water by ion selective electrode (ISE) and iodimetry[J]. *Water Research*, 2000, **34** (17): 4201-4206.
- [55] Ebdon L, Hill S J, Jameel M, *et al.* Automated determination of sulfide as hydrogen sulfide in waste streams by gas-phase molecular absorption spectrometry[J]. *Analyst*, 1997, **122**(7): 689-693.
- [56] HJ/T 200-2005, 水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法 [S].
- [57] Colon M, Iglesias M, Hidalgo M. Development of a new method for sulfide determination by vapor generator-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, **62**(5): 470-475.
- [58] Colon M, Todolí J L, Hidalgo M, *et al.* Development of novel and sensitive methods for the determination of sulfide in aqueous samples by hydrogen sulfide generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **609**(2): 160-168.
- [59] Li P, Yuan D X, Lin K D. Determination of nanomolar dissolved sulfides in water by coupling the classical methylene blue method with surface-enhanced Raman scattering detection [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, **248**: 119162.

- [60] Ruzžička J, Hansen E H. Flow injection analyses; Part I. A new concept of fast continuous flow analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1975, **78**(1): 145-157.
- [61] Trojanowicz M, Kołacińska K. Recent advances in flow injection analysis [J]. *Analyst*, 2016, **141**(7): 2085-2139.
- [62] Ma J, Yuan D X, Lin K N, *et al.* Applications of flow techniques in seawater analysis; a review [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2016, **10**: 1-10.
- [63] Teshima N, Murakami H, Sakai T. Development of testing methods for water quality by flow analysis [J]. *Bunseki Kagaku*, 2020, **69**(6): 257-269.
- [64] Ferrer L, Miró M, Estela J M, *et al.* Analytical methodologies for reliable sulfide determinations in aqueous matrices exploiting flow-based approaches [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2007, **26**(5): 413-422.
- [65] Silva M S P, Galhardo C X, Masini J C. Application of sequential injection-monosegmented flow analysis (SI-MSFA) to spectrophotometric determination of sulfide in simulated waters samples [J]. *Talanta*, 2003, **60**(1): 45-52.
- [66] Kong M C R, Salin E D. Spectrophotometric determination of aqueous sulfide on a pneumatically enhanced centrifugal microfluidic platform [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, **84**(22): 10038-10043.
- [67] Wang T, Huang Y M, Xu J, *et al.* Development and application of a shipboard method for spectrophotometric determination of nanomolar dissolved sulfide in estuarine surface waters using reverse flow injection analysis coupled with a long path length liquid waveguide capillary cell [J]. *Microchemical Journal*, 2021, **168**, doi: 10.1016/j.microc.2021.106522.
- [68] Cassella R J, Teixeira L S G, Garrigues S, *et al.* Determination of sulfide in waters by flow-injection solid phase spectrophotometry [J]. *Analyst*, 2000, **125**(10): 1835-1838.
- [69] Toda K, Kuwahara H, Ohira S I. On-site measurement of trace-level sulfide in natural waters by vapor generation and microchannel collection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(13): 5622-5628.
- [70] Li P, Yuan D X, Huang Y M, *et al.* Improving the measurement of total dissolved sulfide in natural waters; a new on-site flow injection analysis method [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **829**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.154594.
- [71] Sakamoto-Arnold C M, Johnson K S, Beehler C L. Determination of hydrogen sulfide in seawater using flow injection analysis and flow analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 1986, **31**(4): 894-900.
- [72] Santos J C C, Santos E B G N, Korn M. A comparison of flow injection methods for sulfide determination based on phenothiazine dyes produced from diverse aromatic amines [J]. *Microchemical Journal*, 2008, **90**(1): 1-7.
- [73] Sarradin P M, Le Bris N, Caprais J C, *et al.* Laboratory adaptation of the methylene blue method to flow injection analysis; towards *in situ* sulfide analysis in hydrothermal seawater [J]. *Analytical Communications*, 1999, **36**(4): 157-160.
- [74] Ferrer L, de Armas G, Miró M, *et al.* A multisyringe flow injection method for the automated determination of sulfide in waters using a miniaturised optical fiber spectrophotometer [J]. *Talanta*, 2004, **64**(5): 1119-1126.
- [75] Kuban V, Dasgupta P K, Marx J N. Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of sulfide in water and wastewater [J]. *Analytical Chemistry*, 1992, **64**(1): 36-43.
- [76] Khongrangdee T, Somboot W, Jakmunee J, *et al.* Colorimetric determination of sulfide in turbid water with a cost-effective flow-batch porous membrane-based diffusion scrubber system [J]. *Analytical Sciences*, 2020, **36**(11): 1353-1358.
- [77] de Armas G, Ferrer L, Miró M, *et al.* In-line membrane separation method for sulfide monitoring in wastewaters exploiting multisyringe flow injection analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **524**(1-2): 89-96.
- [78] Ferrer L, de Armas G, Miró M, *et al.* Interfacing in-line gas-diffusion separation with optrode sorptive preconcentration exploiting multisyringe flow injection analysis [J]. *Talanta*, 2005, **68**(2): 343-350.
- [79] Toda K, Ebisu Y, Hirota K, *et al.* Membrane-based microchannel device for continuous quantitative extraction of dissolved free sulfide from water and from oil [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, **741**: 38-46.
- [80] Maya F, Estela J M, Cerdà V. Improving the chemiluminescence-based determination of sulphide in complex environmental samples by using a new, automated multi-syringe flow injection analysis system coupled to a gas diffusion unit [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **601**(1): 87-94.
- [81] Dilgin Y, Canarslan S, Ayyildiz O, *et al.* Flow injection analysis of sulphide based on its photoelectrocatalytic oxidation at poly-methylene blue modified glassy carbon electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, **66**: 173-179.
- [82] Al-Farawati R, van den Berg C M G. The determination of sulfide in seawater by flow-analysis with voltammetric detection [J]. *Marine Chemistry*, 1997, **57**(3-4): 277-286.
- [83] Tsai D M, Kumar A S, Zen J M. A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **556**(1): 145-150.
- [84] Vallejo B, Richter P, Toral I, *et al.* Determination of sulphide in liquid and solid samples by integrated pervaporation-potentiometric detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **436**(2): 301-307.
- [85] Jin Y, Wu H, Tian Y, *et al.* Indirect determination of sulfide at ultratrace levels in natural waters by flow injection on-line sorption in a knotted reactor coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79**(18): 7176-7181.
- [86] Howard A G, Yeh C Y. Sulfide measurement by flow injection analysis with flame photometric detection [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, **70**(22): 4868-4872.
- [87] Johnson K S, Beehler C L, Sakamoto-Arnold C M. A submersible flow analysis system [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1986, **179**: 245-257.
- [88] Birot D, Le Bris N, Leide B, *et al.* A multipurpose submersible chemical analyzer for various applications in marine environment [A]. *IEEE Oceanic Engineering Society. OCEANS'98. Conference Proceedings* [C]. Nice, France: IEEE, 1998. 1762-1765.
- [89] Le Bris N, Sarradin P M, Birot D, *et al.* A new chemical analyzer for *in situ* measurement of nitrate and total sulfide over hydrothermal vent biological communities [J]. *Marine Chemistry*, 2000, **72**(1): 1-15.
- [90] Vuillemin R, Le Roux D, Dorval P, *et al.* CHEMINI: a new *in situ* CHEMical MINIaturized analyzer [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2009, **56**(8): 1391-1399.
- [91] Gamo T, Sakai H, Nakayama E, *et al.* A submersible flow-through analyzer for *in situ* colorimetric measurement down to

- 2000 m depth in the Ocean[J]. *Analytical Sciences*, 1994, **10** (6): 843-848.
- [92] 王洪亮, 赵月霞, 杨磊, 等. 深海溶解态铁、锰和硫化物的快速测量原位分析仪研制[J]. *分析化学*, 2021, **49** (12): 1977-1985.
- Wang H L, Zhao Y X, Yang L, *et al.* Development of an *in-situ* analyzer for rapid measurement of dissolved iron, manganese and sulfide in deep sea[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, **49** (12): 1977-1985.
- [93] Luther G W, Reimers C E, Nuzzio D B, *et al.* In situ deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a ROV to determine dissolved O_2 , Mn, Fe, S(-2), and pH in porewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33** (23): 4352-4356.
- [94] Luther III G W, Glazer B T, Ma S F, *et al.* Use of voltammetric solid-state (micro) electrodes for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an *in situ* electrochemical analyzer (ISEA) [J]. *Marine Chemistry*, 2008, **108** (3-4): 221-235.
- [95] Contreira-Pereira L, Yücel M, Omanovic D, *et al.* Compact autonomous voltammetric sensor for sulfide monitoring in deep sea vent habitats [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2013, **80**: 47-57.
- [96] 谭春阳. 基于流控技术的深海热液化学长期测量原位自校正平台研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- Tan C Y. Development of in situ calibrators for long term chemical measurement in hydrothermal fluid environments [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.



CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)