

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, 王翥 (1662)
移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO ₂ 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)典型断面水生植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)
合肥市区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)
溴氧化铋可见光催化降解高效氯氟酯的研究	彭一荣, 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, 王珣, 李文倩, 李少香 (1832)
酞基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)
FePMo ₁₂ 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 Cu ²⁺ 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苯的吸附性能	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薛袋法与路生法评价研究	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: ¹³ C 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, 王亚韩, 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, 唐立椿, 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 H ₂ S 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)	

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^{1,2}, 李晓华^{1,2}, 徐志宇¹

(1. 农业部农业生态与资源保护总站, 北京 100125; 2. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要: 以受盐渍化和重金属汞双重胁迫的天津污灌区土壤为研究对象, 探讨汞在盐渍化土壤中吸附的热力学及动力学特征. 研究的盐分种类为污灌区土壤盐渍化进程中的主要盐分 NaCl 和 Na₂SO₄, 设置的盐度梯度为 7 个, 添加质量分数为 0~5%. 结果表明, Langmuir 方程和 Elovich 方程可以理想地拟合盐处理下土壤对 Hg(II) 吸附的热力学和动力学过程. 当加入的盐分为 NaCl 时, 随着添加盐度的增长 (0~5%), 最大吸附量 (Langmuir 方程的参数 q_m)、吸附强度 (Langmuir 方程的参数 k) 迅速降低, 分别由对照的 868.64 mg·kg⁻¹ 和 1.32 减少至添加 5% NaCl 的 357.48 mg·kg⁻¹ 和 0.63, 且使土壤 Hg(II) 的吸附速率 (Elovich 方程的参数 b) 显著下降; 当加入的盐分为 Na₂SO₄ 时, 随着盐度的增长, 最大吸附量和吸附强度小幅下降, 由对照降低至添加 5% Na₂SO₄ 的 739.44 mg·kg⁻¹ 和 1.18, 对土壤 Hg(II) 吸附速率影响不显著. 土壤中 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 含量对 Hg(II) 最大吸附量之间可以用对数模型刻画, Cl⁻ 含量与 Hg(II) 吸附速率之间表现为线性关系. 研究表明, 高浓度的 NaCl 环境极其不利于 Hg(II) 在污灌区土壤中的吸附及固持, 用含 NaCl 较高的污水灌溉作物很有可能会引起汞的二次污染, 土壤的盐渍化趋势会使汞污染和释放趋势更趋严重.

关键词: 汞; 盐渍化; NaCl; Na₂SO₄; 吸附; 土壤

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-1939-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.05.044

Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area

ZHENG Shun-an^{1,2}, LI Xiao-hua^{1,2}, XU Zhi-yu¹

(1. Rural Energy & Environment Agency, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: This study was designed to pinpoint the impact of salinity (NaCl and Na₂SO₄, added at salinity levels of 0-5%, respectively) on the adsorption behavior of mercury in wastewater-irrigated areas of Tianjin City by batch and kinetic experiments. The results showed that, the Langmuir isotherm and the Elovich equation can well fitted batch and kinetic experimental data, respectively. As NaCl spiked in soil, Hg(II) adsorption capacity and strength had marked decreases, from 868.64 mg·kg⁻¹ and 1.32 at control to 357.48 mg·kg⁻¹ and 0.63 at 5% salinity level of NaCl, respectively. As Na₂SO₄ spiked in soil, Hg(II) adsorption capacity (parameter q_m in Langmuir isotherm) and strength (parameter k in Langmuir isotherm) changed slightly, from 868.64 mg·kg⁻¹ and 1.32 at control to 739.44 mg·kg⁻¹ and 1.18 at 5% salinity level of Na₂SO₄, respectively. Kinetic data showed that, Hg(II) adsorption rate (parameter b in Elovich equation) in soil was not influenced by Na₂SO₄ addition. However, the addition of NaCl had a great effect on mercury adsorption rate. Hg(II) adsorption capacity as a function of Cl⁻ or SO₄²⁻ content in soil could be simulated by the natural logarithm model, while Hg(II) adsorption rate as a function of Cl⁻ content in soil could be simulated by the linear model. The study manifested that NaCl can significantly increase migration of Hg(II) in the soil irrigated with wastewater, which may enhance Hg(II) bioavailability in the soil and cause a hazard to surface water. Especially, it will be harmful to human body through the food chain.

Key words: mercury; salinization; NaCl; Na₂SO₄; adsorption; soil

污水经过无害化处理后作为灌溉的替代性水源, 对缓解我国农业水资源危机具有重要意义. 天津污灌区是具有代表意义的北方典型污灌区之一, 引用工业和城市污水进行污灌的历史超过 50 a. 据农业部门的统计, 1999 年天津市污灌面积为 23.4 × 10⁴ hm², 占灌溉总面积的 66.1%, 占河水灌溉面积的 96.8%, 污灌面积占地表水灌溉面积的比例居全国之首^[1]. 污水灌溉在解决农业用水不足的同时, 其中包含的有毒重金属元素也随之进入土壤, 带来

一系列水土环境、生态安全等问题. 有毒重金属中, 汞 (Hg) 是最危险的环境污染物之一. 早在 1988 年, 就有调查表明, 天津污灌区土壤汞含量高达 0.292 mg·kg⁻¹, 约是普通河水灌溉区的 3~4 倍; 有效态汞含量达 0.153 mg·kg⁻¹, 有效态所占的比例

收稿日期: 2013-08-03; 修订日期: 2013-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41203084)

作者简介: 郑顺安 (1981~), 男, 博士, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: zhengshunan@gmail.com

超过 50%^[2]. 1999 年的调查显示,在天津市典型污灌区(东丽区)的 9 个采样区域中,有 78% 的区域土壤汞超出轻度污染水平,其中重度污染水平为 33%,严重污染为 11%,污灌区土壤汞的最大含量值超过背景值的近 20 倍. 蔬菜中有 76.92% 的采样点位达到中度以上污染,重度污染为 43.33%,最大值为 $0.096 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超过国家食品卫生标准($0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)近 10 倍^[1]. 2005 年根据王祖伟等^[3]对天津污灌区内 31 个水田土壤样品和 29 个菜田土壤样品的采样调查,灌区内土壤-作物系统中汞的污染等级达到了重度污染,部分农作物中汞的质量分数已经远超过国家食品卫生标准,严重威胁到人民群众身体健康.

污水中通常具有较高的含盐量,即使经过一级和二级处理,其中的盐分也难以去除,因此利用污水进行长期灌溉(尤其是在蒸发量较大、降雨较少、排盐不畅的地区)会导致土壤盐分的累积,进而导致土壤次生盐渍化,这一问题在我国北方乃至世界范围内的污灌区都比较突出^[4,5]. 天津污灌区土壤中盐分累积的现象更为严重. 天津地处渤海西岸的冲积海积平原,自中部至滨海 $8\,980 \text{ km}^2$ 面积上分布着矿化度大于 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地下咸水,属于暖温带大陆性季风气候,降水量远小于蒸发量,地下水位较高,土壤毛细管活动强烈,盐分随毛细管水运移到土体表面,造成表层土壤积盐,盐渍化土壤发育,并呈弱碱性;另一方面,长期的污水灌溉,使得污水中的可溶性盐分随水进入农田土壤,进一步加剧了土壤次生盐渍化的趋势. 据统计,天津盐渍化农田土壤面积达 $4\,303 \text{ km}^2$,占耕地面积的 54.4%,还不包括重度盐渍化的盐田和滨海滩涂. 污灌区土壤类型以偏碱性的盐化湿潮土为主,土壤盐分含量一般在 0.1% 以上,pH 为 7.6~8.8,在重度盐渍化地段,土壤含盐量甚至超过 4%,且近年来,由于地面沉降等因素的影响,咸水水位更加变浅,中重度盐渍化土壤面积逐年扩大^[6].

土壤中的盐分及盐度会显著影响重金属环境化学行为,进而影响其生物有效性及毒害^[7,8]. 污灌区土壤汞污染直接威胁着当地农产品安全和人类健康,而日趋严重的盐渍化趋势,是否会引起土壤汞吸

附特性的改变,从而加剧汞污染的危害并增加其防治难度是人们迫切希望得知的问题,但是目前对此仍然缺乏研究. 本研究正是从这个角度出发,以受盐渍化和重金属汞双重胁迫的天津污灌区土壤为对象,探讨汞在盐渍化土壤中吸附的热力学及动力学特征,以期对污灌区土壤重金属汞的污染控制和生态风险评估提供理论依据和参考.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤样品采集自天津市郊东北方向李明庄的菜地表层潮土(0~20 cm). 该菜地距离天津三大排污河之一的北塘排污河约 400 m,污灌历史超过 20 a,属于间歇性清污混灌区,污灌口位于菜地的西南角. 土壤样品经自然风干后过 2 mm 尼龙筛冷冻储存,基本理化性质分析参照中国土壤学会提供的分析方法^[9],结果如下:pH 为 8.03, CaCO_3 含量为 $1.03 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,有机质含量为 $12.43 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,CEC 为 $16.27 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,游离铁含量为 $8.71 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,无定形铁含量为 $0.88 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,黏粒($<0.002 \text{ mm}$)含量为 $191.05 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 受长期污灌的影响,供试土壤的 Hg 含量($0.601 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)显著高于区域土壤 Hg 背景含量($0.073 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),但未超过土壤环境质量二级标准(pH > 7.5 为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,GB 15618-1995). 盐分含量为 $1.453 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (0.15%),按照盐土重量比划分标准^[9],属于轻度盐渍化土壤.

1.2 盐处理样品制备

根据调查资料,天津污灌区内由于污灌带来的土壤盐渍化,阳离子以 Na^+ 为主,阴离子以 Cl^- 和 SO_4^{2-} 为主^[10],因此本研究考察的盐分种类为 NaCl 和 Na_2SO_4 . 设置的盐度梯度为 7 个(按盐分种类单一添加),添加质量分数依次为 0% (CK)、0.2%、0.4%、0.6%、1%、2% 和 5%. 称取供试土壤 50 g,按照上述处理在土壤中分别添加对应盐分溶液 50 mL,充分混匀在室温下稳定 90 d,自然风干后过筛储藏,设置 3 次重复. 制备结束后,采用 IonPac AS11-HC 分析柱及 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液分离 Cl^- 及 SO_4^{2-} ,测定盐处理后土壤样品中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量(Dionex ICS-3000 型离子色谱仪),结果见表 1.

表 1 不同盐处理后土壤中 Cl^- 或 SO_4^{2-} 含量/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Content of Cl^- or SO_4^{2-} in soil samples under different salinity treatments/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

盐分种类	CK	0.2%	0.4%	0.6%	1%	2%	5%
Cl^-	0.83	2.67	4.95	7.01	10.92	21.06	50.22
SO_4^{2-}	0.48	2.55	4.39	6.57	10.77	20.27	50.71

1.3 等温吸附批处理实验

称取盐处理后的土壤样品 2.00 g(烘干土重)于 100 mL 聚乙烯离心管中, 分别加入不同含量 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(介质为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液, 溶液的 pH 值调至土壤本身 pH 值), Hg^{2+} 加入量依次为 0、0.2、0.4、0.8、1、2、3.2、4、6、12、16、40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 添加溶液的总体积为 50 mL, 将离心管放置于恒温($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)振荡器中, 以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 间歇振荡 24 h(经预备实验检验, 24 h 后吸附达到平衡状态), $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min, $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 原子荧光分光光度计(AF930, 北京吉天)测定滤液中 Hg^{2+} 浓度, $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附量按以下公式计算:

$$q = (c_i - c_e)V/m \quad (1)$$

式中, q 为 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), V 为平衡溶液体积(mL), c_i 和 c_e 分别为 $\text{Hg}(\text{II})$ 初始溶液浓度和平衡溶液浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为土壤质量(g)。

吸附过程分别用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程等热力学方程进行拟合。批处理实验设置 3 次重复。

1.4 吸附动力学实验

称取盐处理后的土壤样品 2.00 g(烘干土重)于 100 mL 聚乙烯离心管中, 加入含有 Hg^{2+} 浓度为 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 溶液, 添加溶液的总体积为 50 mL, 恒温($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)振荡, 在相应的振荡时间后(10、30、60、120、240、360、480、600、720、1440 min), 离心取上清液测其 Hg^{2+} 浓度, 计算不同时间的吸附量[见公式(1)]。吸附过程分别

用双常数方程、Elovich、一级动力学和抛物线方程等动力学方程拟合。吸附动力学实验设置 3 次重复。

1.5 制图及统计

采用决定系数 R^2 和标准误 SE 检验实验数据与各方方程的拟合结果。 R^2 越大, SE 越小则表明方程的拟合程度越好。方程拟合、统计及制图采用美国 Origin 公司的 Origin 8.6 SR2 软件。

2 结果与分析

2.1 不同盐处理下土壤对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的等温吸附曲线

不同盐处理下土壤对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的等温吸附曲线见图 1。从中可以看出, 随着平衡液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度的增加, 土壤对 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附量也相应提高; 当外源 $\text{Hg}(\text{II})$ 添加量较低时($< 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 吸附量随着平衡液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度的增长几乎呈直线增长; 随着外源 $\text{Hg}(\text{II})$ 添加量的增长($12 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 等温吸附曲线的斜率逐渐降低, 吸附过程趋向于平衡。添加盐分后, 土壤对 Hg 的吸附量显著降低($P < 0.05$, 下同), 吸附曲线与对照相比向 x 轴[平衡液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度]出现大幅度弯曲; 且从吸附等温线来看, 随着盐度添加水平的增长, NaCl 对于土壤 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附的抑制效应更为明显, 而 Na_2SO_4 则相对较弱, 在外源添加 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度较低时($< 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 添加 Na_2SO_4 并未产生显著的抑制效应, 而当外源添加 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度 $> 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 添加 Na_2SO_4 开始出现显著的抑制效应。

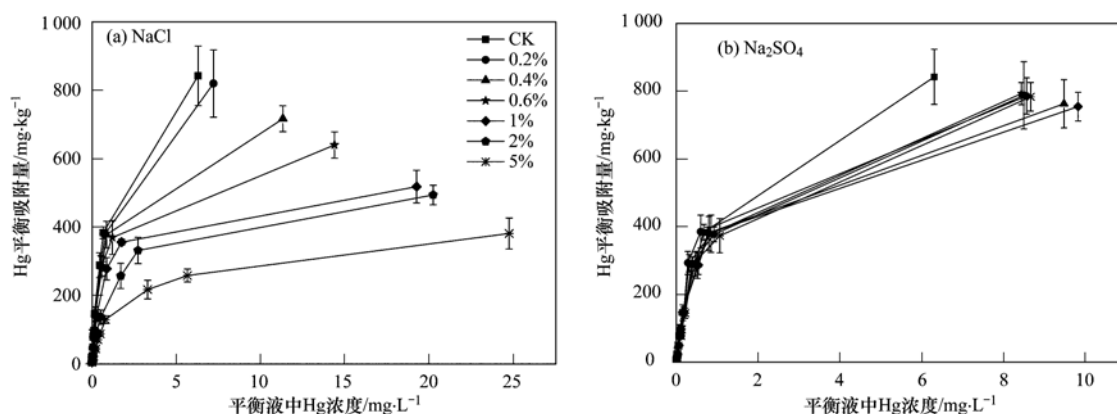


图 1 不同盐处理下 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附等温曲线

Fig. 1 Equilibrium isotherms of Hg in studied soils at different salinity treatments

2.2 对等温吸附过程的热力学方程拟合

用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程对不同盐处理下土壤 Hg 的等温吸附过程进行了拟合, 结果表明, Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟

合的决定系数 R^2 达到了 99% 的极显著水平, 从整体来看, Langmuir 方程的拟合效果最好, 相比 Freundlich 方程具有较大 R^2 和较小的标准误 SE(限于篇幅, 在表 2 中仅列出 Langmuir 方程拟合的特征

值). 由 Langmuir 方程的特征值参数 q_m 和 k 可知, 当加入的盐分为 NaCl 时, 随着盐度的增长 (0 ~ 5%), 最大吸附量和吸附强度迅速降低, 分别由对照的 868.64 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.32 减少至添加 5% 的

357.48 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.63; 当加入的盐分为 Na_2SO_4 时, 随着盐度的增长, 最大吸附量和吸附强度小幅下降, 由对照的 868.64 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.32 降低至添加 5% 的 739.44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.18.

表 2 Hg 等温吸附曲线的 Langmuir 方程拟合结果¹⁾

Table 2 Isotherms of Hg adsorption simulated with the Langmuir equation

盐处理 /%	NaCl: $\frac{c_e}{q} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{kq_m}$					Na_2SO_4 : $\frac{c_e}{q} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{kq_m}$				
	q_m / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	k	R^2	SE	$\Delta G_i^\circ - \Delta G_0^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	q_m / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	k	R^2	SE	$\Delta G_i^\circ - \Delta G_0^\circ$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CK	868.64	1.32	0.984	66.79	—	868.34	1.32	0.998	64.79	—
0.2	834.37	1.19	0.978	68.46	0.54	841.43	1.31	0.981	66.74	0.37
0.4	741.88	1.15	0.944	44.43	0.78	820.19	1.29	0.972	39.76	0.38
0.6	677.44	1.03	0.955	61.91	0.99	803.76	1.27	0.983	58.57	0.38
1	590.31	0.91	0.958	49.66	1.24	783.71	1.25	0.994	48.4	0.41
2	517.64	0.72	0.980	45.92	2.47	757.32	1.22	0.962	54.51	0.58
5	357.48	0.63	0.989	73.73	3.81	739.44	1.18	0.967	31.43	0.67

1) $SE = \left[\frac{\sum (q - q^*)^2}{(n - 2)} \right]^{1/2}$, 式中, q 和 q^* 分别表示测定和预测的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), n 表示测定数据的个数, 在本研究中为 11 次, 标准误差小则表明拟合效果越好; q_m 表示最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); k 为表示吸附强度的常数, c_e 为平衡液中 Hg 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); R^2 为拟合方程的决定系数, 下表同; ΔG_0° 为对照土壤 Hg(II) 的吸附自由能变, 为 $-3.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_i^\circ - \Delta G_0^\circ$ 为盐处理后 Hg(II) 的吸附自由能变的改变值

通过 Langmuir 方程 k 值可以计算吸附反应过程中 Gibbs 自由能变^[11]:

$$\Delta G = -RT \ln k$$

式中, $R = 8.31 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, T 为绝对温度. ΔG 是衡量反应平衡时反应进行程度的有效量度, 从表 2 中可以看出, 加入 NaCl 和 Na_2SO_4 后均使 $|\Delta G|$ 增加, 特别是添加 NaCl 后, $|\Delta G|$ 大幅度提高, 这进一步说明加入盐分后能抑制土壤对 Hg(II) 的吸附反应过程, 且抑制作用表现为 $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$.

2.3 不同盐处理下土壤对 Hg(II) 的吸附动力学曲线

不同盐处理下 Hg(II) 在土壤中的吸附等温曲线见图 2. 从中可以看出, 吸附开始阶段 ($< 120 \text{ min}$) Hg(II) 吸附量快速上升, 处于快速反应阶段,

随着反应时间的进行, Hg(II) 吸附量趋于平缓, 反应转向慢速阶段 ($> 120 \text{ min}$). 添加 NaCl 后, 土壤对 Hg(II) 的吸附速率 (斜率) 和吸附量显著降低, 且随着盐度的增加, 降低幅度逐级扩大; 添加 Na_2SO_4 后, 在低盐度添加处理下 (0.2% 和 0.6%), 土壤对 Hg(II) 的吸附速率及吸附量与对照相比无显著区别, 当添加的盐度达到 0.6% 以上时, 土壤对 Hg(II) 的吸附量出现小幅度下降, 但吸附速率与对照相比差异不显著.

2.4 对吸附过程的动力学方程拟合

为定量描述盐分处理对土壤 Hg 吸附速率的影响, 分别用双常数方程、Elovich 方程、一级动力学方程和抛物线方程对土壤中 Hg 的吸附过程进

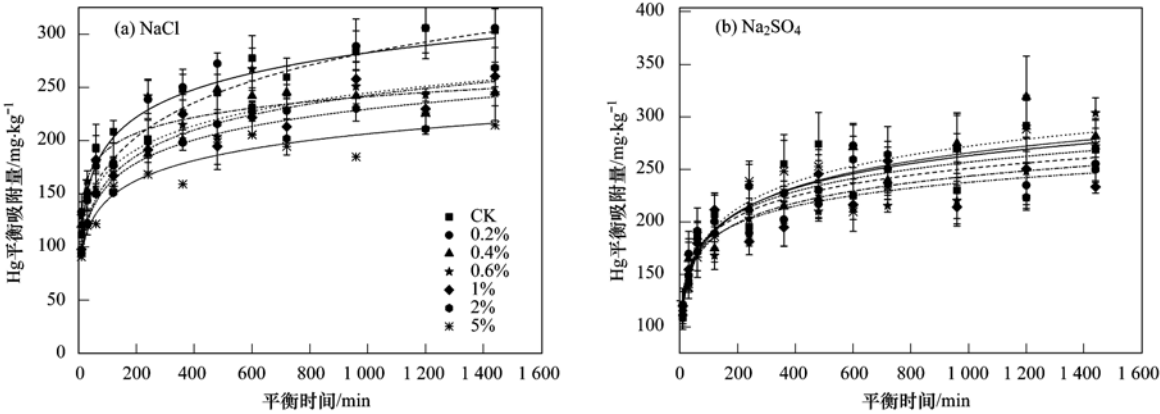


图 2 不同盐处理下 Hg 的吸附动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curve of Hg in studied soils at different salinity treatments

行拟合. 结果表明, Elovich 方程和双常数方程拟合效果较好, 具有较大 R^2 和较小的标准误 SE, 综合来看 Elovich 的效果更好; 其次为抛物线方程, 而一级反应动力学方程拟合结果较差(限于篇幅, 在表 3 中仅列出 Elovich 方程和双常数方程拟合的特征值). 双常数方程和 Elovich 方程中, 参数 b (斜率) 可以反映吸附速率, 从拟合结果来看, NaCl 添加后, 使土壤对 Hg 的吸附速率显著下降, 而 Na_2SO_4 添加后, 对 Hg 吸附速率的影响未达到显著性水平.

表 3 不同盐处理下土壤 Hg 吸附动力学拟合特征值¹⁾

Table 3 Parameters of mercury adsorption kinetic equations

盐分种类	添加量/%	双常数方程 $\ln q = a + b \ln t$				Elovich 方程 $q = a + b \ln t$			
		a	b	R^2	SE	a	b	R^2	SE
NaCl	CK	6.24	0.084	0.916	44.21	50.39	31.68	0.926	12.68
	0.2	6.97	0.082	0.953	45.70	46.11	31.17	0.963	49.44
	0.4	7.11	0.076	0.920	48.18	48.90	29.48	0.930	39.54
	0.6	5.37	0.071	0.959	38.38	50.28	29.27	0.969	31.21
	1	4.96	0.064	0.932	14.93	43.14	28.61	0.942	27.67
	2	5.46	0.060	0.927	39.65	45.81	27.23	0.937	18.91
	5	6.31	0.052	0.978	50.5	42.33	22.44	0.988	23.02
Na_2SO_4	CK	6.24	0.084	0.955	36.07	50.39	31.68	0.999	39.75
	0.2	7.41	0.082	0.956	22.62	49.38	30.01	0.965	28.45
	0.4	5.90	0.083	0.950	46.31	54.21	31.89	0.966	15.56
	0.6	4.77	0.085	0.967	26.70	47.23	31.19	0.960	50.16
	1	7.00	0.079	0.968	30.91	49.37	29.64	0.977	49.92
	2	6.47	0.081	0.976	20.35	46.87	30.44	0.978	38.44
	5	7.29	0.080	0.975	49.61	48.67	29.93	0.986	37.84

1) t 为吸附时间(min)

2.5 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量与 Hg(Ⅱ) 吸附量及吸附速率的关系

将土壤中 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量与 Hg(Ⅱ) 的最大吸附量(Langmuir 方程中的参数 q_m) 进行拟合分析, 结果见图 3(a), 结果表明, Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量与 Hg(Ⅱ) 最大吸附量呈现对数关系, 决定系数分别达到 0.944 4 和 0.983 6. Cl^- 含量与 Hg(Ⅱ) 吸附速率(Elovich 方程中的参数 b) 之间呈现线性关系[图 3(b)], 决定系数为 0.964.

3 讨论

关于盐分对汞在土壤中吸附性能的影响, 一般认为盐分中的阳离子可以通过与 Hg^{2+} 竞争土壤吸附点位, 从而影响体系中汞的吸附/解吸特性^[12, 13]. 相对于 Ca^{2+} 等二价离子, Na^+ 的竞争吸附作用较弱, 对 Hg 吸附性影响有限, 如 Liu 等^[14] 及 Liao 等^[15] 研究都表明, 土壤中加入 NaNO_3 后对 Hg 吸附作用影响微弱, 吸附量、解析率及迁移轨迹等均未发生显

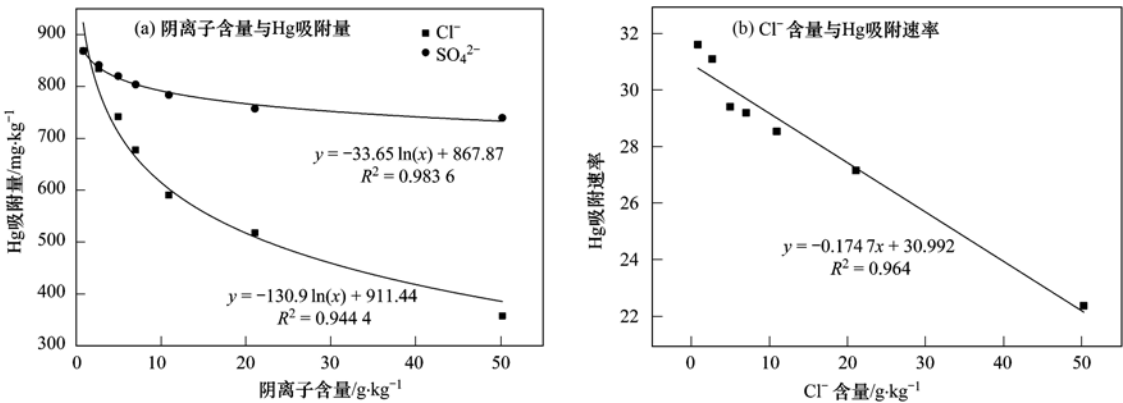


图 3 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量与 Hg 吸附量及吸附速率的关系

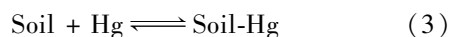
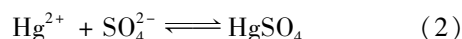
Fig. 3 Relationships between content of Cl^- or SO_4^{2-} in soil samples and Hg adsorption capacity and Hg adsorption rate

著改变.

从 Langmuir 模型(表 2)和 Elovich 模型(表 3)可以看出,土壤中加入 NaCl 后,对 Hg(Ⅱ)的吸附量、吸附强度和吸附速率急剧下降,当土壤中添加的 NaCl 浓度超过 1% 时,与对照土壤相比,Hg(Ⅱ)吸附量降低 30% 以上,吸附速率降低 10% 以上,当 NaCl 添加浓度达到 5% 时,Hg(Ⅱ)吸附量骤降 58.84%,吸附速率降低接近 30%. 这些现象表明高浓度的 NaCl 环境极其不利于 Hg^{2+} 在土壤中的吸附. 因此,用含 NaCl 较高的污水灌溉作物很有可能会引起汞的二次污染,土壤的盐渍化趋势会使汞污染和释放趋势更趋严重. 土壤中的铁铝硅锰氧化物及其水合物、有机质,层状硅铝酸盐矿物断键的边缘面对 Hg(Ⅱ)有较强的专性吸附作用,Yin 等^[16]通过实验得出,超过 90% 的 Hg(Ⅱ)在土壤中都是专性吸附,仅不到 5% 的 Hg(Ⅱ)是通过静电引力吸附即交换吸附. 专性吸附作用通常发生土壤-金属离子吸附过程的快速反应阶段,直接影响土壤-离子吸附体系的反应速率. 在本研究中快速反应阶段大约在初始的 2 h 内,在 Zhang 等^[17]的研究中,黑土对 Hg(Ⅱ)吸附的快速反应阶段大约在初始的 1 h,而红壤是 12 h. 当具有强亲和力的基团加入土壤后,能与 Hg(Ⅱ)形成高溶解度的化合物,影响土壤对 Hg(Ⅱ)的吸附. Cl^- 对于 Hg(Ⅱ)而言是最易移动和常见的结合剂,与 Hg(Ⅱ)之间存在强烈的络合作用,可形成 HgCl_2^0 及 HgCl_3^- 等络合离子^[16],使带负电荷的黏土矿物胶体对汞的专性吸附作用显著降低,进而使土壤对 Hg(Ⅱ)的吸附量及吸附速率下降. Gilmour^[18]计算出 Hg^{2+} 对 Cl^- 、 OH^- 、 NH_3 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 有较高的稳定常数,但只有 Cl^- 、 OH^- 在多数自然体系有较高的浓度和稳定常数. 由于只有土壤中 Hg^{2+} 超过一定含量时才会形成 $\text{Hg}(\text{OH})_2$,因此 Cl^- 对 Hg^{2+} 而言是最易移动和最常见的络合离子,对 Hg^{2+} 具有很强的亲和力,是影响土壤 Hg^{2+} 吸附的重要因子. Yang 等^[19]也认为, Cl^- 与汞络合形成络合物是减少土壤吸附汞的根源. Kim 等^[20]研究表明,当 Cl^- 浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Hg 在土壤溶液中仍然主要以 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 的形式存在,所以这两个浓度数量级的 Cl^- 对 Hg 吸附量影响较小,当 Cl^- 浓度上升到 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Hg 的主导形式变成了 HgCl_2 ,高于易于在土壤中吸附的形式 $\text{Hg}(\text{OH})_2$,从而使 Hg 在土壤中的吸附量的下降,因为 HgCl^+ 是一种稳定的不易

被吸附的络合物, Cl^- 与 Hg 的大量络合减少了能被土壤吸附的 Hg 的数量,当 Cl^- 浓度达到 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, HgCl_2 的主导地位进一步上升, HgCl_3^- 的浓度也随之上升,引起了土壤对 Hg^{2+} 吸附的进一步下降,这与实验结果非常吻合.

土壤中加入 Na_2SO_4 后,对土壤吸附量影响较小,可能有 2 个原因^[18-20],一方面土壤对 Hg^{2+} 有较强的专性吸附作用,另一方面 SO_4^{2-} 和 Hg^{2+} 形成络合物的稳定性较低. SO_4^{2-} 加入体系后,几个主要反应为:



土壤与 Hg^{2+} 和 SO_4^{2-} 之间都有较强的专性吸附作用,而 SO_4^{2-} 和 Hg^{2+} 之间的络合作用较弱,因此,根据化学平衡原理可知,反应式(3)和(4)向右移动引起反应式(2)向左移动,最终将可能导致 HgSO_4 络合物的解离,从而使得 SO_4^{2-} 的加入对土壤吸附 Hg 不会产生显著影响. Kim 等^[20]研究表明,当溶液中 SO_4^{2-} 的浓度从 $0 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化时,溶液中 Hg^{2+} 始终是以水解的 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 占主导部分,易于与土壤进行吸附. 与之相比, SO_4^{2-} 与 Hg^{2+} 则结合得非常少,所以对 Hg^{2+} 在土壤中的吸附量影响较小. 这与本实验结果也是一致的.

从本研究的结果来看,根据盐渍化土壤中 Cl^- 或 SO_4^{2-} 含量,使用对数模型及线性模型可以比较理想地拟合土壤对 Hg 的潜在吸附量及吸附强度,从而为汞污染预防和治理提供定量化依据.

4 结论

(1) Langmuir 方程和 Elovich 方程可以理想地拟合盐处理下土壤对 Hg(Ⅱ)吸附的热力学和动力学过程.

(2) 当加入的盐分为 NaCl 时,随着添加盐度的增长($0 \sim 5\%$),最大吸附量和吸附强度迅速降低,且使土壤 Hg 的吸附速率显著下降;当加入的盐分为 Na_2SO_4 时,随着盐度的增长,最大吸附量和吸附强度小幅下降,对土壤 Hg 吸附速率影响不显著.

(3) 土壤中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量对 Hg(Ⅱ)最大吸附量之间可以用对数模型刻画, Cl^- 对 Hg 吸附速率之间表现为线性关系.

(4) 高浓度的 NaCl 环境极其不利于 Hg(Ⅱ)在污灌区土壤中的吸附及固持.

参考文献:

- [1] 农业部环境监测总站. 1996-1999 第二次中国污水灌溉普查报告[R], 1999.
- [2] 张学询, 王连平, 宋胜焕. 天津污灌区土壤, 作物重金属污染状况的研究[J]. 中国环境科学, 1988, **8**(2): 20-26.
- [3] 王祖伟, 张辉. 天津污灌区土壤重金属污染环境质量与环境效应[J]. 生态环境, 2005, **14**(2): 211-213.
- [4] Tarchouna L G, Merdy P, Raynaud M, *et al.* Effects of long-term irrigation with treated wastewater. Part I: Evolution of soil physico-chemical properties[J]. Applied Geochemistry, 2010, **25**(11): 1703-1710.
- [5] Hamilton A J, Stagnitti F, Xiong X Z, *et al.* Wastewater irrigation: The state of play[J]. Vadose Zone Journal, 2007, **6**(4): 823-840.
- [6] 尹建道, 吴春森, 杨进军, 等. 天津市盐碱土面积考证及其动态分析[J]. 天津农业科学, 2006, **12**(1): 1-4.
- [7] Smith S R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge[J]. Environment International, 2009, **35**(1): 142-156.
- [8] Ghallab A, Usman A A R. Effect of sodium chloride-induced salinity on phyto-availability and speciation of Cd in soil solution[J]. Water Air and Soil Pollution, 2007, **185**(1-4): 43-51.
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [10] 王美丽, 李军, 岳甫均, 等. 天津盐渍化农田土壤盐分变化特征[J]. 生态学杂志, 2011, **30**(9): 1949-1954.
- [11] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **156**(1): 2-10.
- [12] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **277**(1): 1-18.
- [13] Yin Y J, Allen H E, Huang C P, *et al.* Adsorption/desorption isotherms of Hg(II) by soil[J]. Soil Science, 1997, **162**(1): 35-45.
- [14] Liu J, Dai J L, Wang R Q, *et al.* Adsorption/desorption and fate of mercury (II) by typical black soil and red soil in China[J]. Soil & Sediment Contamination, 2010, **19**(5): 587-601.
- [15] Liao L, Selim H M, Delaune R D. Mercury Adsorption-Desorption and Transport in Soils[J]. Journal of Environmental Quality, 2009, **38**(4): 1608-1616.
- [16] Yin Y, Allen H E, Li Y, *et al.* Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, chloride, and organic matter[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, **25**(4): 837-844.
- [17] Zhang J, Dai J L, Wang R Q, *et al.* Adsorption and desorption of divalent mercury (Hg^{2+}) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, **335**(1-3): 194-201.
- [18] Gilmour J T. Inorganic complexes of divalent mercury in natural water systems[J]. Environmental Letters, 1971, **2**(3): 143-152.
- [19] Yang Y K, Zhang C, Shi X J, *et al.* Effect of organic matter and pH on mercury release from soils[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2007, **19**(11): 1349-1354.
- [20] Kim C S, Rytuba J J, Brown Jr G E. EXAFS study of mercury (II) sorption to Fe-and Al-(hydr) oxides: II. Effects of chloride and sulfate [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **270**(1): 9-20.
- [21] Yin Y J, Allen H E, Huang C P, *et al.* Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(2): 496-503.

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 Longjing 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 FeMo 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, LU 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