

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第6期

Vol.35 No.6

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

北京地区冬夏季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析·····	廖晓农, 张小玲, 王迎春, 刘伟东, 杜佳, 赵玲慧 (2031)
阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究·····	苗红妍, 温天雪, 王跃思, 刘子锐, 王丽, 兰中东 (2045)
上海地铁站台大气颗粒物中过渡金属研究·····	包良满, 雷前涛, 谈明光, 李晓林, 张桂林, 刘卫, 李燕 (2052)
七一冰川地区苔藓中重金属元素含量研究·····	马娟娟, 李真 (2060)
冬季东海、南黄海中 DMS 和 DMSP 浓度分布及影响因素研究·····	宋以柱, 张洪海, 杨桂朋 (2067)
大亚湾石化排污海域重金属污染及生态风险评价·····	徐姗姗, 李纯厚, 徐娇娇, 肖雅元, 林琳, 黄小平 (2075)
深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征·····	王鑫璇, 张鸿, 何龙, 沈金灿, 柴之芳, 杨波, 王艳萍 (2085)
表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析·····	孙玉川, 沈立成, 袁道先 (2091)
桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程·····	唐文魁, 陶贞, 高全洲, 毛海若, 姜光辉, 焦树林, 郑雄波, 张乾柱, 马赞文 (2099)
汾河源区不同景观带水文过程研究·····	杨永刚, 李彩梅, 秦作栋, 邹松兵 (2108)
北京市通州区地下水分层质量评价及水化学特征·····	郭高轩, 琚宜文, 翟航, 许亮, 沈媛媛, 纪轶群 (2114)
光透法定量两相流中流体饱和度的模型及其应用·····	章艳红, 叶淑君, 吴吉春 (2120)
紫色土坡耕地氮淋溶过程及其环境健康效应·····	陈维梁, 高扬, 林勇明, 朱波, 徐亚娟, 于贵瑞, 吴承祯 (2129)
基于非点源溶解态氮负荷估算的率水流域土地利用结构优化研究·····	陆宇超, 毕孟飞, 李泽利, 沙健, 王玉秋, 钱丽萍 (2139)
镇江老城区古运河沉积物氮及有机质垂向分布及污染评价·····	周晓红, 李义敏, 周艺, 卫安平, 周广顺, 肖思思 (2148)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中可溶性无机氮的影响·····	杨文斌, 李阳, 孙共献 (2156)
湖泊沉积物短时间反复扰动下悬浮物上生物有效磷的动态变化·····	武晓飞, 李大鹏 (2164)
不同扰动强度下城市重污染河道底泥对磷吸收和固定的影响·····	王尚, 李大鹏 (2171)
池塘残饵对底泥氮、磷释放影响的模拟研究·····	吕元蛟, 李瑞娇, 张念, 赵峰, 谢从新, 张敏 (2178)
再悬浮过程中河流底泥 PAHs 的迁移与释放·····	王晓慧, 毕春娟, 韩景超 (2185)
低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响·····	赵士波, 孙荣国, 王定勇, 王小文, 张成 (2193)
活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂·····	刘海龙, 张忠民, 赵霞, 焦茹媛 (2201)
准分子灯光照降解水中烷基酚的动力学·····	刘玉海, 叶招莲, 文颖频, 毕承路 (2209)
AF + BAF 用于处理树脂化工集中区废水厂尾水的研究·····	涂勇, 刘伟京, 张耀辉, 徐军, 唐敏, 陈勇, 白永刚 (2216)
镉(II)-8-羟基喹啉分子印迹聚合物微球的合成及吸附性能研究·····	杨春艳, 陈复彬, 赵慧, 常自强, 章竹君 (2223)
微气泡曝气生物膜反应器同步硝化反硝化研究·····	刘春, 年永嘉, 张静, 张明, 张磊, 龚鹏飞, 肖太民, 李星 (2230)
聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究·····	唐丹琦, 王娟, 郑天龙, 刘建国, 汪群慧 (2236)
丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响·····	侍宽, 薛罡, 高品, 吴凡 (2241)
聚合氯化铝去除污泥水中磷的工艺优化·····	周振, 胡大龙, 乔卫敏, 陈冠翰, 蒋玲燕, 李震, 麦穗海 (2249)
鄱阳湖持久性有机污染物 (POPs) 长距离传输潜力模拟·····	弓晓峰, 向洪锐, 陈春丽, 周文斌, 王佳佳, 刘春英, 曾艳 (2256)
基于不确定性分析的垃圾焚烧烟气中重金属的土壤沉积及生态风险评估·····	廖志恒, 孙家仁, 吴兑, 范绍佳, 任明忠, 吕家扬 (2264)
农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策·····	谭冰, 王铁宇, 李奇峰, 张海燕, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (2272)
渤海湾海域 10 种鱼类中二噁英类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价·····	王莎莎, 高丽荣, 田益玲, 朱帅, 张芹 (2281)
基于荧光传感器 Frex 的特性检测水质环境中生物毒性物质·····	赵巍, 汪钊, 蔡强, 欧文斌, 孟凡国 (2287)
对苯二酚抑制铜绿微囊藻生长下藻毒素的产生与释放·····	张元春, 梁文艳, 赵远, 李飞贞, 曹敬灿, 胡绍杰 (2294)
基于沼液的培养基及产油小球藻藻种选育·····	赵凤敏, 梅帅, 曹有福, 丁进锋, 徐嘉杰, 李树君 (2300)
酸性矿山废水库周边土壤微生物多样性及氨氧化菌群落研究·····	刘莹, 王丽华, 郝春博, 李璐, 李思远, 冯传平 (2305)
河蚬 (<i>Corbicula fluminea</i>) 扰动对表层沉积物中氨氧化菌群落结构和丰度的影响·····	王雪, 赵大勇, 曾巾, 余多慰, 吴庆龙 (2314)
海洋油气田沉积物产甲烷活性及微生物生态·····	田琪, 王佳, 范晓蕾, 罗生军, 郭荣波, 邱艳玲 (2322)
DGGE 及 T-RFLP 分析光照下电位对细菌群落的影响·····	吴义诚, 邓欢, 肖勇, 赵峰 (2328)
重金属抗性解磷细菌的磷溶解特性研究·····	田江, 彭霞薇, 李霞, 孙雅君, 冯红梅, 江泽平 (2334)
1 株耐冷兼性嗜碱好氧反硝化菌的分离鉴定及反硝化特性·····	王兆阳, 陈国耀, 姜珂, 许培雅 (2341)
黑麦草-丛枝菌根对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响·····	江玲, 杨芸, 徐卫红, 王崇力, 陈蓉, 熊仕娟, 谢文文, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (2349)
黄河三角洲区土壤活性氮对盐分含量的响应·····	李玲, 仇少君, 陈印平, 赵西梅, 刘京涛, 陆兆华 (2358)
宁南山区不同草地土壤原位矿化过程中氮素的变化特征·····	蒋跃利, 赵彤, 闫浩, 黄懿梅 (2365)
长期施用四环素残留猪粪对土壤中耐药菌及抗性基因形成的影响·····	张俊, 杨晓洪, 葛峰, 王娜, 焦少俊, 叶波平 (2374)
长期不同耕作方式对紫色水稻土重金属含量及有效性的影响·····	常同举, 崔孝强, 阮震, 赵秀兰 (2381)
伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价·····	赵新儒, 特拉津·那斯尔, 程永毅, 詹江渝, 杨剑虹 (2392)
江苏如东互花米草盐沼湿地重金属分布及其污染评价·····	张龙辉, 杜永芬, 王丹丹, 高抒, 高文华 (2401)
小流域农业面源氮污染时空特征及与土壤呼吸硝化关系分析·····	欧阳威, 蔡冠清, 黄浩波, 耿晓君 (2411)
保护性耕作下小麦田土壤呼吸及碳平衡研究·····	张赛, 王龙昌, 黄召存, 贾会娟, 冉春燕 (2419)
米楮天然林和人工林土壤呼吸的比较研究·····	吴君君, 杨智杰, 翁发进, 刘小飞, 陈朝琪, 林伟盛, 王小红, 陈坦 (2426)
水力停留时间对复合式厌氧折流板反应器乙醇型发酵制氢系统的影响·····	刘晓桦, 张洪, 李永峰 (2433)
《环境科学》征订启事 (2208)	
《环境科学》征稿简则 (2400)	
信息 (2084, 2200, 2229, 2391)	

低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响

赵士波^{1,2}, 孙荣国¹, 王定勇^{1,3*}, 王小文², 张成¹

(1. 西南大学资源环境学院, 土壤有机/无机/生物界面交互作用实验室, 重庆 400715; 2. 西北大学城市与环境学院, 西安 710127; 3. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 为探究植被根系分泌物的主要成分低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响, 采用室内模拟试验, 探讨了酒石酸、柠檬酸及琥珀酸对汞的还原、氧化反应的影响, 并分析了其相应的作用机制. 结果表明, 酒石酸对汞还原反应有明显的促进作用, 柠檬酸有抑制作用. 低浓度琥珀酸对汞还原反应有促进作用, 高浓度为抑制作用. 酒石酸还原 Hg^{2+} 的反应为二级动力学反应, 速率常数为 $0.0014 \sim 0.0056 \text{ L} \cdot (\text{ng} \cdot \text{min})^{-1}$. 3 种有机酸在反应初期对 Hg^0 表现出一定的氧化作用, 但随后被氧化的 Hg^0 又被重新还原. 3 种有机酸对 Hg^0 的氧化能力顺序为: 柠檬酸 > 酒石酸 > 琥珀酸.

关键词: 汞; 还原; 氧化; 酒石酸; 柠檬酸; 琥珀酸

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)06-2193-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.06.021

Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Redox Reactions of Mercury

ZHAO Shi-bo^{1,2}, SUN Rong-guo¹, WANG Ding-yong^{1,3}, WANG Xiao-wen², ZHANG Cheng¹

(1. College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-scale Interfacial Process, Chongqing 400715, China; 2. College of Urban and Environmental Science, Northwest University, Xi'an 710127, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: To study the effects of the main component of vegetation root exudates-low molecular weight organic acids on the redox reactions of mercury, laboratory experiments were conducted to investigate the roles of tartaric, citric, and succinic acid in the redox reactions of mercury, and to analyze their interaction mechanism. The results indicated that tartaric acid significantly stimulated the mercury reduction reaction, while citric acid had inhibitory effect. Succinic acid improved the reduction rate at low concentration, and inhibited the reaction at high concentration. The mercury reduction rate by tartaric acid treatment was second-order with respect to Hg^{2+} concentration, ranging from $0.0014 \text{ L} \cdot (\text{ng} \cdot \text{min})^{-1}$ to $0.0056 \text{ L} \cdot (\text{ng} \cdot \text{min})^{-1}$. All three organic acids showed a capacity for oxidizing Hg^0 in the early stage, but the oxidized Hg^0 was subsequently reduced. The oxidation capacity of the three organic acids was in the order of citric acid > tartaric acid > succinic acid.

Key words: mercury; reduction; oxidation; tartaric acid; citric acid; succinic acid

汞作为全球性污染物, 在自然界以 3 种价态存在: 0、+1 及 +2. 不同价态汞的物理化学特性及迁移转化规律差别很大^[1], 其中, $\text{Hg}(0)$ 与 $\text{Hg}(\text{II})$ 相互转换的氧化还原过程是汞生物地球化学循环的重要过程^[1,2]. 该过程在大气、水体及土壤中均可发生.

自从 20 世纪 Smith 等^[3]首次报道了新建水库鱼体汞含量异常偏高的现象之后, 水库汞的地球化学行为成为研究热点. 三峡水库作为我国最大的水库, 其特殊的调度方式使其在库周形成垂直高度为 30 m, 面积超过 400 km^2 的消落带^[4]. 消落带在出露期间, 大片区域会生长出茂密的草本植被或被当地农户用于农作物种植. 植被在生长过程中会向周围土壤释放大量的根系分泌物, 淹水过程中根系分泌物会随之进入水体. 根系分泌物成分复杂, 其中包含的大量低分子有机酸不仅通过络合、吸附作用影响重金属的迁移转化^[5], 同时其氧化还原特性也

对重金属形态转化及迁移产生重要影响^[6]. 因而, 该过程势必对水库消落带土壤及水体汞的氧化还原行为产生影响.

酒石酸、柠檬酸及琥珀酸为植被根系分泌物中典型的 3 种低分子有机酸. 研究显示, 植物在重金属胁迫条件下会分泌低分子有机酸并促进重金属的溶解^[7,8]. Pellet 等^[7]发现, 在土壤铝胁迫下, 玉米根系会分泌大量柠檬酸、酒石酸, 增强了植物对铝的耐受能力. 另有报道称, 土壤镉胁迫条件下, 硬质小麦根际土壤可检测到大量的琥珀酸、乙酸等水溶性低分子有机酸, 而在非根际土壤中未检测到^[8]. 而外加柠檬酸、酒石酸、琥珀酸等对土壤中的 Cd、

收稿日期: 2013-10-10; 修订日期: 2013-12-17

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 (41373113, 41173116); 中国博士后科学基金项目 (2013M542242)

作者简介: 赵士波 (1987 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学, E-mail: interests1205@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dywang@swu.edu.cn

Cu、Zn、Pb、Fe、Mn、U 等重金属均有一定的活化能力^[9~13]。室内模拟试验显示,不同类型的低分子有机酸可不同程度地促进土壤汞解吸,这表明其对土壤中的汞也有一定的活化作用^[14,15]。目前普遍认为,低分子有机酸对土壤重金属的活化作用是酸化、络合、还原及微生物共同作用的结果。然而,不同重金属因其自身的特殊性必然存在差异。低分子有机酸对汞到底有无氧化或还原作用?各种作用之间是否存在何种关系?这些问题仍需要进一步探索。

基于低分子有机酸对水库汞的环境地球化学行为有重要影响,目前对低分子有机酸与汞相互作用的氧化还原特性不明了,本研究采用室内模拟试验,探讨了酒石酸、柠檬酸及琥珀酸对汞的氧化、还原作用的影响,并分析了这 3 种低分子有机酸与汞的相互作用机制,以期为进一步研究低分子有机酸对汞形态转化的影响,探讨根系分泌物与汞的相互作用提供参考文献。

1 材料与方法

1.1 试验材料与准备

试验中所需试剂为:氯化汞 [$\text{Hg}(\text{Cl})_2$, 北京北方伟业化工技术研究院], 氯化亚锡 (SnCl_2 , 天津阿法爱莎化学有限公司), 酒石酸、柠檬酸、琥珀酸 (成都市科龙化工试剂厂)。以上试剂均为优级纯。试验过程中所使用的所有玻璃仪器在使用前均用硝酸 (25%, 体积比) 浸泡 24 h, 然后经马弗炉 500℃ 灼烧 30 min, 在洁净无汞的环境下冷却后使用。试验所使用的管子均为聚四氟乙烯管 (Brooks Rand)。为避免污染,在试验过程中需佩戴一次性手套并防止交叉污染。无汞超纯水 (18.2 MΩ·cm, Millipore integral 3, Molsheim France) 水温为 25℃, 室内温度为 25℃ ± 2℃。

1.2 试验装置

试验装置 (图 1、图 2) 由洁净无汞的石英气泡瓶作为反应器连接构成, 以高纯氩气为载气 (流量为 5 mL·s⁻¹), 经金汞齐净化后进入反应器, 将反应生成的 Hg^0 吹出, 经 Soda lime 干燥剂 (购自 Sigma-Aldrich 公司, 德国产) 除湿后用金汞齐管富集生成的 Hg^0 , 再用 CVAFS (Moedl III, Brookrand, USA) 测定其质量。为避免光照的影响, 反应均在黑暗条件下 (气泡瓶外部使用锡箔纸包裹并放置在黑箱内) 完成。

1.3 试验方法与设计

为研究酒石酸、柠檬酸及琥珀酸对汞还原反应

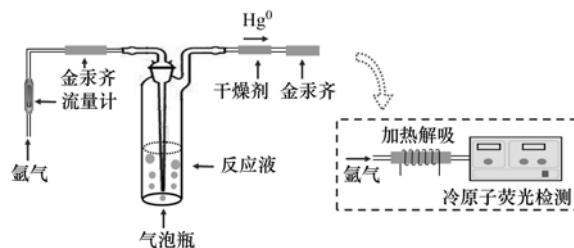


图 1 汞还原反应试验装置示意

Fig. 1 Schematic of the reactor for reduction of mercury

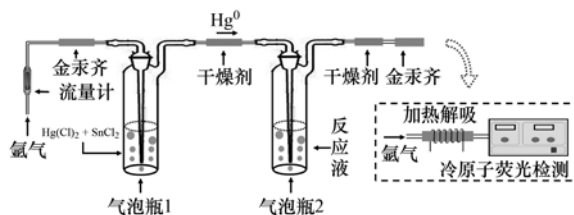


图 2 汞氧化反应试验装置示意

Fig. 2 Schematic of the reactor for oxidation of mercury

的影响,采用图 1 所示装置。首先向洁净无汞的气泡瓶内注入一定量无汞超纯水,分别添加酒石酸、柠檬酸或琥珀酸 (未加酸的处理为对照),为了去除水和试剂中的痕量汞,在加入汞试剂前应至少通气 30 min 以上,然后准确加入汞标液。加入各试剂后反应液体积为 100 mL, Hg^{2+} 的浓度为 20 ng·L⁻¹, 3 种酸的浓度梯度均设置为: 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mmol·L⁻¹。每隔 10 min 取下金汞齐管,同时换上另一根金汞齐管,依次交替。采用 CVAFS 测定金汞齐中富集的 Hg^0 量,即可获得各时间段 (0 ~ 10、0 ~ 20、0 ~ 30、0 ~ 40 min) 反应液中生成 Hg^0 的量。

为研究酒石酸、柠檬酸及琥珀酸对汞氧化反应的影响,采用图 2 所示装置。首先分别向气泡瓶 1 和气泡瓶 2 内加入一定量洁净无汞的超纯水,然后向气泡瓶 1 中加入 SnCl_2 、气泡瓶 2 加入酒石酸、柠檬酸或琥珀酸 (未加酸的处理为对照)。通入氩气 > 30 min 以去除水和试剂中的痕量汞。再向气泡瓶 1 加入汞标。加入各试剂后两气泡瓶内反应液体积均为 100 mL, 气泡瓶 1 内 Hg^{2+} 的浓度为 20 ng·L⁻¹、 SnCl_2 浓度为 5×10^{-3} mol·L⁻¹, 气泡瓶 2 内 3 种酸的浓度梯度均设置为: 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mmol·L⁻¹。气泡瓶 1 内反应生成的 Hg^0 (2000 pg) 随载气进入气泡瓶 2 内与有机酸发生氧化反应,剩余的 Hg^0 经金汞齐富集后用 CVAFS 测定。试验中所有处理均设 3 个重复。

1.4 计算方法

酒石酸还原 Hg^{2+} 反应的级数采用尝试法作图

计算^[16]. 按照二级动力学进行拟合:

$$[1/c(\text{Hg}^{2+})_t] - [1/c(\text{Hg}^{2+})_0] = kt \quad (1)$$

式中, $c(\text{Hg}^{2+})_t$ 和 $c(\text{Hg}^{2+})_0$ 分别指 t 时刻和 0 时刻溶液中 Hg^{2+} 的浓度, k 指反应速率常数.

CVAFS 测定的 Hg^0 的质量 (F , pg) 由公式 (2) 计算:

$$F = X_1/X_0 \quad (2)$$

式中, X_0 为单位质量的 Hg^0 所对应峰面积值 (pg^{-1}), X_1 为样品测得峰面积值 (不计单位).

被有机酸氧化的 Hg^0 的质量 (Y , pg) 采用公式 (3) 计算:

$$Y = (2000 - X_2) - (2000 - X_3) \quad (3)$$

式中, X_2 为气泡瓶 2 内 Hg^0 与有机酸发生氧化后剩余的质量 (pg), X_3 为气泡瓶 2 内 Hg^0 经纯水 (即对照处理) 后剩余的质量 (pg).

试验数据在剔除异常值后采用 Excel 2007 和 Origin 8.0 进行分析作图.

2 结果与分析

2.1 不同类型的低分子有机酸对汞还原反应的影响

在不同有机酸处理下, 反应器内 Hg^0 的产生量均表现为上升趋势 (图 3). 相比之下, 酒石酸处理下的 Hg^0 释放速率明显高于柠檬酸、琥珀酸及对照处理, 其中柠檬酸处理下的 Hg^0 释放速率最低. 有酒石酸的处理, 反应第 10 min, Hg^0 释放量均达到释放总量的 90% 以上, 之后趋于平缓. 对照、柠檬酸及琥珀酸的处理, 反应前 10 min Hg^0 释放速率较快, 之后趋于缓慢上升, 反应 30 min 后 Hg^0 释放量达到 90%. 可见, 不同的有机酸处理下的汞还原反应速率完全不同.

有酒石酸的处理, 反应器内汞释放量均高于对照. 与此相反, 柠檬酸处理下的汞释放量均低于对照. $0.5 \sim 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 琥珀酸处理下的汞释放量高于对照; $2 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理下的汞释放量低于对照. 可见, 酒石酸对汞还原反应表现出明显的促进作用, 柠檬酸表现为抑制作用. 不同浓度琥珀酸对汞还原反应的作用效果不同, 低浓度表现为促进作用, 高浓度表现为抑制作用. 由方差分析发现, 除 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 柠檬酸与琥珀酸间差异不显著 ($P = 0.69$), 其余相同浓度下的各有机酸处理两两间均存在显著性差异 ($P < 0.05$). 这进一步说明, 各有机酸与汞的作用机制是不同的, 进而对汞还原反应表现出不同的影响.

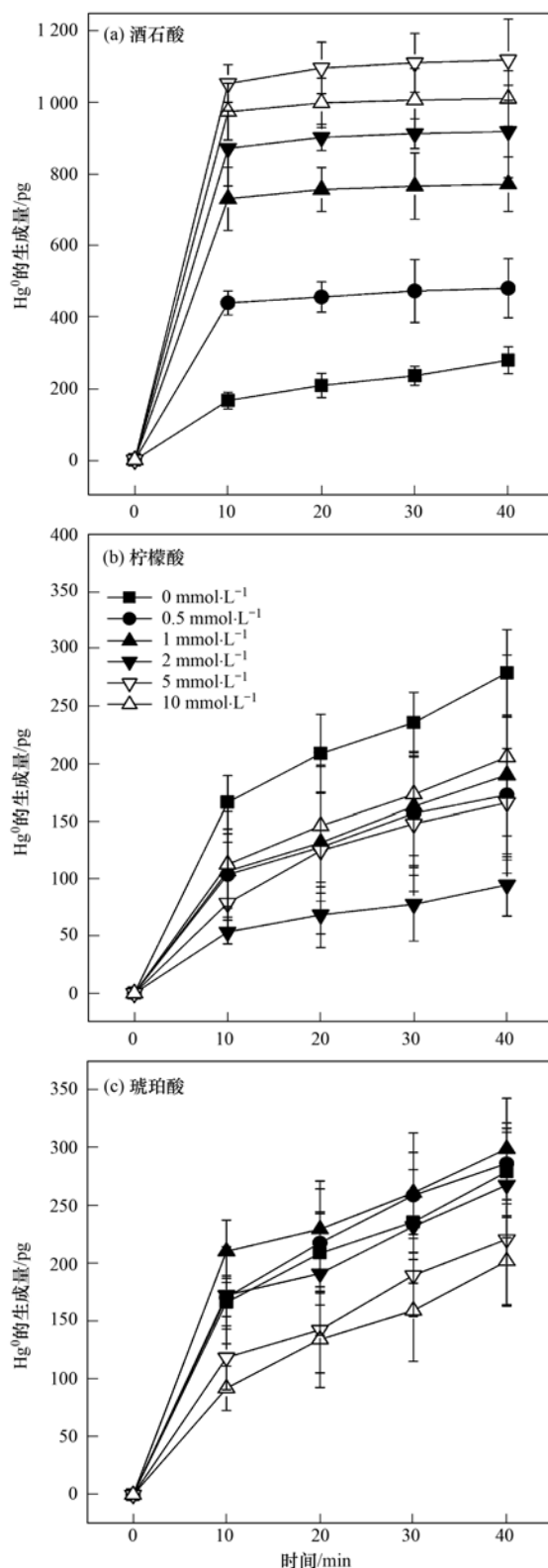


图3 3种有机酸处理下, 反应液中 Hg^0 生成量随时间的变化趋势

Fig. 3 Hg^0 emission flux for tartaric, citric, and succinic acid treatments

未添加任何有机酸的条件下, 反应液中仍有少量 Hg^0 持续生成. 这主要归因于以下两个方面: 一

方面,汞标准试剂中最初含有微量的溶解性气态汞(dissolved gaseous mercury, DGM),通气之后,该部分汞以气态 Hg^0 的形式被吹出. 因此,在反应初期有少量 Hg^0 迅速释放. 另一方面,随着溶液中 DGM 的浓度不断降低, $\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0$ 平衡逐渐向生成 Hg^0 的方向移动, Hg^0 释放量趋于缓慢增加. 有机酸对汞还原反应的促进作用存在两种可能的机制:有机酸包含的某些活性基团对 Hg^{2+} 有一定的还原作用^[17]; 有机酸在汞还原过程中只起到电子传递的作用,促进汞的还原反应^[18]. 酒石酸对 Hg^{2+} 还原反应促进作用明显,并且其常作为 Cr(VI) 还原剂^[19,20],由此推断,酒石酸对 Hg^{2+} 有一定的还原作用. 与酒石酸相比,低浓度的琥珀酸在汞还原过程中只是间接地起到了电子传递作用,并没有作为还原剂直接发生反应. 而柠檬酸与高浓度的琥珀酸对汞还原反应的抑制作用可能与有机酸和汞的络合作用有关. 有机酸与 Hg^{2+} 发生络合反应形成稳定的络合物,使 $\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0$ 平衡向生成 Hg^{2+} 的方向移动,从而抑制了汞的还原作用. 另外,也有可能是有机酸将 Hg^{2+} 还原产生的 Hg^0 重新氧化所致.

2.2 不同浓度低分子有机酸对汞还原反应的影响

随着有机酸浓度的升高,3 种有机酸处理下的汞释放量呈现不同的趋势(图 4). 酒石酸及琥珀酸处理下,随着浓度的升高,汞释放量先上升后下降;柠檬酸正好相反. 低浓度琥珀酸通过电子传递作用促进了汞的还原反应. 随着浓度逐渐升高,琥珀酸与汞的络合作用越来越强,当浓度升高为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,络合作用控制了整个反应体系,从而抑制了汞的还原. 柠檬酸对汞还原反应的抑制作用随着浓度的增加先增强后减弱,可能是络合、氧化及还原共同作用的结果.

随酒石酸浓度的增加,其对汞的还原作用先增强后减弱. 各浓度酒石酸对汞的还原量依次为 201.42、492.61、639.54、839.75 和 731.72 pg,占溶液总汞的 10.07%、24.63%、31.98%、41.99% 和 36.59%. 动力学计算发现,酒石酸还原 Hg^{2+} 的反应为二级动力学反应,且反应速率常数随酒石酸浓度的升高先增加后减小(表 1). 有研究认为,有机质与金属离子的氧化还原作用主要通过络合分子内或分子外电子传递完成^[18,21]. 络合作用形成的共用电子对被金属一方获得从而还原. 络合与还原是既竞争又相关的两个过程:当络合作用较强时,还原现象则减弱;而还原作用的产生又得益于络合作用中形成的共用电子对^[17,22]. 当酒石酸浓度高于 5

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液的释汞量及反应速率常数均有所下降,但仍高于其他浓度($0.5 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)下的释汞量及速率常数. 这时,高浓度酒石酸与汞的络合作用增强,形成的络合物稳定性较高,则还原现象被减弱.

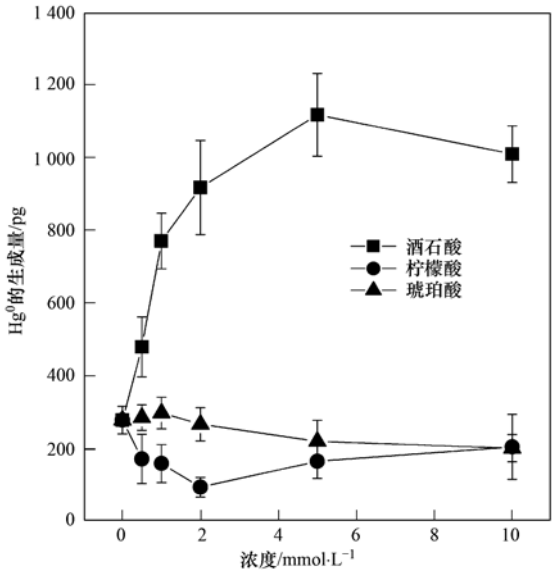


图 4 不同浓度的低分子有机酸对汞还原反应的影响

Fig. 4 Influence of low molecular weight organic acids concentration on mercury reduction

表 1 不同浓度酒石酸条件下,汞的还原速率常数 k 值

Table 1 Measured rate constants of mercury reduction (k) for the treatments with different tartaric acid concentration

浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$k \times 10^{-3} / \text{L} \cdot (\text{ng} \cdot \text{min})^{-1}$	回归系数
0.5	1.40	0.98
1.0	3.00	0.99
2.0	3.60	0.98
5.0	5.60	0.99
10.0	4.80	0.98

2.3 3 种有机酸对汞氧化反应的影响

对照处理中,汞的氧化量为 0; 3 种有机酸处理下的汞氧化量均 >0 ,且表现为先增加后趋于零的趋势(表 2,图 5). 可见,3 种有机酸在反应初期对汞的氧化起到一定促进作用. 由此推断,3 种有机酸对 Hg^0 均有一定的氧化作用. 对照处理中,系统中的汞未发生转化. 3 种有机酸处理下,反应初期系统中的汞发生了氧化反应,然而于 10 min(酒石酸、琥珀酸)或 20 min(柠檬酸)后氧化量均趋于零,与此同时, Hg^0 的释放量随之增加,系统中的汞最终均以 Hg^0 的形式释放(表 2). 这说明反应初期被有机酸氧化的 Hg^0 随后又被重新还原. 柠檬酸处理下,汞的氧化量为 32.99 ~ 501.31 pg,占溶液中总汞量

的 1.65% ~ 25.07%。酒石酸处理下的汞氧化量为 10.54%。琥珀酸处理下的汞氧化量为 17.19 ~ 86.49 ~ 210.80 pg, 占溶液总汞量的 4.32% ~ 79.76 pg, 占溶液总汞量的 0.86% ~ 3.52%。

表 2 3 种有机酸处理下, 汞氧化反应质量平衡¹⁾

Table 2 Mass balance of mercury oxidation for the treatments of tartaric, citric, and succinic acid											
处理	浓度 /mmol·L ⁻¹	汞源 /pg	X ₂ /pg			空白(2000-X ₃)/pg			Y/pg		
			0 ~ 5 min	0 ~ 10 min	0 ~ 20 min	0 ~ 5 min	0 ~ 10 min	0 ~ 20 min	0 ~ 5 min	0 ~ 10 min	0 ~ 20 min
对照	0	2 000	1 498.77	2 000	2 000	501.23	0	0	0	0	0
	0.5	2 000	1 399.50	1 998.44	1 999.87	501.23	0	0	99.28	1.57	0.13
	1	2 000	1 412.28	1 998.87	1 999.63	501.23	0	0	86.49	1.13	0.37
	2	2 000	1 381.16	1 997.50	1 999.73	501.23	0	0	117.61	2.50	0.28
	5	2 000	1 377.27	1 995.96	1 997.87	501.23	0	0	121.51	4.04	2.13
	10	2 000	1 287.98	1 998.79	1 999.03	501.23	0	0	210.78	1.21	0.97
酒石酸	0.5	2 000	1 465.79	1 981.65	1 999.68	501.23	0	0	32.99	18.35	0.32
	1	2 000	1 347.67	1 975.22	1 998.64	501.23	0	0	151.11	24.78	1.36
	2	2 000	1 321.75	1 954.54	1 999.24	501.23	0	0	177.02	45.46	0.76
	5	2 000	1 011.56	1 993.01	1 997.21	501.23	0	0	487.22	6.99	2.79
	10	2 000	997.47	1 803.99	1 998.08	501.23	0	0	501.31	196.01	1.92
	0.5	2 000	1 481.58	1 999.62	1 999.83	501.23	0	0	17.19	0.38	0.17
柠檬酸	1	2 000	1 468.61	1 999.11	1 999.48	501.23	0	0	30.17	0.89	0.53
	2	2 000	1 457.46	1 998.68	1 999.42	501.23	0	0	41.32	1.33	0.58
	5	2 000	1 419.01	1 999.02	1 999.69	501.23	0	0	79.76	0.98	0.31
	10	2 000	1 428.37	1 998.65	1 999.53	501.23	0	0	70.40	1.35	0.47
	0.5	2 000	1 481.58	1 999.62	1 999.83	501.23	0	0	17.19	0.38	0.17
	1	2 000	1 468.61	1 999.11	1 999.48	501.23	0	0	30.17	0.89	0.53
琥珀酸	2	2 000	1 457.46	1 998.68	1 999.42	501.23	0	0	41.32	1.33	0.58
	5	2 000	1 419.01	1 999.02	1 999.69	501.23	0	0	79.76	0.98	0.31
	10	2 000	1 428.37	1 998.65	1 999.53	501.23	0	0	70.40	1.35	0.47
	0.5	2 000	1 481.58	1 999.62	1 999.83	501.23	0	0	17.19	0.38	0.17

1) X₂ 表示气泡瓶 2 内 Hg⁰ 与有机酸发生氧化后剩余的量 (pg); X₃ 表示气泡瓶 2 内 Hg⁰ 经纯水 (即对照处理) 后剩余的量 (pg); Y 表示被有机酸氧化的 Hg⁰ 的量 (pg)

随着有机酸浓度的升高, 3 种有机酸处理下的汞氧化量总体呈现上升趋势 (图 6)。3 种有机酸对 Hg⁰ 的氧化能力顺序为: 柠檬酸 > 酒石酸 > 琥珀酸。尽管柠檬酸对 Hg⁰ 的氧化作用是短暂的, 但其也是造成 2.1 节中柠檬酸对 Hg²⁺ 的还原起抑制作用的原因之一。同样, 因酒石酸及低浓度的琥珀酸对 Hg²⁺ 的还原均有一定促进作用, 所以二者对 Hg⁰ 的氧化作用必然较弱。

3 讨论

汞的还原过程使其转化为气态单质汞, 该过程在一定程度上减少了局部地区的汞负荷^[23], 但 Hg⁰ 在大气中的滞留时间可达 0.5 ~ 2 a^[24], 能随大气环流长距离迁移, 通过干湿沉降造成全球性汞污染^[25]。汞的氧化过程所形成的 Hg²⁺ 是汞发生甲基化反应的主要形态^[26,27]。可见, 汞的氧化还原对其迁移、形态转化及生物活性都有重要影响。三峡水库消落带植被的生长势必使大量的根系分泌物进入土壤及水体, 进而对汞的氧化还原行为产生影响。目前对于根系分泌物与汞氧化、还原作用机制仍不明了。

根系分泌物中所含的大量低分子有机酸可能是体现其氧化还原特性的主要成分。研究发现, 腐殖质在氧化还原化学中既能作为电子供体, 也能作为

电子受体, 同时还可以作为电子传递体^[28]。大多数研究认为, 醌基是负责腐殖酸氧化还原特性的主要功能基团^[29~31]。但越来越多的证据显示, 在腐殖酸的氧化还原角色中起作用的远远不止醌基一种基团。羧基、氨基、羟基等非醌基团对腐殖酸的电子传递能力贡献达 21% ~ 66%^[32]。本研究结果也发现, 分子结构中只包含羧基和醇羟基的酒石酸及低浓度的琥珀酸对汞的还原反应起到一定促进作用。酒石酸、柠檬酸及琥珀酸对汞的氧化反应均呈现促进作用。3 种有机酸对 Hg⁰ 氧化能力的顺序为: 柠檬酸 > 酒石酸 > 琥珀酸。还原作用强时氧化作用必然弱, 反之亦然。这在一定程度上解释了有机酸对土壤汞的活化效应。

研究显示, 有机酸包含的羧基、羟基等官能团可与重金属相互络合, 并且柠檬酸、酒石酸、琥珀酸常作为络合剂活化土壤重金属^[33,34]。由此推测, 在汞与有机酸相互作用过程中络合、氧化、还原作用同时存在。在自然环境中, 汞会优先与腐殖酸中的巯基等还原性含硫基团结合, 而非羧基等含氧基团^[35]。汞与含硫基团 (例如硫醇) 结合的稳定系数远大于含氧基团 (例如柠檬酸、酒石酸和 EDTA)^[36]。本研究中的柠檬酸、酒石酸及琥珀酸分子结构中活性官能团为羧基和醇羟基。因而, 3 种低分子有机酸与汞结合的稳定性并不高。相比之

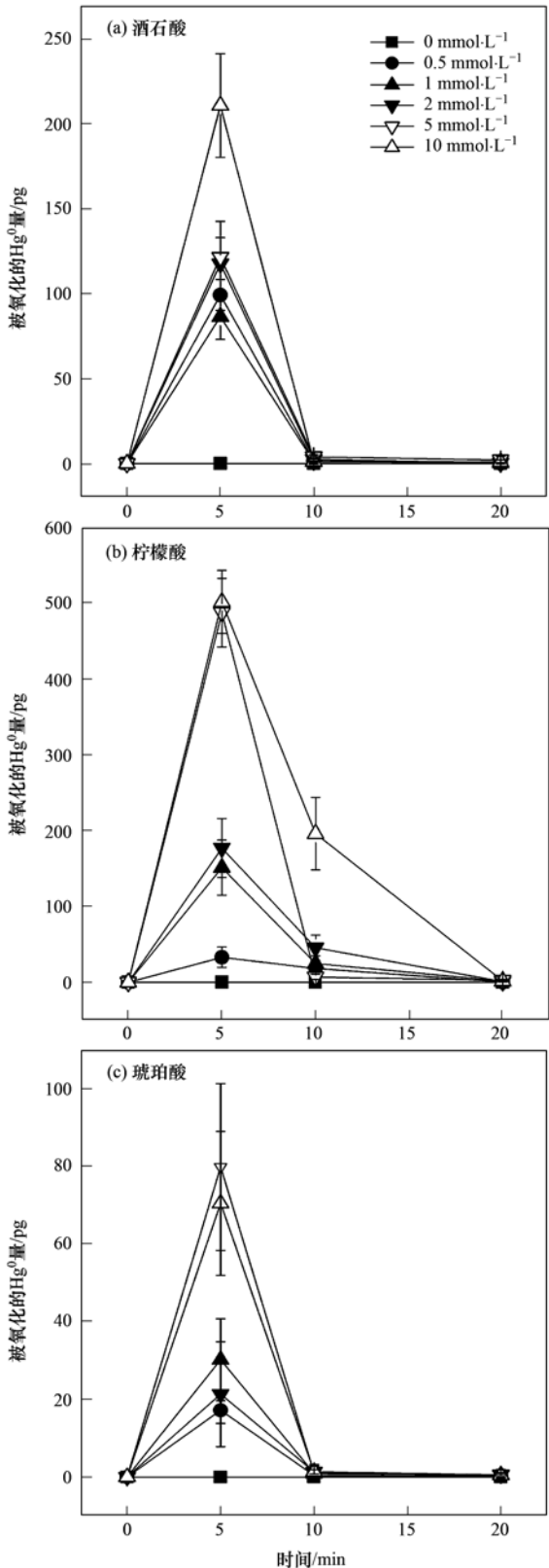


图5 3种有机酸处理下,被氧化的 Hg^0 量随时间的变化趋势
Fig. 5 Production trends of oxidized Hg^0 over time for tartaric, citric, and succinic acid treatments

下,3种有机酸中柠檬酸活性位点最多,与汞络合的稳定性也最高.柠檬酸-汞络合物的稳定系数为

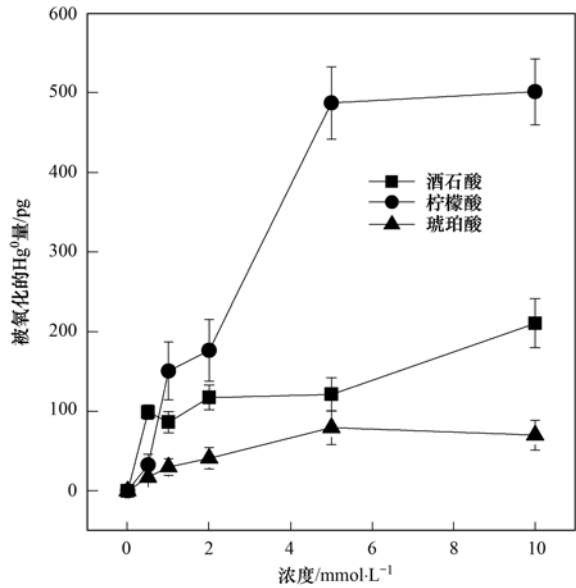


图6 不同浓度低分子有机酸对汞氧化反应的影响
Fig. 6 Influence of low molecular weight organic acids concentration on mercury oxidation

10^{10.9}[36]. 本研究发现,在络合、还原及氧化共同作用下,酒石酸对汞的还原作用较强,最高还原量占溶液总汞的41.99%.柠檬酸对汞的氧化作用较强,最高氧化量占溶液总汞的25.07%.与前两者相比,琥珀酸对汞的还原及氧化作用较弱.本试验均在黑暗条件下进行,一方面避免了光辐射对汞的氧化还原作用,另一方面防止了有机酸的光解(有报道称,有机酸光解产生的HO₂促进Hg(II)的还原作用[37]).因而,该试验结果适用于土壤根系环境中汞的迁移转化.

本研究发现,3种有机酸对汞还原及氧化反应的影响各异.有机酸的氧化还原特性受其自身结构和基团的影响.酒石酸分子内包含2个α-OH,羟基属于给电子基团,这可能是酒石酸对Hg²⁺有较强还原作用的原因.而羧基是强吸电子基团,柠檬酸分子内包含3个羧基可能是其氧化性较强的原因.琥珀酸分子内只包含2个羧基,无论是活性官能团还是分子量均是三者中最小的,因而其与汞相互作用的活性位点相对较少,导致其与汞的相互作用较弱.

4 结论

(1)3种有机酸对汞的还原反应影响各异.酒石酸对汞还原反应表现出明显的促进作用,柠檬酸表现为抑制作用.不同浓度琥珀酸对汞还原反应的作用效果不同,低浓度表现为促进作用,高浓度表现

为抑制作用。

(2) 酒石酸还原 Hg^{2+} 的反应为二级动力学反应, 且反应速率常数随酒石酸浓度的升高先增大后减小。

(3) 3 种有机酸在反应初期对 Hg^0 表现出一定的氧化作用, 但随后被氧化的 Hg^0 又被重新还原。3 种有机酸对 Hg^0 的氧化能力顺序为: 柠檬酸 > 酒石酸 > 琥珀酸。

参考文献:

- [1] 何天容, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1768-1774.
- [2] 丁振华, 王文华, 瞿丽雅, 等. 贵州万山汞矿区汞的环境污染及对生态系统的影响[J]. 环境科学, 2004, **25**(2): 111-114.
- [3] Smith F A, Sharma R P, Lynn R I, *et al.* Mercury and selected pesticide levels in fish and wildlife of Utah: levels of mercury, DDT, DDE, dieldrin and PCB in fish [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1974, **12**(2): 218-223.
- [4] 牛志明, 解明曙. 三峡库区水库消落区水土资源开发利用的前期思考[J]. 科技导报, 1998, (4): 61-62.
- [5] Hammer D, Keller C. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants [J]. Journal of Environmental Quality, 2002, **31**(5): 1561-1569.
- [6] 徐卫红, 黄河, 王爱华, 等. 根系分泌物对土壤重金属活化及其机理研究进展[J]. 生态环境, 2006, **15**(1): 184-189.
- [7] Pellet D M, Grunes D L, Kochian L V. Organic acid exudation as an aluminum-tolerance mechanism in maize (*Zea mays* L.) [J]. Planta, 1995, **196**(4): 788-795.
- [8] Cieřliński G, Van Rees K C J, Szmigielska A M, *et al.* Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation [J]. Plant and Soil, 1998, **203**(1): 109-117.
- [9] Han F, Shan X Q, Zhang S Z, *et al.* Enhanced cadmium accumulation in maize roots—the impact of organic acids [J]. Plant and Soil, 2006, **289**(1-2): 355-368.
- [10] 李玉双, 孙丽娜, 孙铁珩, 等. 北方常见农作物根际土壤中铅、锌的形态转化及其植物有效性[J]. 生态环境, 2006, **15**(4): 743-746.
- [11] Qin F, Shan X Q, Wei B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils [J]. Chemosphere, 2004, **57**(4): 253-263.
- [12] Liu J G, Qian M, Cai G L, *et al.* Variations between rice cultivars in root secretion of organic acids and the relationship with plant cadmium uptake [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, **29**(3): 189-195.
- [13] 曾清如, 周细红, 廖柏寒, 等. 低分子有机酸对茶园土壤中 Al、F、P、Cu、Zn、Fe、Mn 的活化效应[J]. 茶叶科学, 2001, **21**(1): 48-52.
- [14] Jiang H, Zhang L, Zheng B H, *et al.* Role of organic acids in desorption of mercury from contaminated soils in eastern Shandong province, China [J]. Chinese Geographical Science, 2012, **22**(4): 414-421.
- [15] Smolińska B, Król K. Leaching of mercury during phytoextraction assisted by EDTA, KI and citric acid [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012, **87**(9): 1360-1365.
- [16] 鲁新宇, 刘建兰, 冯鸣. 物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. 218-224.
- [17] Gu B H, Bian Y R, Miller C L, *et al.* Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, **108**(4): 1479-1483.
- [18] 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.
- [19] 李琛. 有机酸还原六价铬反应动力学及其影响因素研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2006. 1-68.
- [20] 孙俊, 戴儒南, 兰叶青. Al^{3+} 对酒石酸还原 Cr(VI) 的催化作用[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(8): 1331-1335.
- [21] Yang Y K, Liang L, Wang D Y. Effect of Dissolved organic matter on adsorption and desorption of mercury by soils [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(9): 1097-1102.
- [22] Rocha J C, Sargentini é Jr, Zara L F, *et al.* Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro)—part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur) [J]. Talanta, 2003, **61**(5): 699-707.
- [23] Deng L, Deng N S, Mou L W, *et al.* Photo-induced transformations of Hg(II) species in the presence of *Nitzschia hantzschiana*, ferric ion, and humic acid [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(1): 76-83.
- [24] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview [J]. Atmospheric Environment, 1998, **32**(5): 809-822.
- [25] 刘俊华, 王文华, 彭安. 降水中汞的赋存形态[J]. 环境科学, 2000, **21**(5): 42-46.
- [26] 谷春豪, 许怀凤, 仇广乐. 汞的微生物甲基化与去甲基化机理研究进展[J]. 环境化学, 2013, **32**(6): 926-936.
- [27] 冀秀玲, 金桂文, 瞿丽雅, 等. 环境汞污染粮食长期暴露对大鼠脑神经递质的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 142-145.
- [28] 江韬, 魏世强, 李雪梅, 等. 胡敏酸对汞还原能力的测定和表征[J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 286-292.
- [29] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(21): 8142-8149.
- [30] Uchimiya M, Stone A T. Reversible redox chemistry of quinones: impact on biogeochemical cycles [J]. Chemosphere, 2009, **77**(4): 451-458.
- [31] Aeschbacher M, Vergari D, Schwarzenbach R P, *et al.*

- Electrochemical analysis of proton and electron transfer equilibria of the reducible moieties in humic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8385-8394.
- [32] Peretyazhko T, Sposito G. Reducing capacity of terrestrial humic acids [J]. *Geoderma*, 2006, **137**(1-2): 140-146.
- [33] 吴龙华, 骆永明, 黄焕忠. 铜污染旱地红壤的络合诱导植物修复作用[J]. *应用生态学报*, 2001, **12**(3): 435-438.
- [34] 杨仁斌, 曾清如, 周细红, 等. 植物根系分泌物对铅锌尾矿污染土壤中重金属的活化效应[J]. *农业环境保护*, 2000, **19**(3): 152-155.
- [35] Skyllberg U, Qian J, Frech W, *et al.* Distribution of mercury, methylmercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment [J]. *Biogeochemistry*, 2003, **64**(1): 53-76.
- [36] Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter-a review [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(3): 319-331.
- [37] Lin C J, Pehkonen S O. Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(24): 4125-4137.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2013年9月27日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单.《环境科学》连续12次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.

CONTENTS

Comparative Analysis on Meteorological Condition for Persistent Haze Cases in Summer and Winter in Beijing	LIAO Xiao-nong, ZHANG Xiao-ling, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2031)
Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Fukang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2045)
Study on Transition Metals in Airborne Particulate Matter in Shanghai City's Subway	BAO Liang-man, LEI Qian-tao, TAN Ming-guang, <i>et al.</i> (2052)
Heavy Metal Concentrations in Mosses from Qiye Glacier Region	MA Juan-juan, LI Zhen (2060)
Distributions of Dimethylsulfide and Dimethylsulfoniopropionate and Influencing Factors in the East China Sea and the Southern Yellow Sea During the Winter	SONG Yi-zhu, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (2067)
Pollution by Heavy Metals in the Petrochemical Sewage Waters of the Sea Area of Daya Bay and Assessment on Potential Ecological Risks	XU Shan-nan, LI Chun-hou, XU Jiao-jiao, <i>et al.</i> (2075)
Distribution of Perfluorinated Compounds in Surface Water of Shenzhen Reservoir Groups	WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, HE Long, <i>et al.</i> (2085)
Contamination and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Epikarst Spring Water	SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, YUAN Dao-xian (2091)
Biogeochemical Processes of the Major Ions and Dissolved Inorganic Carbon in the Guijiang River	TANG Wen-kui, TAO Zhen, GAO Quan-zhou, <i>et al.</i> (2099)
Hydrologic Processes of the Different Landscape Zones in Fenhe River Headwater Catchment	YANG Yong-gang, LI Cai-mei, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (2108)
Assessment of Groundwater Quality of Different Aquifers in Tongzhou Area in Beijing Plain and Its Chemical Characteristics Analysis	GUO Gao-xuan, JU Yi-wen, ZHAI Hang, <i>et al.</i> (2114)
Models for Quantification of Fluid Saturation in Two-Phase Flow System by Light Transmission Method and Its Application	ZHANG Yan-hong, YE Shu-jun, WU Ji-chun (2120)
Nitrogen Leaching and Associated Environmental Health Effect in Sloping Cropland of Purple Soil	CHEN Wei-liang, GAO Yang, LIN Yong-ming, <i>et al.</i> (2129)
Research on Land Use Structure Optimization Based on Nonpoint Source Dissolved Nitrogen Load Estimation in Shuashui Watershed	LU Yu-chao, BI Meng-fei, LI Ze-li, <i>et al.</i> (2139)
Nitrogen and Organic Matter Vertical Distribution Characteristics and Evaluation in Ancient Canal Sediments of Zhenjiang Old Town	ZHOU Xiao-hong, LI Yi-min, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (2148)
Effects of Two Submerged Macrophytes on Dissolved Inorganic Nitrogen in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, LI Yang, SUN Gong-xian (2156)
Bioavailable Phosphorus on Suspended Solids of Lake Under Short-term and Repeated Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng (2164)
Influence of Different Disturbance Intensity on the Phosphorus Adsorption and Immobilization by the Sediments from an Inner City Heavily Polluted Canal	WANG Shang, LI Da-peng (2171)
Effect of Feed Residues on the Release of Nitrogen and Phosphorus of Pond Sediment	LÜ Yuan-jiao, LI Rui-jiao, ZHANG Nian, <i>et al.</i> (2178)
Delivery and Release of Sediment PAHs During Resuspension	WANG Xiao-hui, BI Chun-juan, HAN Jing-chao (2185)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Redox Reactions of Mercury	ZHAO Shi-bo, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2193)
Removal of Fluorescent Whitening Agent by Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhong-min, ZHAO Xia, <i>et al.</i> (2201)
Kinetics of Alkylphenols Degradation in Aqueous Phase with Excilamp Irradiation	LIU Yu-hai, YE Zhao-lian, WEN Ying-pin, <i>et al.</i> (2209)
AF + BAF for Treating Effluent in the Sewage Plant of the Resin and Chemical Industry Park	TU Yong, LIU Wei-jing, ZHANG Yao-hui, <i>et al.</i> (2216)
Synthesis and Adsorption Property of Cd(II)-8-hydroxyquinoline Molecularly Imprinted Polymer Microspheres	YANG Chun-yan, CHEN Fu-bin, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2223)
Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, NIAN Yong-jia, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2230)
Effect of PLA/Starch Slow-Release Carbon Source on Biological Denitrification	TANG Dan-qi, WANG Juan, ZHENG Tian-long, <i>et al.</i> (2236)
Impacts of Filamentous Bulking on Treatment Effect and Fouling Characteristics of Nonwoven Bioreactor	SHI Kuan, XUE Gang, GAO Pin, <i>et al.</i> (2241)
Optimization for Phosphorous Removal in Thickening and Dewatering Sludge Water by Polyaluminum Chloride	ZHOU Zhen, HU Da-long, QIAO Wei-min, <i>et al.</i> (2249)
Simulation of Long-Range Transport Potential of POPs in Poyang Lake	GONG Xiao-feng, XIANG Hong-rui, CHEN Chun-li, <i>et al.</i> (2256)
Uncertainty Analysis of Ecological Risk Assessment Caused by Heavy-metals Deposition from MSWI Emission	LIAO Zhi-heng, SUN Jia-ren, WU Dui, <i>et al.</i> (2264)
Risk Assessment and Countermeasures of BTEX Contamination in Soils of Typical Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (2272)
Levels Distribution and Risk Assessment of the Indicator and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Ten Different Species of Marine Fish of Bohai Bay, China	WANG Sha-sha, GAO Li-rong, TIAN Yi-ling, <i>et al.</i> (2281)
Detection of Biohazardous Materials in Water upon the Characteristics of Fluorescent Sensor Frex	ZHAO Wei, WANG Zhao, CAI Qiang, <i>et al.</i> (2287)
Generation and Release of Microcystin-LR by <i>Microcystis aeruginosa</i> Under Hydroquinone Inhibition	ZHANG Yuan-chun, LIANG Wen-yan, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (2294)
Culture Medium Based on Biogas Slurry and Breeding of Oil Chlorella	ZHAO Feng-min, MEI Shuai, CAO You-fu, <i>et al.</i> (2300)
Microbial Diversity and Ammonia-Oxidizing Microorganism of a Soil Sample Near an Acid Mine Drainage Lake	LIU Ying, WANG Li-hua, HAO Chun-bo, <i>et al.</i> (2305)
Effects of <i>Corbicula fluminea</i> Bioturbation on the Community Composition and Abundance of Ammonia-Oxidizing Archaea and Bacteria in Surface Sediments	WANG Xue, ZHAO Da-yong, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2314)
Methanogenic Activity and Methanogen Diversity in Marine Gas Field Sediments	TIAN Qi, WANG Jia, FAN Xiao-lei, <i>et al.</i> (2322)
Effect of the Potential on Bacterial Community Under Illumination by DGGE and T-RFLP	WU Yi-cheng, DENG Huan, XIAO Yong, <i>et al.</i> (2328)
Isolation and Characterization of Two Bacteria with Heavy Metal Resistance and Phosphate Solubilizing Capability	TIAN Jiang, PENG Xia-wei, LI Xia, <i>et al.</i> (2334)
Identification and Denitrification Characteristics of a Psychrotolerant Facultative Basophilic Aerobic Denitrifier	WANG Zhao-yang, CHEN Guo-yao, JIANG Ke, <i>et al.</i> (2341)
Effects of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhiza on Activities of Antioxidant Enzymes, Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Different Varieties of Tomato	JIANG Ling, YANG Yun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (2349)
Response of Active Nitrogen to Salinity in a Soil from the Yellow River Delta	LI Ling, QIU Shao-jun, CHEN Yin-ping, <i>et al.</i> (2358)
Variation of Soil Nitrogen During <i>in situ</i> Mineralization Process Under Different Grasslands in the Mountainous Area of Southern Ningxia, Northwest China	JIANG Yue-li, ZHAO Tong, YAN Hao, <i>et al.</i> (2365)
Effects of Long-Term Application of Pig Manure Containing Residual Tetracycline on the Formation of Drug-Resistant Bacteria and Resistance Genes	ZHANG Jun, YANG Xiao-hong, GE Feng, <i>et al.</i> (2374)
Long-Term Effects of Tillage Methods on Heavy Metal Accumulation and Availability in Purple Paddy Soil	CHANG Tong-ju, CUI Xiao-qiang, RUAN Zhen, <i>et al.</i> (2381)
Environmental Geochemical Baseline of Heavy Metals in Soils of the Ili River Basin and Pollution Evaluation	ZHAO Xin-ru, Telajin Nasier, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2392)
Distribution Patterns and Pollution Assessments of Heavy Metals in the <i>Spartina alterniflora</i> Salt-Marsh Wetland of Rudong, Jiangsu Province	ZHANG Long-hui, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2401)
Temporal-Spatial Distribution of Agricultural Diffuse Nitrogen Pollution and Relationship with Soil Respiration and Nitrification	OUYANG Wei, CAI Guan-qing, HUANG Hao-bo, <i>et al.</i> (2411)
Soil Respiration and Carbon Balance in Wheat Field Under Conservation Tillage	ZHANG Sai, WANG Long-chang, HUANG Zhao-cun, <i>et al.</i> (2419)
Comparison of Soil Respiration in Natural <i>Castanopsis carlesii</i> Forest and Plantation Forest	WU Jun-jun, YANG Zhi-jie, WENG Fa-jin, <i>et al.</i> (2426)
Influences of Hydraulic Retention Time on the Ethanol Type Fermentation Hydrogen Production System in a Hybrid Anaerobic Baffled Reactor	LIU Xiao-ye, ZHANG Hong, LI Yong-feng (2433)

《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6月15日 第35卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 6 Jun. 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