

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

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(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征 高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)

杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征 徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)

太原市采暖季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价 李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)

成都市城区 PM_{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征 李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)

北京市臭氧的时空分布特征 王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)

南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析 安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)

祁连山中段降水化学的环境意义研究 李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)

中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化 孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)

本底大气 CO₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估 刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)

轻型汽油车 CH₄ 和 N₂O 排放因子研究 何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)

煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究 孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)

春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N₂O 的分布和海-气交换通量 王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)

珠江口水体组分的吸收特性分析 王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)

河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例 闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)

基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究 魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)

百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征 冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)

自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响 郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)

垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制 张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)

三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响 张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)

纳米 TiO₂ 对底泥中汞释放及活化的影响 张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)

首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析 高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)

石化工业园区有毒废水来源识别研究 杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)

污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子 李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)

2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究 刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)

硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征 席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)

MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析 魏健,宋永会,赵乐(4610)

制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究 曾国驱,贾晓珊(4618)

生物滤池工艺的数值模拟与运行优化 邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)

气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响 李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)

给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究 王建军,李田,张颖(4642)

北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染 白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)

电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险 唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)

广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价 谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)

崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征 耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)

啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析 周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)

氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响 陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)

土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响 李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)

上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析 唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)

某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究 刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)

海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究 孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)

盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素 汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)

不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性 王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)

碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响 周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)

国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究 江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)

我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考 江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)

《环境科学》第35卷(2014年)总目录 (4767)

《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)

纳米 TiO₂ 对底泥中汞释放及活化的影响

张金洋^{1,2}, 李楚娴¹, 王定勇^{1,3*}, 周雄¹, 孙荣国¹, 张成^{1,3}, 梁丽¹

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 内江师范学院化学化工学院, 内江 641112; 3. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 为了研究纳米 TiO₂ 对底泥汞的释放及活化的影响, 采用模拟淹水实验, 分析纳米 TiO₂ 对底泥和上覆水中总汞和甲基汞浓度的影响, 并结合底泥中各形态汞的变化情况探讨纳米 TiO₂ 对汞的迁移转化的影响. 结果表明, 纳米 TiO₂ 可促进底泥中汞的释放, 导致更多的汞释放到水中, 与对照相比, 4 g·kg⁻¹ 纳米 TiO₂ 导致上覆水中总汞浓度最高时上升 91.32%, 最终土壤汞的释放量增加约 10%, 主要原因是纳米 TiO₂ 可促进氧化态汞的溶解, 这可能会提高水体汞污染的风险. 此外, 在本实验条件下, 短期内纳米 TiO₂ 可能降低了底泥甲基汞的形成和释放, 但长期淹水后没有明显的影响. 总体来看, 纳米 TiO₂ 对底泥汞释放和转化的影响随浓度升高而增大. 因此, 随着底泥或土壤中纳米 TiO₂ 含量的升高, 其对汞的地球化学循环过程的影响可能加剧.

关键词: 纳米 TiO₂; 汞; 底泥; 释放; 甲基化

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4567-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.12.020

Effect of Nano-TiO₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment

ZHANG Jin-yang^{1,2}, LI Chu-xian¹, WANG Ding-yong^{1,3}, ZHOU Xiong¹, SUN Rong-guo¹, ZHANG Cheng^{1,3}, LIANG Li¹

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641112, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: To investigate the effects of nano-TiO₂ on mercury release and activation in sediment, flooding simulation experiments were conducted. The impacts of nano-TiO₂ on total mercury and methylmercury concentrations in overlying water were analyzed. And the influences of nano-TiO₂ on the migration and transformation of mercury were discussed based on changes of mercury speciation in sediment. The results indicated that nano-TiO₂ promoted the release of mercury in sediment, leading to more mercury released into the water. Compared with the control, 4 g·kg⁻¹ TiO₂ nanoparticles increased the total mercury by 91.32%, when the concentration of total mercury in overlying water was the highest. Release of mercury in soil was increased by approximately 10% finally. The main reason may be that the dissolution of oxidation state mercury was improved by nano-TiO₂. It indicated that the risk of mercury contamination in water may increase. Moreover, under the experimental conditions, nano-TiO₂ may reduce the formation of methylmercury in sediment in the short term, but no significant effects in the long term. Generally, the effects of nano-TiO₂ on the release and transformation of mercury in sediment showed concentration dependence. Thus, with increasing nano-TiO₂ content in sediment or soil, its impact on the geochemical cycle of mercury may increase.

Key words: nano-TiO₂; mercury; sediment; release; methylation

随着纳米科技的快速发展, 工程纳米材料的生产和应用也迅速增加, 预计到 2015 年全球纳米科技市场的市值达到 1 万亿美元^[1,2]. 纳米 TiO₂ 是生产工艺最为成熟和商业化应用最多的材料之一, 广泛应用于各领域^[3-6]. 纳米 TiO₂ 的吸附-光催化技术是目前烟气脱汞和含汞废水处理最有发展前景的一种方法^[7]. 纳米 TiO₂ 是烟气脱汞的一个重要材料, 纳米 TiO₂ 材料可吸附 Hg⁰, 经紫外光催化氧化成 HgO^[8]; 也可以吸附 Hg(II), 光催化下将其还原成 Hg⁰^[7,9-11]. 因此, 纳米 TiO₂ 与汞及其化合物之间可以发生密切的反应关系.

纳米 TiO₂ 材料的大量应用, 使其不可避免会进入环境中. Kiser 等^[12] 调查发现美国一污水处理厂污泥中 Ti 含量为 1~6 g·kg⁻¹. Luo 等^[13] 研究发现厦门港表层沉积物中 Ti 含量为 2.74 g·kg⁻¹. 另外有研究预测纳米 TiO₂ 在污泥处理土壤中的含量以 42~89 μg·(kg·a)⁻¹ 的速度增加^[14], 预计到 2025

收稿日期: 2014-05-20; 修订日期: 2014-07-01

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2013CB430004); 国家自然科学基金项目 (41173116); 四川省教育厅项目 (13ZB0004)

作者简介: 张金洋 (1980~), 女, 博士后, 主要研究方向为环境化学, E-mail: goldensea73@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dywang@swu.edu.cn

年,全球范围内在高风险区域土壤中纳米 TiO_2 的浓度可达到 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [15, 16]。因此,土壤和沉积物是进入环境中的纳米 TiO_2 汇聚的主要场所。纳米 TiO_2 对土壤或沉积物的环境影响已经引起了国内外研究者的重视,如纳米 TiO_2 可抑制土壤微生物生长,降低微生物多样性 [20]。方婧等 [17] 发现纳米 TiO_2 使 Cu 在有机质含量较低的灰褐土和潮土中迁移能力分别增强 8.43 倍和 32 倍,但对有机质含量较高的褐土和黑土中影响不明显。

此外,土壤和沉积物也是环境中汞的源和汇。纳米 TiO_2 进入土壤或沉积物后,可能会影响其中汞的迁移转化过程。Gao 等 [18] 研究显示吸附在 SiO_2 - TiO_2 纳米颗粒上的 Hg 一旦进入沉积物中,可能被

快速活化,特别是在酸性环境下毒性更大。目前对纳米 TiO_2 进入土壤或沉积物后对汞的释放及转化过程的影响还知之甚少。本研究采集三峡库区典型消落区的底泥(土壤)样品,分析纳米 TiO_2 对淹水后底泥中汞的释放及活化的影响,以期预测和评价纳米 TiO_2 的环境风险提供基础。

1 材料与方法

1.1 纳米二氧化钛材料和底泥样品

纳米 TiO_2 颗粒购自阿拉丁试剂公司(Aladdin),平均粒径为 100 nm 的锐钛矿颗粒,纯度均为 99.8%。采用透射电镜(TEM)进行形貌表征,X 射线衍射(XRD)分析颗粒的晶型,其结果分别显示在图 1。

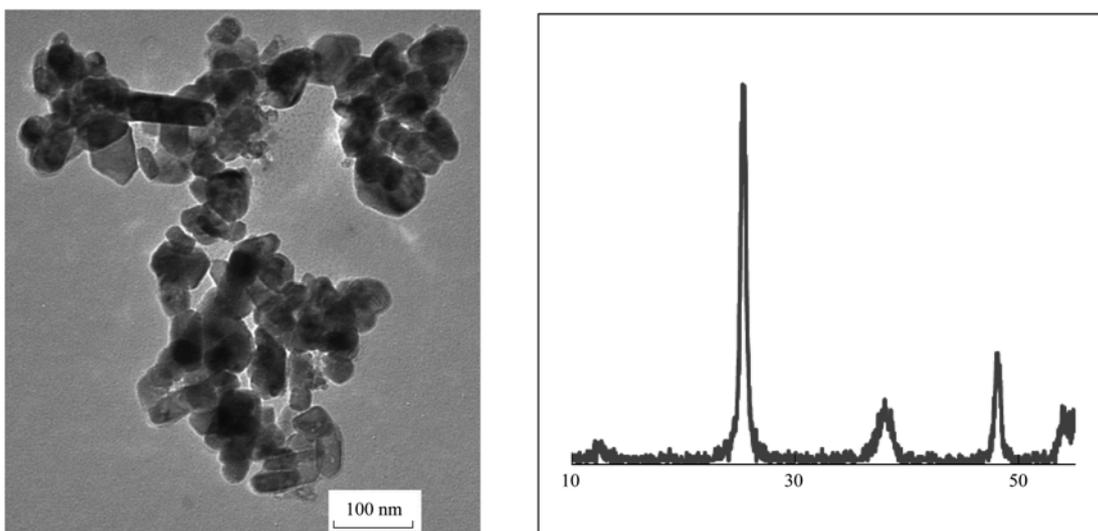


图 1 纳米 TiO_2 材料的 TEM 照片和 XRD 图

Fig. 1 TEM image and X-ray diffraction pattern of nano- TiO_2 material

供试底泥样品采自三峡库区腹心地带重庆市忠县石宝寨(N: $30^{\circ}25'5.5''$, E: $108^{\circ}10'5.5''$)消落区,

海拔 153 m。样品经风干、粉碎后,分别过 2 mm 和 0.149 mm 筛,混匀备用,其基本性质如表 1。

表 1 供试底泥的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the test soil

pH	有机质 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	机械组成/%			
			<0.002 mm	<0.02 mm	0.02 ~ 0.25 mm	>0.25 mm
8.04	15.76	7.12	19.40	45.88	51.00	3.12

1.2 实验设计与方法

将纳米 TiO_2 颗粒用超纯水配制成 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的颗粒悬液,超声 30 min 混匀。取 30 g 过 0.149 mm 筛底泥样品,加到 300 mL 纳米 TiO_2 颗粒悬液中,混匀,最终底泥中纳米 TiO_2 颗粒的浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T1) 和 $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T2)。实验采用带塞硼硅玻璃瓶,置于室外环境中,分别在第 1、3、10、20、40、

60 d 取水样,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,测定水样中总汞 (THg) 和甲基汞 (MMHg) 的含量,实验结束时,测定水样中溶解性有机物 (DOC) 浓度,以及底泥中总汞、甲基汞和各形态汞的含量,每个处理做 3 次重复。

水样总汞采用冷原子荧光法 (CVAFS) (Model III, Brookrand, USA) 测定,甲基汞采用气相色谱冷原子荧光 (GC-CVAFS) 法测定;水样 DOC 浓度使用

Sievers Innovox Laboratory TOC Analyzer (GE, 美国) 进行分析; 底泥中总汞利用 DMA-80 固体进样自动测汞仪直接测定, 甲基汞采用硝酸和硫酸铜溶液浸提, 二氯甲烷萃取并结合水相甲基化等温气相色谱冷原子荧光 (GC-CVAFS) 法测定, 形态汞的测定采

用优化的 Tessier 化学连续浸提法^[19], 具体步骤如表 2, 其中溶解态与可交换态和特殊吸附态汞采用冷原子荧光法 (CV-AFS) (Model III, Brookrand, USA) 测定, 氧化态、有机结合态和残渣态汞的测定采用冷原子吸收光谱法 (AAS) (F7732-S 型, 中国)。

表 2 各形态汞的浸提方法

Table 2 Leaching method of different mercury speciation in sediments

步骤	萃取操作	形态
1	准确称取 1 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 8 mL 1 mol·L ⁻¹ 的 Mg(NO ₃) ₂ (HNO ₃ 调节 pH = 7.0), 室温振荡 1 h, 离心分离 (3 500 r·min ⁻¹ , 20 min), 取上清液测定	溶解态与可交换态
2	上述残渣加入 8 mL 1 mol·L ⁻¹ NaAc (用冰醋酸调至 pH = 5.0), 室温振荡 5 h, 离心分离, 取上清液测定	特殊吸附态 (碳酸盐结合态)
3	上述残渣加入 20 mL 0.4 mol·L ⁻¹ 盐酸羟胺 (溶于 20% HAc), 96°C 水浴 6 h, 离心 20 min, 超纯水清洗两次, 定容置 25 mL 容量瓶待测	氧化态
4	上述残渣加入 8 mL 过氧化氢 (HNO ₃ 调至 pH = 2.0), 80°C 水浴 2 h, 再加 3 mL 过氧化氢, 80°C 水浴 3 h, 离心 20 min, 超纯水清洗两次, 定容置 25 mL 容量瓶待测	有机结合态
5	上述残渣加入 10 mL 王水, 95°C 水浴消解, 离心 20 min, 超纯水清洗两次, 定容置 25 mL 容量瓶待测	残渣态

实验所用试剂均为优级纯, 实验用水均为超纯水 (Minipore 18.2 MΩ·cm)。实验过程用空白实验、标准工作曲线、标准物质 (GBW 07405) 对实验数据进行质量控制, 土壤标准物质的总汞测定值为 (0.304 ± 0.003) mg·kg⁻¹, 参考值为 (0.29 ± 0.03) mg·kg⁻¹。

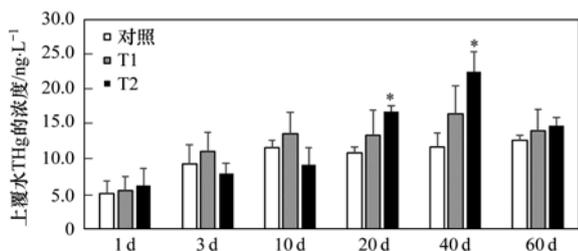
2 结果与分析

2.1 纳米 TiO₂ 对上覆水总汞和甲基汞的影响

淹水后底泥中汞向上覆水释放, 由图 2 可以看出, 对照组上覆水中 THg 浓度开始随时间的延长而升高, 10 d 后趋于稳定; 2 g·kg⁻¹ 纳米 TiO₂ 处理组与对照组变化相近, 虽然平均浓度略高于对照组, 但没有明显差异 ($P > 0.05$); 添加 4 g·kg⁻¹ 纳米 TiO₂ 处理组与对照组相比存在较明显的差异, 上覆水 THg 浓度随时间延长而升高, 40 d 时浓度最高, 且 20 d 和 40 d 时显著高于对照组 ($P < 0.05$), 分别比

对照升高 54.11% (20 d) 和 91.32% (40 d), 说明 4 g·kg⁻¹ 纳米 TiO₂ 处理组底泥中有更多的汞释放到水中。水中 THg 除了少量 MMHg 和溶解性气态汞, 主要是 Hg²⁺, 高浓度纳米 TiO₂ 导致上覆水 THg 浓度升高, 说明其促进底泥中产生更多的溶解性 Hg²⁺。60 d 时, 4 g·kg⁻¹ 纳米 TiO₂ 处理组 THg 浓度下降, 与对照没有明显差异, 说明纳米 TiO₂ 的促进作用和底泥中汞的形态可能趋于稳定。

上覆水中 MMHg 浓度变化显示 (图 3), 淹水后第 1 d 和第 3 d 上覆水中 MMHg 浓度均很低, 各处理之间无明显差异 ($P < 0.05$); 10 d 时, MMHg 浓度均明显升高, 但不同处理之间存在差异, 纳米 TiO₂ 处理组均明显低于对照组 ($P < 0.05$), 且纳米 TiO₂ 含量越高, MMHg 浓度越低, 表明纳米 TiO₂ 抑制了 MMHg 的生成。20 d 时 4 g·kg⁻¹ 纳米 TiO₂ 处理组 MMHg 浓度仍显著低于对照组; 40 d 后 MMHg 浓度均降低, 且趋于稳定。底泥中 MMHg 的形成主要是厌氧微生物引起的甲基化作用, 如硫酸盐还原菌^[20, 21] 和铁还原菌^[22]。1~3 d 时 MMHg 的浓度非常低, 说明底泥中厌氧菌数量较少, 甲基化作用弱; 10 d 和 20 d 时 MMHg 浓度显著升高, 表明此时底泥中已有大量厌氧菌, 甲基化作用比较强, 在厌氧微生物对底泥汞甲基化作用的研究^[23, 24] 中, 也有类似的现象。纳米 TiO₂ 处理组明显低于对照组可能是由于其抑制了厌氧菌的生长, 已有研究发现纳米 TiO₂ 可降低土壤微生物量及其多样性, 并且具有剂量效应^[25, 26], 因此高剂量时对厌氧微生物抑制作用更

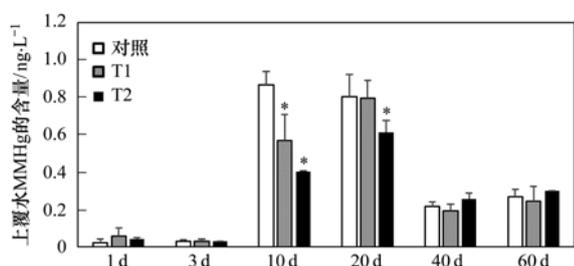


* 表示 $P < 0.05$ 与对照相比

图 2 淹水后上覆水中 THg 的浓度变化

Fig. 2 Change in total mercury concentration in the overlying water after flooding

强,甲基化作用更弱. 纳米 TiO_2 对土壤微生物的抑制作用还受土壤水分的影响,土壤水分越低影响越大^[16]. 本研究中底泥水分处于饱和状态,纳米 TiO_2 的抑制作用比土壤中低. 此外,40 d 后上覆水中 MMHg 浓度整体较低. 水中 MMHg 浓度是甲基化和去甲基化作用的综合结果,10 d 和 20 d 时 MMHg 浓度较高说明甲基化作用较强,后期温度相对较低,厌氧菌生长较慢,甲基化作用减弱. 邹嫣等^[27] 研究显示温度对铁还原菌甲基化作用影响较大. 并且随着底泥中有机物质的分解,微生物养分也相对减少,不利于其甲基化,40 d 后甲基化和去甲基化作用可能达到一个新的平衡状态.



* 表示 $P < 0.05$ 与对照相比

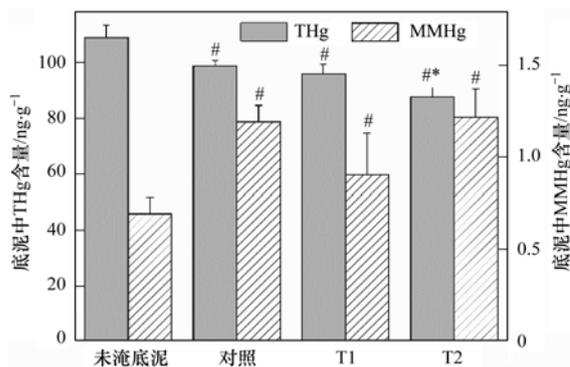
图3 淹水后上覆水中 MMHg 的浓度变化

Fig. 3 Change in methylmercury concentration in the overlaying water after flooding

2.2 纳米 TiO_2 对底泥中总汞和各形态汞的影响

淹水结束后,底泥中 THg 和 MMHg 含量变化显示(图4),淹水后,与未淹底泥相比,各处理组总汞均降低,下降比例分别为 9.27% (对照)、11.85% ($2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 19.51% ($4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$); 与对照相比, $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 纳米 TiO_2 处理组 THg 含量明显降低 ($P < 0.05$),表明该处理组底泥中有更多的汞被释放,这与水中该处理组 THg 含量升高是一致的. 然而,与未淹底泥相比,淹水后底泥中 MMHg 含量均升高; 但与对照相比,纳米 TiO_2 处理组底泥中 MMHg 含量均没有明显的变化,说明淹水 60 d 后添加纳米 TiO_2 对底泥中汞的甲基化作用没有明显的影响. 结合上覆水中 MMHg 浓度的变化结果可以看出,在淹水早期纳米 TiO_2 通过抑制微生物的生长,降低汞的甲基化作用,但后期抑制作用不明显.

实验结束后底泥中各形态汞的测定结果显示,形态汞之和占总汞的比例在 83.49% ~ 91.51% 之间,说明该方法提取各形态汞的数据是可靠的. 结果显示(图5),未淹底泥中氧化态和残渣态汞是主要的存在形态,其次是有机结合态,溶解态与可交换态和特殊吸附态汞含量相对较少; 淹水后,整体表



#表示 $P < 0.05$ 与未淹底泥相比, * 表示 $P < 0.05$ 与对照相比

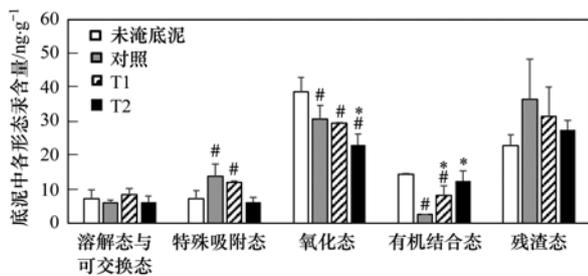
图4 底泥中总汞和甲基汞含量

Fig. 4 Concentration of total mercury and methylmercury in sediments

现为氧化态和有机结合态汞向残渣态汞转化的趋势,氧化态和有机结合态汞含量下降,残渣态汞含量升高; 然而纳米 TiO_2 处理组与对照组之间存在差异, $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 纳米 TiO_2 处理组氧化态汞含量低于对照组 ($P < 0.05$),两个纳米 TiO_2 处理组有机结合态汞含量均高于对照组 ($P < 0.05$),残渣态汞升高的幅度也有随纳米 TiO_2 含量增加而降低的趋势; 此外,与未淹底泥相比,对照组与 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 纳米 TiO_2 处理组特殊吸附态含量略有升高.

淹水后,底泥中汞形态的变化主要与氧化还原条件和微生物活动有关. 有研究显示^[19, 28],稻田在淹水期间,处于还原环境,铁、锰被还原成低价离子,使与之结合的汞被释放出来,成为 Hg^{2+} 和 Hg^0 或转化成 HgS . $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 纳米 TiO_2 处理组氧化态含量更低,说明其促进了底泥中铁、锰的还原,从而增加了氧化态汞的释放. TiO_2 光催化去除废水中金属离子的研究也表明^[29, 30], $\text{Hg}(\text{II})$ 可被还原成零价态, $\text{Fe}(\text{III})$ 可被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$. 因此,这可能是高浓度纳米 TiO_2 促进底泥汞释放的一个重要途径. 有机结合态汞含量的变化主要与微生物的活动有关. 淹水后随着厌氧微生物的生长,大量有机物被分解,使与之结合的汞被释放,因而对照组有机结合态汞含量显著降低. 随着纳米 TiO_2 浓度的增加,有机结合态汞含量下降减少,说明纳米 TiO_2 抑制了微生物的生长,且浓度越高抑制越明显. $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 纳米 TiO_2 处理组上覆水中 DOC 的浓度 [DOC 的浓度分别为: 11.35 ± 0.69 (对照), 11.77 ± 0.87 (T1), 9.51 ± 0.48 (T2)] 明显低于对照组也说明该处理组底泥中有机物被微生物分解产生的溶解性有机物的含量低. 此外,在微生物分解有机物的同时,会释

放出硫酸盐和 CO₂, 在还原条件下, 硫酸盐容易被还原成硫化物^[28], 因而淹水后残渣态含量均升高; 产生的 CO₂ 容易形成碳酸盐沉淀, 从而导致碳酸盐结合态汞含量升高; 纳米 TiO₂ 浓度越高残渣态含量增加越少, 以及高浓度纳米 TiO₂ 处理组碳酸盐结合态汞含量没有明显变化, 与其抑制了微生物的生长有关。



#表示 $P < 0.05$ 与未淹底泥相比, *表示 $P < 0.05$ 与对照相比

图 5 底泥中各形态汞含量

Fig. 5 Contents of different mercury speciation in sediments

3 结论

在本实验条件下, 纳米 TiO₂ 促进底泥中汞的释放, 提高水体汞污染的风险; 短期内抑制底泥中汞的甲基化, 但长期作用不明显。

参考文献:

- [1] Handy R D, Owen R, Valsami-Jones E. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials; current status, knowledge gaps, challenges, and future needs [J]. *Ecotoxicology*, 2008, **17** (5): 315-325.
- [2] Bradford A, Handy R D, Readman J W, *et al.* Impact of silver nanoparticle contamination on the genetic diversity of natural bacterial assemblages in estuarine sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(12): 4530-4536.
- [3] Popov A, Priezzhev A V, Lademann J, *et al.* TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, **38**(15): 2564.
- [4] Contado C, Pagnoni A. TiO₂ in commercial sunscreen lotion: Flow field-flow fractionation and ICP-AES together for size analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80** (19): 7594-7608.
- [5] Nohynek G J, Lademann J, Ribaud C, *et al.* Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2007, **37**(3): 251-277.
- [6] Reijnders L. Cleaner nanotechnology and hazard reduction of manufactured nanoparticles [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006, **14**(2): 124-133.
- [7] Dou B L, Chen H S. Removal of toxic mercury (II) from aquatic solutions by synthesized TiO₂ nanoparticles [J]. *Desalination*, 2011, **269**(1-3): 260-265.
- [8] 周思瑶. TiO₂ 基纳米管吸附-光催化氧化脱除燃煤烟气中单质汞的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011. 49-50.
- [9] López-Muñoz M J, Aguado J, Arencibia A, *et al.* Mercury removal from aqueous solutions of HgCl₂ by heterogeneous photocatalysis with TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **104**(3-4): 220-228.
- [10] Miranda C, Yanez J, Contreras D, *et al.* Phenylmercury degradation by heterogeneous photocatalysis assisted by UV-A light [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2013, **48**(13): 1642-1648.
- [11] Miranda C, Yáñez J, Contreras D, *et al.* Photocatalytic removal of methylmercury assisted by UV-A irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90**(1-2): 115-119.
- [12] Kiser M A, Westerhoff P, Benn T, *et al.* Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (17): 6757-6763.
- [13] Luo Z X, Wang Z H, Li Q Z, *et al.* Spatial distribution, electron microscopy analysis of titanium and its correlation to heavy metals: Occurrence and sources of titanium nanomaterials in surface sediments from Xiamen Bay, China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(4): 1046-1052.
- [14] Gottschalk F, Sonderer T, Scholz R W, *et al.* Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (24): 9216-9222.
- [15] Priester J H, Ge Y, Chang V, *et al.* Assessing interactions of hydrophilic nanoscale TiO₂ with soil water [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, **15**: 1899.
- [16] Ge Y, Priester J H, Van De Werfhorst L C, *et al.* Potential mechanisms and environmental controls of TiO₂ nanoparticle effects on soil bacterial communities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(24): 14411-14417.
- [17] 方婧, 周艳萍, 温蓓. 二氧化钛纳米颗粒对铜在土壤中运移的影响[J]. *土壤学报*, 2011, **48**(3): 549-556.
- [18] Gao J, Bonzongo J C J, Bitton G, *et al.* Nanowastes and the environment; using mercury as an example pollutant to assess the environmental fate of chemicals adsorbed onto manufactured nanomaterials [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(4): 808-810.
- [19] 包正铨, 王建旭, 冯新斌, 等. 贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征[J]. *生态学杂志*, 2011, **30**(5): 907-913.
- [20] Gilmour C C, Henry E A, Mitchell R. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, **26**(11): 2281-2287.
- [21] King J K, Kostka J E, Frischer M E, *et al.* A quantitative relationship that demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria [J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2001, **35**(12): 2491-2496.
- [22] Fleming E J, Mack E E, Green P G, *et al.* Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, **72**(1): 457-464.
- [23] Pak K R, Bartha R. Mercury methylation and demethylation in anoxic lake sediments and by strictly anaerobic bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, **64**(3): 1013-1017.
- [24] Shao D D, Kang Y, Wu S C, *et al.* Effects of sulfate reducing bacteria and sulfate concentrations on mercury methylation in freshwater sediments [J]. Science of the Total Environment, 2012, **424**: 331-336.
- [25] Ge Y, Schimel J P, Holden P A. Evidence for negative effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on soil bacterial communities [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(4): 1659-1664.
- [26] Ge Y, Schimel J P, Holden P A. Identification of soil bacteria susceptible to TiO₂ and ZnO nanoparticles [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2012, **78**(18): 6749-6758.
- [27] 邹嫣, 司友斌, 颜雪, 等. *Geobacter sulfurreducens* 对汞的甲基化及其影响因素研究 [J]. 环境科学, 2012, **33**(9): 3247-3252.
- [28] Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, *et al.* Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments; A review [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(13): 3972-3985.
- [29] Chen D W, Ray A K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Engineering Science, 2001, **56**(4): 1561-1570.
- [30] 杨永凡, 费学宁. TiO₂ 光催化去除废水中重金属离子的研究进展 [J]. 工业水处理, 2012, **32**(7): 9-14.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《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12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 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