

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

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

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究 唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)

南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析 薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)

2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征 李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)

结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟 郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)

2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析 沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翡 (1662)

移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO₂ 的时空分布 李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)

秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)

连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制 窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)

我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平 于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)

巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响 马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)

京杭大运河(杭州段)典型断面水生生物多样性调查及其与水环境相关性研究 陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)

合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)

重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算 潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)

千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价 唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)

九龙江流域潜在病原菌污染分析 侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)

江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响 刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)

鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征 简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)

典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)

基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析 席庆, 李兆富, 罗川 (1773)

混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究 孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)

不同波长和强度光照对水体汞还原的影响 李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)

地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的影响 杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)

溴化铍可见光催化降解高效氯氟菊酯的研究 彭一莱, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)

石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究 常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)

电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究 卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)

典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋 甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)

颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制 何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)

石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究 周贵忠, 王兆丰, 王绚, 李文倩, 李少香 (1832)

靛基氯甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用 张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)

FePMo₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究 王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)

实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究 杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)

SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究 龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)

不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响 尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)

黄原酸化废弃污泥吸附 Cu²⁺ 研究 岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)

轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究 薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)

不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对萘的吸附性能 黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)

北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究 李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)

泰州市区重金属污染的藜袋法与路尘法评价研究 陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)

放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响 王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)

苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响 王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)

重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究 王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)

上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征 奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)

不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: ¹³C 连续标记法 谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)

污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究 郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)

石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究 李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)

大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究 虞俊超, 王宝盛, 王亚韡, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)

应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性 周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)

氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究 王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)

吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制 黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立涛, 王惜若 (1974)

牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究 焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)

针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响 杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)

城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究 王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)

铈插层黏土负载铁催化剂在 H₂S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究 孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)

脱硫类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征 祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)

固定污染源排气中 PM_{2.5} 采样方法综述 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)

产甲烷微生物研究概况 李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)

《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)

不同波长和强度光照对水体汞还原的影响

李希嘉¹, 钟紫旋¹, 孙荣国^{1,2}, 杨鲲¹, 王定勇^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 采用室内模拟实验, 探讨不同光波长、强度对 HgCl_2 还原反应的影响, 根据载气中 Hg^0 的实时浓度跟踪 HgCl_2 还原反应的过程, 计算 Hg^0 释放通量来进行汞光还原程度定性分析、动力学定量分析, 并运用积分法和微分法确定反应级数。结果表明, Hg^{2+} 的还原量与光波长呈负相关、与光强度呈正相关, 说明光子提供的能量对汞的光还原反应起关键性作用, 汞还原率由光波长和强度共同决定, 并且受溶液体积和载气流速影响; 在各组实验中, 载气中的 Hg^0 浓度均表现为先上升再下降后趋于平稳的规律, Hg^0 浓度上升阶段的主要反应是 Hg^{2+} 的还原反应和 Hg^0 的释放, 而下降阶段的主要反应是 Hg^0 的释放; 本研究中可见光下的汞还原反应为一级反应, UVA、UVB 光照下的汞还原反应为二级反应, 这与汞的配合物具有特定的光谱吸收带和实验用灯提供的光波范围有关。

关键词: 水体汞; 光还原; 光波长; 强度; 紫外光; 动力学

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-1788-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.05.021

Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System

LI Xi-jia¹, ZHONG Zi-xuan¹, SUN Rong-guo^{1,2}, YANG Kun¹, WANG Ding-yong^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: Laboratory experiments were conducted to investigate the photo-reduction of HgCl_2 under various light wavelengths and intensities. The whole process was tracked by changing Hg^0 concentrations in argon and Hg^0 flux was calculated for qualitative and quantitative analysis; the rate order was determined by both differential and integral methods. The principal results indicated: Higher mercury emission flux was observed under shorter light wavelength and stronger intensity, which shows the important role of photo-energy in the reaction. The degree of mercury reduction was determined by radiation wavelength and intensity, and it was also influenced by solution volume and the flow rate of carrier gas. Under different light conditions, Hg^0 concentrations in argon all increased at the beginning and decreased after a specific time period, since the main reactions in rising period were the photo-reduction of Hg^{2+} and the emission of Hg^0 while the reaction in decreasing period was the emission of Hg^0 only. The rate order under visible light was the first order while it was the second order under UVA and UVB, which attributes to the fact that coordination complex has certain light absorption band, which is related with the available light wavelength provided by experimental lamps.

Key words: aqueous mercury; photo-reduction; light wavelength; intensity; ultraviolet radiation; kinetic study

汞是毒性最强的重金属元素之一, 无机和有机形态的汞都具有毒性和累积性^[1], 且汞能以 Hg^0 形态从地表挥发到大气, 并能在大气中停留较长时间 (0.5 ~ 2 a), 经长距离迁移后沉降, 造成大范围污染^[2], 因而被认为是全球性污染物^[3]. 水环境中 Hg^{2+} 的转化在整个汞的生物地球化学循环中占重要地位, 它包含两个相互竞争的途径——甲基化和还原反应^[3]. 甲基化过程会生成强毒性的甲基汞, 而 Hg^{2+} 的还原反应则可减少甲基汞生成的底物浓度^[4]. 从水环境健康的角度看, 汞的还原有利于降低甲基汞生成的风险. 且据估计大气中超过 1/3 的 Hg^0 来自水体汞的释放^[5], 从这一方面看, 水体中汞的还原过程又是汞参与大气循环并成为全球性污染物的一个重要环节。

引起水体 Hg^{2+} 发生还原的因素众多, 其中光照引发的光化学还原是一个重要过程^[6]. Ravichandran 等^[7]用紫外光照射汞溶液, 发现溶解性气态汞 (dissolved gaseous mercury, DGM) 显著升高, 证明紫外光能促进 Hg^{2+} 的还原, Costa 等^[8]发现, 在日光照射下海/气界面汞通量会升高, 表明日光也可使海水中汞发生光还原反应. 但目前对 Hg^{2+} 的光还原作用机制还不完全清楚, 针对不同波长和强度光照的作用也少有报道. 为此, 本研究采

收稿日期: 2013-09-07; 修订日期: 2013-11-18

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2013CB430004); 国家自然科学基金项目 (41173116); 国家大学生创新创业训练计划项目 (1210635018)

作者简介: 李希嘉 (1991 ~), 女, 主要研究方向为环境化学, E-mail: annie.lucia@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: dywang@swu.edu.cn

用模拟实验,探讨不同波长、强度的紫外光以及模拟日光对 Hg^{2+} 的还原作用,并运用积分法和微分法确定其反应级数,以期为深入了解 Hg^{2+} 的光还原机制提供基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

称取适量的 HgCl_2 标准试剂,用超纯水定容配制 $\text{Hg}(\text{II})$ $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HgCl_2 贮备液,储藏在石英玻璃瓶中,置于 4°C 冰箱中保存,反应液在用前 5 min 稀释配制。

实验中使用的导管均为聚四氟乙烯管(美国 Savillex 公司);在整个实验过程中均佩戴一次性手套(deli, 上海);反应温度控制在 $20^\circ\text{C} \pm 0.7^\circ\text{C}$ 。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,硼硅玻璃制成的 150 mL 吹气瓶为反应器,氩气作为载气,经金管除汞净化后进入反应器,将 Hg^{2+} 还原生成的 Hg^0 吹出,经干燥剂(Soda lime, 德国 Sigma-Alorich 公司)干燥除湿后进入 RA915⁺ 多功能汞分析仪(Lumex Ltd., 俄罗斯)在线测定,每秒钟获取一个数据,5 s 获得一个平均值,由此表征 Hg^{2+} 的还原反应状况。

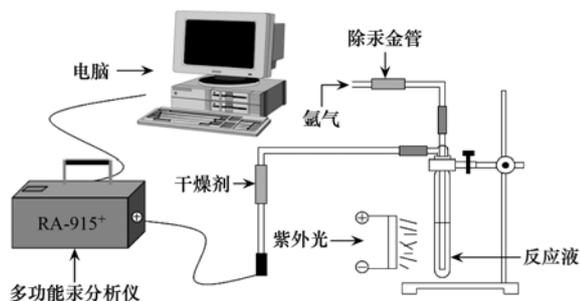


图 1 反应装置示意

Fig. 1 Schematic of reaction system

1.3 实验设计与方法

1.3.1 实验设计

实验前将反应溶液稀释至与自然水体浓度(以 $\text{Hg}(\text{II})$ 计)接近的 $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别用波长为 365 nm(UVA)、310 nm(UVB)的紫外灯(每盏 8 W, 深圳创洁有限责任公司)、氙灯(模拟可见光段日光, 128 W)照射研究光波长的影响,以遮光黑暗下反应为对照;同时分别用 3 盏、2 盏以及 1 盏 310 nm UVB 紫外灯照射研究不同光强度紫外光的影响。

1.3.2 实验方法

打开 RA915⁺ 多功能汞分析仪,向图 1 反应器中注入定量的无汞超纯水,按其中所示连接好所有

的管路,通入氩气,流速为 $10 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 。为了除去超纯水中痕量的汞,在加入反应液之前使反应器处于与实验相同的条件下,待 RA915⁺ 检测到的 Hg^0 浓度降到 $5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下并稳定至少 30 min 后,加入反应液开始实验。每个反应进行 120 min 并做相应的平行实验,将所得数据进行整理和计算。

1.4 数据分析

1.4.1 Hg^0 释放通量和汞还原率计算

Hg^0 释放通量和汞还原率分别按式(1)^[9]和式(2)进行计算:

$$F = \bar{c} \times v \times t \quad (1)$$

汞还原率 =

$$\frac{\text{汞释放总量}(\text{ng}) - \text{本底值}(\text{ng})}{\text{加入 } \text{Hg}^{2+} \text{ 含量}(\text{ng})} \times 100\% \quad (2)$$

式中, F 为 Hg^0 释放通量(ng); \bar{c} 为载气中 Hg^0 的平均浓度($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$); v 为载气流速($\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$); t 为反应时间(min)。

1.4.2 反应级数的确定

采用积分法和微分法确定不同波长光照下的 Hg^{2+} 还原反应的级数。以反应液在不同波长下(3 盏 UVB、3 盏 UVA、可见光、黑暗下)反应 120 min 后得到的数据计算,15 min 为一个间隔时间,得到不同时刻 Hg^{2+} 的浓度。

使用积分法时,采用作图尝试法^[10]。比较得出的 R^2 值,其中接近 0.99 值的假设成立。

微分方法一^[10]:用 Origin 8.0 拟合不同时刻的 Hg^{2+} 浓度,在 $c-t$ 曲线上任取两点(1,2),做切线求出斜率,即为 $\frac{dc_1}{dt}$ 和 $\frac{dc_2}{dt}$,代入式(3)求出反应级数 n 。

$$n = \frac{\lg\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \lg\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\lg c_1 - \lg c_2} \quad (3)$$

微分方法二^[10]:将数据进行微分,获得不同时刻浓度的微分值,再作 $\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)-\lg c$ 图,进行线性拟合,获得反应级数,此法作为微分方法一的补充,可验证其值的准确性。

2 结果与讨论

2.1 光波长和强度对 Hg^{2+} 还原的影响

不同光照条件实验得到的反应产物 Hg^0 随时间变化规律如图 2 所示。光照条件下,对于波长因素,还原速率的顺序依次为 $\text{UVB} > \text{UVA} > \text{可见光}$,而对于强度因素,其顺序依次为 3 盏灯 $>$ 2 盏灯 $>$ 1 盏

灯. 波长的规律与 Zhang 等^[9]做的 HgCl_2 光还原的室内实验, Costa 等^[11]、Amyot 等^[12]做的海水中 Hg^{2+} 光还原的室外实验获得的结果一致. 本实验的光强研究与 Amyot 等^[13]发现的 DGM 季节变化模型 (DGM 浓度在夏季达到最高峰值) 和 O'Driscoll 等^[14]发现的 DGM 日变化模型 (DGM 浓度从早晨到中午呈现上升趋势, 中午达到最高值, 中午到傍晚呈现下降趋势, 晚上降到最低值) 呈现出相同的规律. 黑暗条件下, 反应中后期 (15 ~ 120 min) 的汞释放量变化无显著差异, 表明此条件下无还原反应发生. 反应初期 (0 ~ 15 min) 汞释放明显, 可能是由于所添加试剂中含有一定量的 DGM, 当通入载气后, 试剂所含的 DGM 迅速逸出并被仪器检出. 为此, 笔者将黑暗条件下的平均汞释放量作为本底值, 计算各光照条件下的汞还原率时将此本底值扣除.

汞还原率与光波长呈负相关、与光强度呈正相关 (图 3). 在 3 盏 UVB 灯的照射下, 汞达到最高还原率 71.87%, 而在可见光条件下, 汞的还原率最低, 仅为 48.70%. 本研究中, 汞的最高还原率是最低还原率的 1.5 倍.

汞对光子具有高敏感度, 光子将直接或间接影响汞的反应, 当分子、离子等 (光受体) 吸收了足够的光子能量后, 电子就会被激发, 引发光化学反应^[15]. 由此可见, 光能对汞的光化学反应起关键性作用. 根据光子能量公式 $\varepsilon = hc/\lambda$ ^[16] (式中, ε 为一个光子的能量; λ 为光的波长; c 为光速; h 为 Planck 常量), 随着波长值的减少, 光子所能提供的能量升高, 这解释了反应液在 UVB (310 nm) 光照射下, 汞的光还原反应最强, 其次为 UVA (365 nm), 最后为模拟自然光. 对于光照强度的实验组, 随着紫外光强度的增加, 反应所获得的光通量密度越大, 引发反应的有效光子能量也越高, 光还原反应效率也越高.

此外, 1 盏 UVB 灯和 3 盏 UVA 灯照射下汞的还原率相近 (图 3), 可能是因为两种光照条件下反应液吸收的有效光子总能量相近, 说明光波长和光强度共同影响光子的能量, 进而影响 Hg^{2+} 还原反应的速率. 此外, 本研究获得的汞还原率与其它研究不同^[9,17], 可能是因为溶液体积和载气流速的影响, Byrne 等^[17]发现, 在较小溶液体积 (100 mL) 与较高载气流速 ($2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) 的条件下, UVA 照射 60 min, 98.00% 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 被还原成 Hg^0 ; Zhang 等^[9]发现, 在较大溶液体积 (2 L) 与较低载气流速 ($1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) 的条件下, UVA 照射 90 min, 仅有 8.50%

的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 被还原. 除反应液的初始浓度、光照强度、温度等条件的影响外, 还可能有两个原因: 第一, 较小的溶液体积与较高的载气流速使产生的 DGM 迅速逸出反应液, 避免了 Hg^{2+} 在其中被重新氧化, 促进了还原反应的进行; 第二, 在模拟实验光能一定时, 反应液体积越小, 单位反应液吸收的光子能量越高, 光化学反应越容易进行.

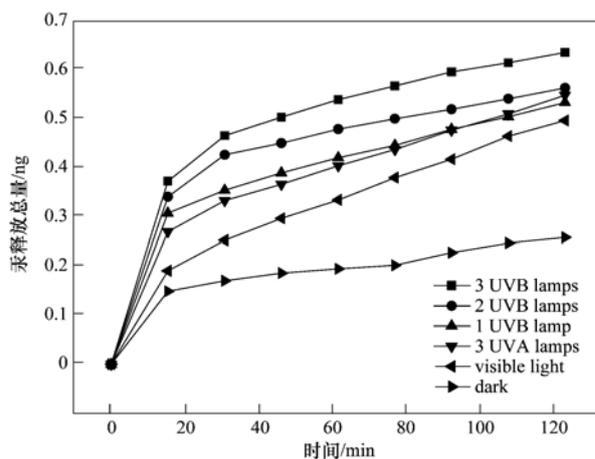


图 2 不同波长和强度的光照射下, Hg^0 释放量随时间的变化

Fig. 2 Flux of Hg^0 with exposure time in various light conditions

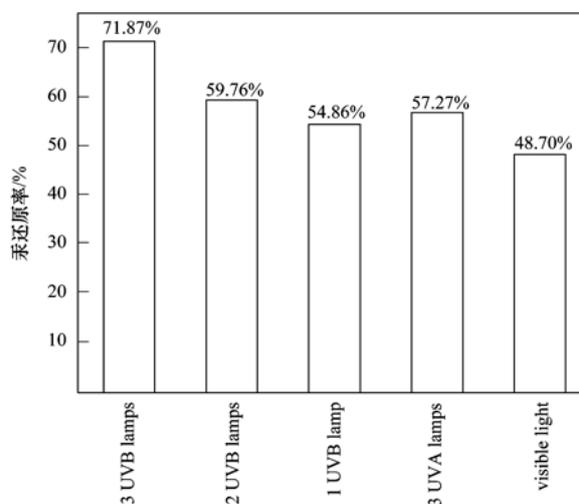
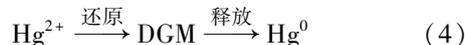


图 3 不同波长和强度的光照射下, 反应器内汞的还原率

Fig. 3 Degree of mercury reduction in various light conditions

2.2 Hg^0 的释放速率

载气中 Hg^0 的浓度可以被 RA915+ 多功能汞测定仪实时地检出, 从而反映出 Hg^0 的释放速率, 而 Hg^0 的释放速率决定于溶液中 Hg^0 的生成速率, Hg^0 的生成速率又决定于反应液中 Hg^{2+} 光还原反应的进行程度. 其整个过程可以简化为式 (4):



根据载气中 Hg^0 浓度随时间的变化趋势 (图 4)

可定性描述 Hg^{2+} 光还原反应,又可定量分析动力学过程,与国外一些研究方法^[2,6]相比,较精确和方便。

所有反应的载气中 Hg^0 浓度均先上升后下降,变化程度在反应后期(80 min 后)趋于平缓(图 4)。在反应开始的瞬间($t=0$),溶液还未吸收足够能量的光子,光化学反应还未被激发,DGM 的浓度为 0,表现为 Hg^0 的浓度为 0。随着时间推移,溶液吸收的光子能量不断增加,并发生光化学反应。根据式(4), Hg^{2+} 逐渐被还原,DGM 的浓度不断积累, Hg^0 的释放速率也逐渐增加,溶液中 DGM 的生成速率

大于其释放速率,表现为图 4 曲线上 Hg^0 的浓度不断增加,说明该阶段溶液中发生的主要反应是 Hg^{2+} 的还原反应和 Hg^0 的释放。随着反应进行,在 $t \approx 18$ min 时,曲线到达顶点,此时 DGM 的释放速率等于其生成速率,释放速率达到最大值,表现为载气中 Hg^0 的浓度最高;随后,溶液中 Hg^{2+} 的浓度不断下降,DGM 的生成速率随之下降,此时 DGM 的生成速率小于其释放速率,表现为载气中 Hg^0 的浓度不断减小,说明该阶段溶液中发生的主要过程为 Hg^0 的释放。

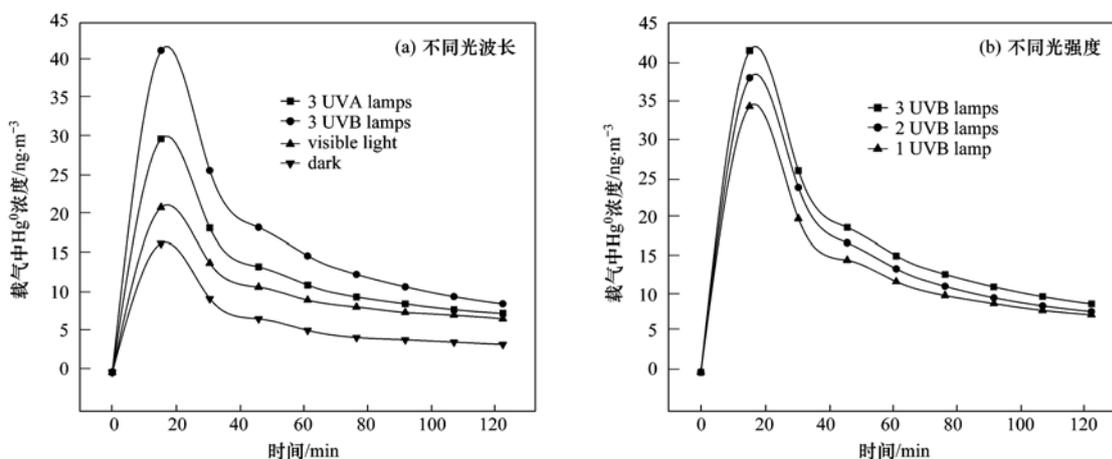


图 4 不同光波长与光强度下,载气中 Hg^0 浓度随时间的变化

Fig. 4 Hg^0 concentrations in argon with exposure time in various light conditions

2.3 不同波长光照射下 Hg^{2+} 还原反应级数的确定

将 3 种方法得出的结果制作成表 1。由于用积分法计算的黑暗下反应的回归系数较偏离 0.99,且用两种微分法算出的该反应下的反应级数都不是常规值,故这里暂不讨论黑暗下的反应级数。

本研究发现可见光下的汞还原反应是一级反应,这与文献[18,19]所做的汞在自然光或模拟自然光下的反应获得的结果相同。本研究中 UVA、UVB 照射下汞的还原表现为二级反应,而文献[20~22]认为是一级反应。

不同的汞配合物具有特定的光谱吸收带,在特定波段光照射下,配合物吸收光子直接发生电荷转移,如果没有相应波段光照射,光化学反应将产生活性中间体(氧化或还原体)间接转移电荷^[15,23]。直接的电荷转移是一级动力学反应,间接的电荷转移是二级动力学反应^[24,25]。模拟自然光的氙灯提供了范围较广的波段(280~800 nm),使得 HgCl_2 在这种光照下发生中心汞离子和配位离子之间直接的电荷转移,故反应呈现一级动力学。而 UVA 和 UVB 灯提供的波长范围较窄, HgCl_2 发生间接的电荷转移,

表 1 Hg^{2+} 光化学还原反应级数的确定

处理	积分法		微分法	
	反应级数	回归系数(R^2)	方法一	方法二
可见光	一级	0.974	一级	一级
3 UVA lamps	二级	0.974	二级	二级
3 UVB lamps	二级	0.986	二级	二级
黑暗	二级	0.848	—	—

故反应呈现二级动力学。

3 结论

(1) Hg^{2+} 的还原量与光波长呈现显著负相关关系,和光照强度呈现显著正相关关系,光波长和光照强度共同影响汞还原率,这进一步证明了光子能量对该化学反应的重要性。

(2) 载气中的 Hg^0 浓度均表现为先上升后下降、变化程度在反应后期趋于平缓的规律,上升阶段的主要反应为 Hg^{2+} 的还原反应和 Hg^0 的释放,下降阶段的主要反应为 Hg^0 的释放。

(3) 通过动力学计算发现,本研究中可见光下的汞还原反应为一级反应,UVA、UVB 下的汞还原

表现为二级反应。

参考文献:

- [1] Boule P, Bahnemann D W, Robertson P K J. Environmental Photochemistry Part II [M]. Berlin: Springer, 2005. 236-237.
- [2] Amyot M, McQueen D J, Mierle G, *et al.* Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters [J]. Environmental Science and Technology, 1994, **28**(13): 2366-2371.
- [3] Beucher C, Wong-Wah-Chung P, Richard C, *et al.* Dissolved gaseous mercury formation under UV irradiation of unamended tropical waters from French Guyana [J]. Science of the Total Environment, 2002, **290**(1-3): 131-138.
- [4] Mason R P, Fitzgerald W F. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean [J]. Deep Sea Research Part 1: Oceanographic Research Papers, 1993, **40**(9): 1897-1924.
- [5] Mason R P, Sheu G R. Role of the ocean in the global mercury cycle [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2002, **16**(4): 40-1-40-14.
- [6] Allard B, Arsenie I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system—an important process for the mercury cycle[J]. Water Air & Soil Pollution, 1991, **56**(1): 457-464.
- [7] Ravichandran M, Araujo R, Zepp R. Role of humic substances on the photochemical reduction of mercury [A]. In: National Meeting-American Chemical Society Division of Environmental Chemistry[C]. USA: American Chemical Society, 2000. 297-308.
- [8] Costa M, Liss P S. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg⁰ air-sea fluxes [J]. Marine Chemistry, 1999, **68**(1): 87-95.
- [9] Zhang Y T, Sun R G, Ma M, *et al.* Study of inhibition mechanism of NO₃⁻ on photoreduction of Hg(II) in artificial water [J]. Chemosphere, 2012, **87**(2): 171-176.
- [10] 杜清枝, 杨继舜, 曾令维. 物理化学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997. 318-320.
- [11] Costa M, Liss P. Photoreduction and evolution of mercury from seawater [J]. Science of the Total Environment, 2000, **261**(1-3): 125-135.
- [12] Amyot M, Gill G A, Morel F M M. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(12): 3606-3611.
- [13] Amyot M, Auclair J C, Poissant L. *In situ* high temporal resolution analysis of elemental mercury in natural waters [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **447**(1-2): 153-159.
- [14] O'Driscoll N J, Siciliano S D, Lean D R S. Continuous analysis of dissolved gaseous mercury in freshwater lakes [J]. Science of the Total Environment, 2003, **304**(1-3): 285-294.
- [15] Balzani V, Carassiti V. Photochemistry of coordination compounds [M]. London: Academic Press, 1970. 216-217.
- [16] 沈文霞, 杨向萍, 钟洋. 物理化学核心教程 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 244-245.
- [17] Byrne H E, Borello A, Bonzongo J C, *et al.* Investigations of photochemical transformations of aqueous mercury: implications for water effluent treatment technologies [J]. Water Research, 2009, **43**(17): 4278-4284.
- [18] O'Driscoll N J, Siciliano S D, Lean D R S, *et al.* Gross photoreduction kinetics of mercury in temperate freshwater lakes and rivers: application to a general model of DGM dynamics [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(3): 837-843.
- [19] Zhang H, Lindberg S E. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(5): 928-935.
- [20] Lalonde J D, Amyot M, Kraepiel A M L, *et al.* Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(7): 1367-1372.
- [21] Qureshi A, O'Driscoll N J, MacLeod M, *et al.* Photoreactions of mercury in surface ocean water: gross reaction kinetics and possible pathways [J]. Environmental Science and Technology, 2010, **44**(2): 644-649.
- [22] O'Driscoll N J, Siciliano S D, Peak D, *et al.* The influence of forestry activity on the structure of dissolved organic matter in lakes: implications for mercury photoreactions [J]. Science of the Total Environment, 2006, **366**(2-3): 880-893.
- [23] Gårdfeldt K, Jonsson M. Is bimolecular reduction of Hg(II) complexes possible in aqueous systems of environmental importance [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2003, **107**(22): 4478-4482.
- [24] Brezonik P L. Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems [M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. 598-599.
- [25] Stumm W, Morgan J J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters [M]. New York: Wiley, 1996. 342-343.

CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO ₂ with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjinghu Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed	HOU Li-yuan, HU An-yi, Ma Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method	XI Qing, LI Zhao-fu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe ₃ O ₄ /Graphene Oxide Nanoparticles	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FePMo ₁₂ Adopted Catalyst	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu ²⁺ by Xanthate-Functionalized Waste Sludge	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LI Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous ¹³ C Labeling	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seaford from Dalian, China	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i>	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H ₂ S over Supported Fe Catalysts on CeO ₂ -Intercalated Laponite Clay	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM _{2.5} from Stationary Sources: a Review	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

《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5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 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