

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放	何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气CH ₄ 和CO在线观测方法研究	汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子	朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究	王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征	段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究	王灿,席劲瑛,胡洪营,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征	丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究	许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素	蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化	陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟	马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究	侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析	张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究	陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)
Pd/TiO ₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究	张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响	冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究	陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价	宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析	曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究	谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响	庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究	吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用	徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究	廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究	陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究	贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法	宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为MUCT工艺运行控制参数	王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响	董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响	刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究	曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究	陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估	陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究	杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建	朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究	别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)
纳米TiO ₂ 对短裸甲藻的毒性效应	李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险	李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中PCNs的污染水平、分布特征与来源解析	王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险	刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价	刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律	项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究	吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永峰(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复	付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征	江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)
Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响	黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究	张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用PCR-DGGE分析未开发油气田地表微生物群落结构	满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与AMF群落多样性研究	封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析	张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响	赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)

胡敏酸对汞还原能力的测定和表征

江韬^{1,2,3}, 魏世强^{1,2,3*}, 李雪梅¹, 卢松⁴, 李梦婕¹, 罗畅¹

(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 400715; 3. 三峡库区农业面源污染控制工程技术研究中心, 重庆 400715; 4. 重庆化工职业学院应用化学系, 重庆 400020)

摘要: 还原容量(RC)是表征胡敏酸(HA)氧化还原特性的重要指标. 采用饱和 H₂ 振荡法和土壤溶液法对 HA 分别进行化学和微生物预处理, 结合对照(未经任何还原前处理), 在 Fe³⁺ 还原法测定 RC 基础上, 以柠檬酸铁(FeCit)为参照, 分别以氯化汞(HgCl₂)及硝酸汞[Hg(NO₃)₃]作电子受体, 测定了3种HA(上海巨枫SH、天津光复TJ、缙云山JY)对汞的化学还原容量(CRC)、微生物还原容量(MRC)、本底还原容量(NRC), 以了解HA对Hg²⁺的还原能力. 结果表明, ①不同电子受体对HA还原汞能力影响显著, FeCit条件下测得RC值远高于Hg(NO₃)₂和HgCl₂(1~2个数量级), 因此采用Fe³⁺还原法会过高估计HA对Hg²⁺的实际还原能力; ②受自身结构和基团的影响, 3种胡敏酸对汞的还原能力差异明显, 以JY最高, 分别(以C计)为(0.95 ± 0.03) mmol_e · mol⁻¹ (NRC)、(5.95 ± 0.63) mmol_e · mol⁻¹ (CRC)和(6.26 ± 0.51) mmol_e · mol⁻¹ (MRC); ③溶液态HA还原Hg能力明显高于固态HA, 增幅在100%~691.67%之间. 同时, 通过对比3个还原容量指标发现, CRC和MRC均显著大于NRC, 而CRC和MRC之间无明确大小关系, 因此, CRC并不能完全代表HA在微生物还原条件下对Hg的真实还原容量.

关键词: 胡敏酸; 电子受体; 汞; 还原容量; 本底还原容量; 化学还原容量; 微生物还原容量

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0286-07

Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury

JIANG Tao^{1,2,3}, WEI Shi-qiang^{1,2,3}, LI Xue-mei¹, LU Song⁴, LI Meng-jie¹, LUO Chang¹

(1. College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400715, China; 3. Engineering Research Center for Agricultural Non-Point Source Pollution Control in the Three Gorges Reservoir Area, Chongqing 400715, China; 4. Department of Applied Chemistry, Chongqing Vocational Chemical and Industry School, Chongqing 400020, China)

Abstract: Reduction capacity (RC) has been recognized as an important parameter for evaluating the redox role of humic acid (HA). Thus, for understanding the capacity of HA for the reduction of mercury (Hg²⁺), chemical reduction capacity (CRC), microbial reduction capacity (MRC) and native reduction capacity (NRC) for mercury reduction by three types of HAs extracted from various sources (SH, TJ and JY) were measured respectively, following the pre-treatment of the HA samples by saturated hydrogen oscillation, soil solution incubation and the control (without any pretreatment). Three electron acceptors including mercuric chloride (HgCl₂), mercuric nitrate [Hg(NO₃)₃] and ferric citrate (FeCit) as a reference were adapted respectively based on the Fe³⁺ reduction method. The principal results indicated that: ① the capacity of HA for the reduction of Hg was significantly affected by various electron acceptors, with the RC values obtained under FeCit condition were all greatly higher than those in the conditions of Hg(NO₃)₂ and HgCl₂, which suggested that the RC obtained using Fe³⁺ reduction method could exaggerate the actual capacity of HA for the reduction of Hg²⁺; ② significant differences existed for the reduction capacity of Hg²⁺ by different HAs, with those of JY were the highest, which were (0.95 ± 0.03) mmol_e · mol⁻¹ (NRC), (5.95 ± 0.63) mmol_e · mol⁻¹ (CRC) and (6.26 ± 0.51) mmol_e · mol⁻¹ (MRC) respectively; ③ HA in solution forms had approximately 100%-691.67% higher reduction capacity than those as solid forms. Meanwhile, through comparison of the differences among three RC indices, higher CRC and MRC values than NRC were observed, but no significant difference between CRC and MRC was concluded. Thus, CRC may not be applicable to comprehensively represent the real reduction capacity of HA for Hg reduction under microbial condition.

Key words: humic acid; electron acceptor; mercury; reduction capacity; native reduction capacity; chemical reduction capacity; microbial reduction capacity

作为全球污染物之一的重金属汞(Hg),其还原作用(Hg²⁺ → Hg⁰)是其生物地球化学循环过程的重要过程,一直以来受到广泛的关注. 已有研究表明,环境中广泛存在的腐殖酸对水体中Hg²⁺存在明显还原影响^[1~12],尤其以胡敏酸(humic acid, HA)为代表.

收稿日期: 2011-01-11; 修订日期: 2011-06-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(40971147/D010503); 西南大学研究生科技创新基金项目(ky2010013); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2009C053)

作者简介: 江韬(1984~),男,博士研究生,主要研究方向为污染控制化学, E-mail: jiangtower666@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sqwei@swu.edu.cn

作为腐殖酸中最重要的组成部分,HA 不仅通过络合、吸附作用影响汞迁移和转化^[13,14],同时其还原特性也对汞形态转化和界面迁移产生重要影响.

自然界中,HA 不仅能作为电子供体^[1,15,16],还可以作为电子传递中间体^[17~19]还原重金属.其还原能力的主要来源除醌基和半醌基外^[18~25],还有酚基、羧基和氨基^[8];同时,HA 的芳香性结构^[26]和结合态 Fe 成分^[24,27,28]也会对 HA 还原特性产生影响. HA 的还原能力大小通常采用还原容量 (reduction capacity, RC) 来表征^[28~30].通常将 HA 的 RC 分为 3 种^[28]:本底还原容量 (native reducing capacity, NRC)、化学还原容量 (chemical reducing capacity, CRC) 和微生物还原容量 (microbial reducing capacity, MRC),分别表示未经任何前处理(自然条件下)、预先经过化学还原和微生物还原的 HA 还原容量.目前,RC 的测定主要采用 Fe^{3+} 还原法^[19,26,28,31],而 Hg 作为 B 类金属 (Class B) 与 HA 的相互作用,明显区别于过渡区金属 Fe^{3+} ^[32];同时, Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 分别作为弱、强 Lewis 酸^[33],对 HA 还原作用的敏感程度也有所差异.因此,能否直接采用 Fe^{3+} 还原法获得的 RC 值来表征不同 HA 对汞的还原能力大小,尚需试验验证.另外,针对不同状态 (固态和溶液态) HA 还原 Hg 能力的测定与比较也较少有关注.

因此,本研究测定和表征了 3 种不同胡敏酸对

汞的还原容量,并且比较了 3 种 RC 指标,同时研究了 HA 不同状态对还原汞能力的影响,以期为深化腐殖酸氧化还原特性的研究工作、进一步探讨腐殖酸氧化还原特性对汞迁移转化的影响提供科学依据和理论基础.

1 材料与方法

1.1 供试胡敏酸

采集缙云山常绿阔叶林下腐殖土 (JY),碾磨过 1 mm 筛后,参照国际腐殖质协会 (IHSS) 推荐方法^[34],采用碱溶酸沉淀法获得胡敏酸粗样后,与商购的 2 种腐殖酸 (上海巨枫化学科技有限公司 SH、天津光复精细化工研究所 TJ) 一起进行纯化.具体方法^[35,36]为:将胡敏酸粗样和商购腐殖酸再次通过碱溶酸沉淀法进行反复沉淀,重复 3 次后,采用纤维素半透膜透析纯化,60℃ 减压浓缩后,真空干燥获得胡敏酸固体.胡敏酸溶液 ($100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以 DOC/贮备液计) 的制备采用文献^[29,37]方法:固体 HA 加入到去离子水中, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调整 pH 在 8.0 ± 0.2 使 HA 溶解,再用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调整 pH 至 6.0 ± 0.1 后, $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 纤维素膜过滤,稀释至 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.后续试验所需胡敏酸浓度通过稀释贮备液获得.按照文献^[38]测定供试固态胡敏酸相关基本性质 (表 1),Fe 及相关基团含量以每 g 碳为基准表示.

表 1 供试胡敏酸的基本性质

Table 1 Basic properties of the HA samples

胡敏酸	含 C 量/%	Fe/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	酚羟基/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	羧基/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	醌基/ $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$	E_4/E_6
SH	59.93	5.32 ± 0.91	4.91	3.23	0.62	5.08 ± 0.22
TJ	51.89	2.06 ± 0.35	3.09	3.62	0.51	5.31 ± 0.19
JY	66.06	3.31 ± 0.06	6.31	6.15	1.06	2.92 ± 0.62

1.2 试验步骤

1.2.1 预处理还原 HA

在充 N_2 的无氧环境中对 HA 预先进行还原处理.采用饱和 H_2 振荡法^[19,28],对 HA 进行化学还原:移取 15 mL 3 种 HA 贮备液和 35 mL 去离子水于 100 mL PVC 离心管中,使得总体积为 50 mL,溶液中 C 含量为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.调整 pH 为 7.0 ± 0.1 ,同时添加钯炭 (活性炭中含有 5% Pt) $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 做催化剂,通入 H_2/N_2 (体积比为 1/19) 后密封离心管,25℃ 下遮光振荡 ($160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 72 h 后,通入 N_2 排出过量 H_2 ,样品备用.

采用土壤溶液法^[28,39],对 HA 进行微生物还原:在 100 mL PVC 管中加入 1 g 紫色土和 50 mL 去

离子 (土/水 = $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),振荡 24 h 后获得土壤悬浊液,并添加无水醋酸钠 0.041 g ($10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 作为碳源,以不加醋酸钠的处理为空白. N_2 中培养 24 h 后^[40],用 $11\text{ }\mu\text{m}$ 纤维素滤膜过滤^[41]获得滤液;然后取 10 mL 滤液入 100 mL 离心管中,分别添加溶液态 HA (添加量总 C 为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 后,密封振荡 (pH 为 7.0 ± 0.1 , 25℃, $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 72 h 后备用.不经任何预处理的 HA 为对照,用于测定 NRC.

为研究固态和溶液态 HA 对汞的还原能力差异,另用固态 HA 配置悬浊液:依据表 1 中各 HA 的 C 含量,用精确度为万分之一的电子天平分别称取 3 种胡敏酸 SH 2.5029 g 、TJ 2.8907 g 、JY 2.2707 g 于 100 mL PVC 离心管中,各加入 50 mL 去离子水,

使得悬浊液体系中总 C 含量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 测定悬浊液可溶性有机 C 含量 (DOC) 分别为 $7.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (SH), $6.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (TJ) 和 $11.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (JY). 同上进行预处理. 除特别说明外, 其余所有试验用 HA 均为溶液态.

1.2.2 还原容量的测定

同上, 试验在无氧环境 (充 N_2) 中进行. 在制备好的 HA 样品中, 分别加入 10 mL 浓度为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化汞 (HgCl_2)、硝酸汞 [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$] 和柠檬酸铁 (FeCit) (为参照), 混合于 100 mL 带可封闭式活塞的 PVC 离心管中, 遮光振荡 60 h 后, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心, 取上清液测定 Fe^{2+} , 采用注射针头通过活塞抽取离心管液面上覆空气中 Hg^0 . 试验以只加入 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 FeCit, 处理为空白对照.

KMnO_4 吸收法测定 $\text{Hg}^{0[3]}$: 含 KMnO_4 0.24% 的 H_2SO_4 溶液吸收后, 10% 的盐酸羟胺还原过量 KMnO_4 , 直至溶液完全褪色后, 冷原子吸收法测定 $\text{Hg}^{[42]}$. 采用邻啡罗琳比色法测定 $\text{Fe}^{2+[42]}$. RC 根据生成的 Fe^{2+} 和 Hg^0 量计算 (生成 1 mol Fe^{2+} 和 Hg^0 分别需要 1 mol 和 2 mol 电子); RC 单位 (以 C 计, 下同) 为 $\text{mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1[28]}$, 表示单位摩尔碳的 HA 所提供电子量.

试验中所有处理均设 3 个重复. 试验数据在剔除异常值后, 采用 SPSS 12.0 和 Excel 2003 进行 S-N-K 方差分析.

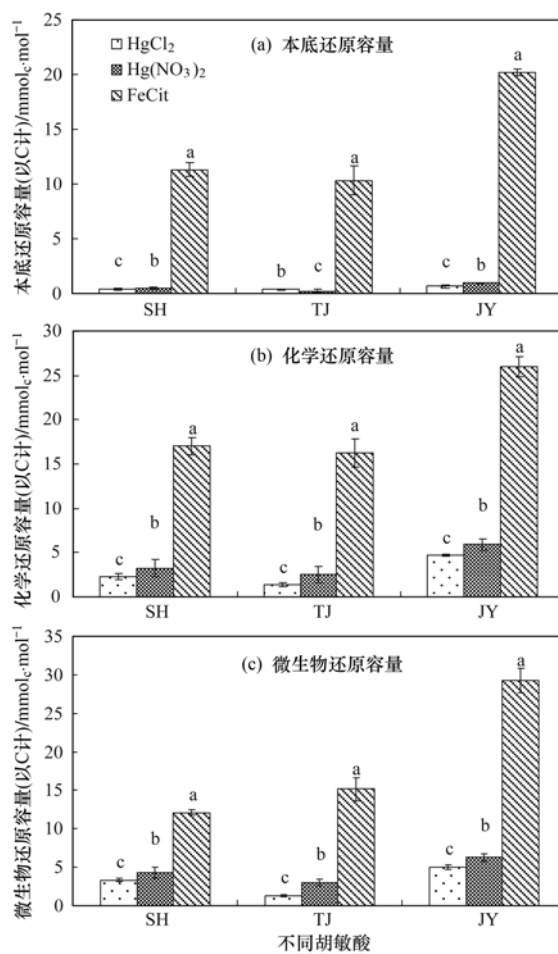
2 结果与讨论

2.1 不同电子受体条件下胡敏酸的还原容量比较

不同电子受体条件下 3 种胡敏酸的还原容量如图 1 所示.

由图 1 可见, 不同电子受体条件下胡敏酸的 RC 明显不同 ($P < 0.05$). 以 FeCit 为参照, 发现 Hg^{2+} 为电子受体得到的 RC 指标均远远小于 (低 1~2 个数量级) 通过还原 Fe^{3+} 得到的值. 在 NRC 的测定中 [图 1(a)], 胡敏酸 SH 和 JY 在 HgCl_2 条件下的还原容量分别为 (0.40 ± 0.09) 和 $(0.65 \pm 0.12) \text{ mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$, 显著低于在 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 条件下测得的值 [分别为 (0.52 ± 0.10) 和 $(0.95 \pm 0.03) \text{ mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$]; 而 TJ 则相反. 在 CRC 和 MRC 的测定中 [图 1(b) 和 1(c)], 在 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 条件下的 3 种胡敏酸 RC 值均显著高于 HgCl_2 条件下的.

理论上, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的标准氧化还原电位小于 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$, 即同等条件下, Hg^{2+} 较之 Fe^{3+} 更容易获得电子^[43], 而本试验结果却相反. 这可能和 HA



同一 HA 中, 不同小写字母为 S-N-K 方差分析

结果差异性显著, $P < 0.05$

图 1 不同电子受体条件下 HA 的 RC 比较

Fig. 1 Comparison of HA reduction capacities under different electron acceptors

与 Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 螯合能力不同有关. 有研究认为腐殖质氧化还原特性主要通过螯合分子的内部电子传递体现^[3,44]. 当螯合作用形成的共用电子对较为稳定时, 电子无法明显被金属离子一方俘获从而还原. 螯合和还原作用是既竞争又相关的 2 个过程^[6,12]; 当螯合作用较强时, 还原现象则减弱; 而还原作用的产生却又得益于螯合作用中形成的共用电子对. 腐殖酸-Hg 螯合物的稳定系数远远大于 $10^{10[45]}$, 有的甚至高达 $10^{25} \sim 10^{27[46]}$, 而腐殖酸-Fe 螯合物的稳定系数仅为 10^5 左右^[47,48]. Hg^{2+} 比 Fe^{3+} 与 HA 结合程度更为紧密. 因此, 尽管理论上 Hg^{2+} 的氧化能力较 Fe^{3+} 更强, 却无法产生还原产生更多的元素汞.

同时, HA 与金属离子作用后空间结构的变化也可能导致 HA 还原 Hg^{2+} 较 Fe^{3+} 的 RC 小. “两相反应机制”^[49,50] 认为, Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 除和 HA 表面功能基团接触外, 还会扩散进入 HA 内部与结合位点

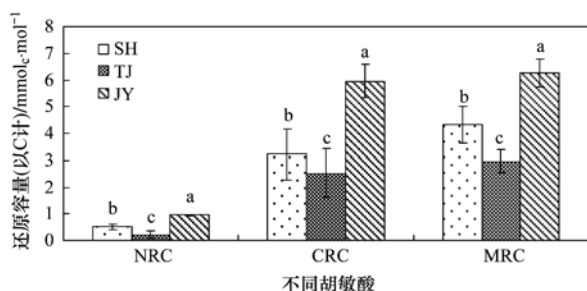
发生反应,使得 HA 结构内部的排斥减小,进一步促进 HA 分子链聚缩,从而增大空间位阻;其结果一方面减少了外部金属离子进入 HA 内部与还原基团发生作用的机会,同时也使得内部的金属离子螯合强度增加^[50]. 又因为 Hg^{2+} 与 HA 的螯合紧密程度大于 Fe^{3+} ,从而减少了 Hg^{2+} 与 HA 内部还原基团发生接触的机会,导致最终测定的 RC 值不同.

另外,采用 HgCl_2 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 所获得的胡敏酸对汞的还原容量差异,可能是由于两者氧化还原电位差异,导致接受电子的能力不同^[28, 29]. 除此之外, Cl^- 在反应体系中与 Hg 发生络合,也可能影响 HA 与 Hg^{2+} 接触^[50, 51],从而导致 HA 还原 Hg^{2+} 量降低.

该试验说明采用 Fe^{3+} 还原法获得 HA 的 RC 值,远远大于 HA 对汞的真实还原容量,如果采用前者评估 HA 对 Hg^{2+} 的还原,将夸大其还原作用. 胡敏酸和汞离子的氧化还原-螯合反应的耦合作用机制十分复杂,值得进一步深入研究.

2.2 不同 HA 还原汞能力的比较

不同 HA 因其自身结构的差异性,导致对汞的还原容量存在显著差异 ($P < 0.05$), 见图 2. 以 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 为电子受体, SH、TJ 和 JY 的 NRC 值分别为 (0.52 ± 0.10) 、 (0.22 ± 0.15) 和 (0.95 ± 0.03) $\text{mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$; CRC 中, JY 对汞的还原容量最大,为 (5.95 ± 0.63) $\text{mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$, 最小为 TJ; 当 HA 被微生物还原后, SH、TJ 和 JY 的 MRC 值分别为 (4.32 ± 0.67) 、 (2.96 ± 0.43) 和 (6.26 ± 0.51) $\text{mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$.



同一 RC 指标中,不同小写字母为 S-N-K 方差分析结果
差异性显著, $P < 0.05$, 以 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 为电子受体

图 2 不同胡敏酸还原容量的比较

Fig. 2 Comparison of reduction capacities of different
HAs for Hg^{2+} reduction

总体而言,3 种 HA 的还原容量差异显著 ($P < 0.05$), 以 JY 的还原容量最大, SH 次之, 最小为 TJ. 这可能与 HA 的结构和功能基团有关. 由表 1 可见, HA 中的酚羟基、羧基和醌基和芳香化程度 (E_4/E_6

越小,芳香化程度越高) 均以 JY 最高,相应其还原能力最强,这与已有文献报道一致,进一步证实了 HA 的还原容量与酚羟基、羧基和醌基含量及其芳香化程度有关^[26].

胡敏酸中 Fe 成分也会影响其氧化还原特性^[8, 28, 29], 但含量较低时,其电子传递作用可以忽略不计^[24]. 本试验中,供试 HA (SH、TJ 及 JY) 的 Fe 含量 (以 C 计) 分别为 (5.32 ± 0.91) 、 (2.06 ± 0.35) 和 (3.31 ± 0.06) $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 并没有观察到其对 HA 还原作用的影响,因此认为,参与还原反应过程的主要是 HA 结构中的醌基、羟基、酚羟基等有机成分^[8, 19~21].

2.3 不同状态 HA 还原汞能力的比较

同种 HA 的不同状态 (固态和溶液态) 对汞的还原容量影响显著 (表 2), 当 HA 为溶液态时, RC 均显著增大 ($P < 0.05$). TJ 的 NRC 由固态时 (0.12 ± 0.00) $\text{mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$, 增加为溶液态的 (0.95 ± 0.03) $\text{mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$, 增幅近 7 倍, 其余 RC 增幅也至少在一倍以上. 值得关注的是 SH 和 TJ 这 2 种胡敏酸, 难以通过固态 HA 测出的 NRC, 却在 HA 溶液条件下测得, 其 NRC 值分别为: (0.52 ± 0.10) $\text{mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$ (SH) 和 (0.22 ± 0.15) $\text{mmol}_e \cdot \text{mol}^{-1}$ (TJ). 从增幅上看, 溶液态明显有利于 HA 对 Hg^{2+} 的还原, 与固态 HA 相比, 其还原容量增大. Schlüter^[52] 认为 HA 对 Hg^{2+} 的还原作用主要是受到 HA 溶解后所产生的可溶性有机质 (DOM) 影响; 在已有的报道中^[3~6, 9~12], HA 还原 Hg^{2+} 大多也是在 HA 溶液条件下进行的.

造成 2 种状态下 RC 差异的原因, 可能与 2 种状态下 HA 分子空间结构有关. 通过测定反应体系中 DOC 可知, 固态 HA 在体系中 DOC 含量低于溶液态 ($< 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 说明固态时 HA 结构聚缩, 在纯水体系中, 大部分分子链依然缩合没有完全展开, 使得 HA 内部还原基团无法和金属离子相接触; 而当 HA 为溶液态时, 结构较之更为舒展, 还原性活性基团暴露充分, 因而更有利于其对汞的还原作用.

2.4 3 种还原容量指标的比较

分别在 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 HgCl_2 条件下, 得到 3 种还原容量指标.

如图 3 所示, 当存在外源化学或微生物电子供体时, 胡敏酸的还原能力增强 (表 2), CRC 和 MRC 明显大于 NRC, 这和已有研究结论一致^[19, 28]. 但 CRC 和 MRC 之间的大小关系和已有文献报道有所差异: Peretyazhko 等^[28] 通过 HA 还

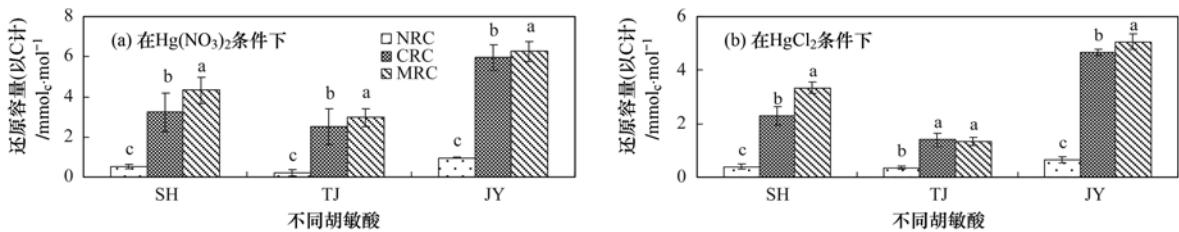
原 FeCit 得到 3 种 RC 值,发现 CRC 和 MRC 并无明显差异,认为可用 CRC 值来表征胡敏酸经过微生物还原后的还原容量;而在本试验中大部分 MRC 值明显大于 CRC;而在 HgCl₂ 条件时,TJ 的 CRC 和 MRC 之间无明显差异[图 3 (b)],*P* <

0.05],这可能是因为受不同电子受体的影响;同时 Hg 作为 B 类金属(Class B)与 HA 的相互作用,明显区别于过渡区金属 Fe^[32];Hg²⁺ 和 Fe³⁺ 分别作为弱、强 Lewis 酸^[33],对 HA 还原作用的敏感程度也有所差异.

表 2 不同初始状态 HA 还原汞能力的比较¹⁾/mmol_e·mol⁻¹

Table 2 Comparison of reduction capacities of different forms of HAs for Hg ²⁺ reduction/mmole _e ·mol ⁻¹				
还原容量指标	不同初始状态	SH	TJ	JY
NRC	固态	ND	ND	0.12 ± 0.00 b
	溶液态	0.52 ± 0.10	0.22 ± 0.15	0.95 ± 0.03 a
	增加率/%	ND	ND	691.67
CRC	固态	1.61 ± 0.29 b	0.91 ± 0.12 b	2.16 ± 0.66 b
	溶液态	3.22 ± 0.96 a	2.52 ± 0.90 a	5.95 ± 0.63 a
	增加率/%	100.00	149.51	175.46
MRC	固态	1.93 ± 0.39 b	0.96 ± 0.14 b	2.62 ± 0.29 b
	溶液态	4.32 ± 0.67 a	2.96 ± 0.43 a	6.26 ± 0.51 a
	增加率/%	123.83	208.33	138.93

1) 同一还原容量指标中,每列不同小写字母均为 S-N-K 方差分析结果差异性显著,*P* < 0.05; 以 Hg(NO₃)₂ 为电子受体; ND: Non Detected, 未测出; 增加率 = (RC_{溶液态} - RC_{固态}) × 100% / RC_{固态}



同一 HA 中,不同小写字母为 S-N-K 方差分析结果差异性显著,*P* < 0.05

图 3 3 种还原容量指标的比较

Fig. 3 Comparison of three reduction capacity indices of HA

另外,微生物预处理 HA 后还原汞的途径如图 4 所示,由于不同 HA 接受外源电子的能力不同,以及将获得的电子传递给 Hg²⁺ 的能力也有差异,因此导致 MRC 和 CRC 之间并非存在确切大小关系. 所以,用 CRC 值来预测真实环境中(例如缺氧土层,包括消落带、底泥等)HA 被微生物还原后的还原容量的观点^[28],还有待商榷.

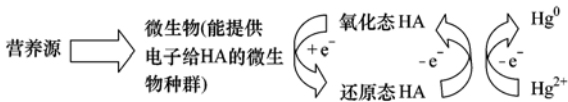


图 4 微生物预处理 HA 后还原汞的途径

Fig. 4 Proposed role of humic acid as an electron mediator in Hg²⁺ reduction under microbial condition

3 结论

(1) 胡敏酸对汞的还原容量是一个相对量. 不同电子受体条件下,胡敏酸对汞的还原容量差异显著,Hg(NO₃)₂ 条件下获得的 RC 值高于在 HgCl₂ 时. 另同时以 FeCit 为参照,以 Fe³⁺ 还原法得到的 RC 值远远高于通过还原 Hg²⁺ 得到的 RC 值,说明采用 Fe³⁺ 还原法获得的 RC 值会过高估计 HA 对 Hg²⁺ 的实际还原能力.

(2) 3 种胡敏酸对汞的还原容量存在明显差异,以 JY 最高,3 个 RC 指标均高于其他 2 种胡敏酸,分别为(0.95 ± 0.03)、(5.95 ± 0.63)和(6.26 ± 0.51) mmol_e·mol⁻¹. 胡敏酸自身的不同性质决定了其还原汞的容量大小不同,进一步证明了 HA 的还原容量与酚羟基、羧基和醌基含量及其芳香化程度有关.

(3) 溶液态 HA 对汞的还原能力明显高于在固态条件下. 胡敏酸在溶液态时, 分子空间结构更伸展, 功能基团与 Hg^{2+} 接触的机会更大, 因而更有利于对汞的还原.

(4) 3 个还原容量指标均可定性表征 HA 还原汞特性. HA 经过化学和微生物预处理后, 还原汞的能力大幅提高, CRC 和 MRC 均明显高于 NRC, 说明 HA 可以通过获得外界电子, 作为“电子中间传递体”来间接提高自身还原能力; 但本研究中 CRC 和 MRC 之间并无明确大小关系, 因此在实验室中采用化学还原 HA 获得的 CRC 并不能完全代表在微生物还原条件下 HA 对汞的真实还原容量 (MRC).

参考文献:

- [1] Alberts J J, Schindler J E, Miller R W, *et al.* Elemental mercury evolution mediated by humic acid [J]. *Science*, 1974, **184**(4139): 895-896.
- [2] Skogerboe R K, Wilson S A. Reduction of ionic species by fulvic acid [J]. *Analytical Chemistry*, 1981, **53**(2): 228-232.
- [3] Allard B, Arsenie I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system—an important process for the mercury cycle [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **56**(1): 457-464.
- [4] Matthiessen A. Reduction of divalent mercury by humic substances—kinetic and quantitative aspects [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, **213**(1-3): 177-183.
- [5] Rocha J C, Junior E S, Zara L F, *et al.* Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro)—a possible process of the mercury cycle in Brazil [J]. *Talanta*, 2000, **53**(3): 551-559.
- [6] 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.
- [7] Fimmen R L, Cory R M, Chin Y P, *et al.* Probing the oxidation-reduction properties of terrestrially and microbially derived dissolved organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(12): 3003-3015.
- [8] Serudo R L, de Oliveira L C, Rocha J C, *et al.* Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards $\text{Hg}(\text{II})$ studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA) [J]. *Geoderma*, 2007, **138**(3-4): 229-236.
- [9] Zheng W, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(22): 6704-6715.
- [10] Zheng W, Hintelmann H. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(12): 4238-4245.
- [11] Zheng W, Hintelmann H. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(12): 4246-4253.
- [12] 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**(23): 1479-1483.
- [13] Pandey A K, Pandey S D, Misra V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, **47**(2): 195-200.
- [14] 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.
- [15] André C, Choppin G R. Reduction of $\text{Pu}(\text{V})$ by humic acid [J]. *Radiochimica Acta*, 2000, **88**(9-11): 613-616.
- [16] Kappler A, Haderlein S B. Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(12): 2714-2719.
- [17] 徐丽娜, 李忠佩, 车玉萍. 淹水厌氧条件下腐殖酸对红壤中铁异化还原过程的影响 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(1): 221-226.
- [18] Scott D T, McKnight D M, Blunt-Harris E L, *et al.* Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(19): 2984-2989.
- [19] Kappler A, Benz M, Schink B, *et al.* Electron shuttling via humic acids in microbial iron (III) reduction in a freshwater sediment [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2004, **47**(1): 85-92.
- [20] Royer R A, Burgos W D, Fisher A S, *et al.* Enhancement of biological reduction of hematite by electron shuttling and $\text{Fe}(\text{II})$ complexation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(9): 1939-1946.
- [21] Dunnivant F M, Schwarzenbach R P, Macalady D L. Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, **26**(11): 2133-2141.
- [22] Curtis G P, Reinhard M. Reductive dehalogenation of hexachloroethane, carbon tetrachloride, and bromoform by anthrahydroquinone disulfonate and humic acid [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(13): 2393-2401.
- [23] Cheshire M V, Senesi N. Electron spin resonance spectroscopy of organic and mineral soil particles [A]. In: Huang P M, Senesi N, Buffle J, (eds.). *Structure and surface reactions of soil*

- particles[C]. Wiley: New York. 1998.
- [24] Struyk Z, Sposito G. Redox properties of standard humic acids [J]. *Geoderma*, 2001, **102**(3-4): 329-346.
- [25] Rakshit S, Uchimiya M, Sposito G. Iron (III) bioreduction in soil in the presence of added humic substances [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, **73**(1): 65-71.
- [26] Chen J, Gu B H, Royer R A, *et al.* The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **307**(1-3): 167-178.
- [27] Senesi N, Griffith S M, Schnitzer M, *et al.* Binding of Fe^{3+} by humic materials [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, **41**(7): 969-976.
- [28] Peretyazhko T, Sposito G. Reducing capacity of terrestrial humic acids [J]. *Geoderma*, 2006, **137**(1-2): 140-136.
- [29] Bauer M, Heitmann T, Macalady D L, *et al.* Electron transfer capacities and reaction kinetics of peat dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(1): 139-145.
- [30] Klapper L, McKnight D M, Fulton J R, *et al.* Fulvic acid oxidation state detection using fluorescence spectroscopy [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(14): 2714-2719.
- [31] Helburn R S, MacCarthy P. Determination of some redox properties of humic acid by alkaline ferricyanide titration [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, **295**(3): 263-272.
- [32] Sposito G. The chemistry of soils [M]. (2nd ed). New York: Oxford University Press, 2008.
- [33] Sparks L D. Environmental soil chemistry [M]. (2nd ed). London: Academic Press, 2003.
- [34] Swift R S. Organic matter characterization (chapter 35) [A]. In: Sparks D L, Page A L, Helmke P A, *et al.*, (eds.). *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Book Series: 5* [M]. Madison: Soil Science Society of America, 1996.
- [35] Liao C H, Lu M C, Su S H. Role of cupric ions in the H_2O_2 /UV oxidation of humic acids [J]. *Chemosphere*, 2001, **44**(5): 913-919.
- [36] Terkhi M C, Taleb F, Gossart P, *et al.* Fourier transform infrared study of mercury interaction with carboxyl groups in humic acid [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **198**(2-3): 205-214.
- [37] Blodau C, Bauer M, Regenspurg S, *et al.* Electron accepting capacity of dissolved organic matter as determined by reaction with metallic zinc [J]. *Chemical Geology*, 2009, **260**(3-4): 186-195.
- [38] 文启孝. 土壤有机质研究法 [M]. 北京: 农业出版社, 1984. 136-145.
- [39] Peretyazhko T, Sposito G. Iron (III) reduction and phosphorous solubilization in humid tropical forest soils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(14): 3643-3652.
- [40] Benz M, Schink B, Brune A. Humic acid reduction by *Propionibacterium freudenreichii* and other fermenting bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, **64**(11): 4507-4512.
- [41] Lovley D R, Phillips E J P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, **54**(6): 1472-1480.
- [42] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 354-370.
- [43] 郑化桂, 倪小敏. 高等无机化学 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.
- [44] 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.
- [45] Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter-a review [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(3): 319-331.
- [46] Drexel R T, Haitzer M, Ryan J N, *et al.* Mercury(II) sorption to two Florida Everglades peats: evidence for strong and weak binding and competition by dissolved organic matter released from the peat [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(19): 4058-4064.
- [47] Pandey A K, Pandey S D, Misra V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, **47**(2): 195-200.
- [48] Yamamoto M, Nishida A, Otsuka K, *et al.* Evaluation of the binding of iron(II) to humic substances derived from a compost sample by a colorimetric method using ferrozine [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(12): 4456-4460.
- [49] Osterberg R, Wei S Q. Solution interaction of humic acids with calcium ions involves a two-phase system [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1999, **53**(11): 974-984.
- [50] 王强, 魏世强. 胡敏酸与 Fe^{3+} 络合反应稳定性及热力学特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(1): 118-123.
- [51] Thanabalasingam P, Pickering W F. The sorption of mercury (II) by humic acids [J]. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1985, **9**(4): 267-279.
- [52] Schlüter K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge [J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**(3-4): 249-271.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert ...	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene ...	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, JIN Yun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《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)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行