

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第1期

Vol.37 No.1

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析	包良满, 刘江峰, 雷前涛, 李晓林, 张桂林, 李燕 (1)
中国8个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平	林海涛, 李琦路, 张干, 李军 (10)
广州城区秋冬季大气颗粒物中 WSOC 吸光性研究	黄欢, 毕新慧, 彭龙, 王新明, 盛国英, 傅家谟 (16)
南京地区大气 PM _{2.5} 潜在污染源硫碳同位素组成特征	石磊, 郭照冰, 姜文娟, 芮茂凌, 曾钢 (22)
青奥会前后南京 PM _{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估	张恒, 周自强, 赵海燕, 熊正琴 (28)
南昌市秋季大气 PM _{2.5} 中金属元素富集特征及来源分析	林晓辉, 赵阳, 樊孝俊, 胡恭任, 于瑞莲 (35)
南京北郊冬春季大气能见度影响因子贡献研究	马佳, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 于超, 朱俊, 夏航 (41)
边界层低空急流导致北京 PM _{2.5} 迅速下降及其形成机制的个例分析	廖晓农, 孙兆彬, 何娜, 赵普生, 马志强 (51)
电厂燃煤烟尘 PM _{2.5} 中化学组分特征	王毓秀, 彭林, 王燕, 张腾, 刘海利, 牟玲 (60)
2014 年 APEC 期间北京市空气质量改善分析	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 孙峰, 李令军, 李金香, 周一鸣, 杨妍妍, 姜磊 (66)
APEC 会议期间北京机动车排放控制效果评估	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 郭津津 (74)
晋城城市扬尘化学组成特征及来源解析	王燕, 彭林, 李丽娟, 王毓秀, 张腾, 刘海利, 牟玲 (82)
北京市混凝土搅拌站颗粒物排放特征研究	薛亦峰, 周震, 钟连红, 闫静, 曲松, 黄玉虎, 田贺忠, 潘涛 (88)
长株潭地区人为源氨排放清单及分布特征	尤翔宇, 刘湛, 张青梅, 漆燕, 向仁军, 苏艳蓉 (94)
长春城市水体夏秋季温室气体排放特征	温志丹, 宋开山, 赵莹, 邵田田, 李思佳 (102)
查干湖和新立城水库秋季水体悬浮颗粒物和 CDOM 吸收特性	李思佳, 宋开山, 赵莹, 穆光熠, 邵田田, 马建行 (112)
不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例	孙平安, 于爽, 莫付珍, 何师意, 陆菊芳, 原雅琼 (123)
大渡河老鹰岩河段的水生生物群落结构及水质评价	黄允优, 曾燊, 刘守江, 马永红, 胥晓 (132)
西湖龙泓洞流域暴雨径流氮磷流失特征	杨帆, 蒋铁锋, 王翠翠, 黄晓楠, 吴芝瑛, 陈琳 (141)
合肥城郊典型农业小流域土壤磷形态及淋失风险分析	樊慧慧, 李如忠, 裴婷婷, 张瑞钢 (148)
辽河入海口及城市段柱状沉积物金属元素含量及分布特征	王维斐, 周俊丽, 裴淑玮, 刘征涛 (156)
水源水库沉积物中营养元素分布特征与污染评价	黄廷林, 刘飞, 史建超 (166)
低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响	游蕊, 梁丽, 覃蔡清, 邓吟, 王定勇 (173)
北京市凉水河表层沉积物中砷含量及其赋存形态	王馨慧, 单保庆, 唐文忠, 张超, 王闯 (180)
紫外辐射对小球藻混凝效果作用途径探讨	王文东, 张轲, 许洪斌, 刘国旗 (187)
二氧化钛光催化氧化阿散酸	许文泽, 杨春风, 李静, 李建斐, 刘会芳, 胡承志 (193)
紫外光照下盐酸环丙沙星的光解性能	段伦超, 王凤贺, 赵斌, 陈亚君 (198)
氢氧化钡-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用	林建伟, 王虹, 詹艳慧, 陈冬梅 (208)
纳米 TiO ₂ 吸附 HgCl ₂ 水溶液中 Hg(II)	周雄, 张金洋, 王定勇, 覃蔡清, 徐凤, 罗程钟, 杨熹 (220)
好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建	周林军, 刘济宁, 石利利, 冯洁, 徐炎华 (228)
3 种苯胺类化学品在好氧污水处理模拟系统中的降解特性	古文, 周林军, 刘济宁, 陈国松, 石利利, 徐炎华 (240)
Fe(II) 活化过硫酸钠深度处理工业园区污水处理厂出水	朱松梅, 周振, 顾凌云, 蒋海涛, 任佳慧, 王罗春 (247)
长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源	李静雅, 吴迪, 许芸松, 李向东, 王喜龙, 曾超华, 付晓芳, 刘文新 (253)
直链烷基苯指示城市化过程初步研究	徐特, 曾辉, 倪宏刚 (262)
龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征	刘硕, 吴泉源, 曹学江, 王集宁, 张龙龙, 蔡东全, 周历媛, 刘娜 (270)
水分减少与增温处理对冬小麦生物量和土壤呼吸的影响	吴杨周, 陈健, 胡正华, 谢燕, 陈书涛, 张雪松, 申双和, 陈曦 (280)
中水浇灌对土壤重金属污染的影响	周益奇, 刘云霞, 傅慧敏 (288)
生物质炭对果园土壤团聚体分布及保水性的影响	安艳, 姬强, 赵世翔, 王旭东 (293)
3 种工业有机废弃物对铅锌尾矿生物化学性质及植物生长的影响	彭禧柱, 杨胜香, 李凤梅, 曹建兵, 彭清静 (301)
丛枝菌根真菌对镉污染土壤上玉米生长和镉吸收的影响	王芳, 郭伟, 马朋坤, 潘亮, 张君 (309)
珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染分布特征	李彬, 吴山, 梁金明, 邓杰帆, 王珂, 梁文立, 曾彩明, 彭四清, 张天彬, 杨国义 (317)
三峡库区重金属的生物富集、生物放大及其生物因子的影响	韦丽丽, 周琼, 谢从新, 王军, 李君 (325)
起源喀斯特溶洞湿地稻田与旱地土壤的微生物数量、生物量及土壤酶活性比较	靳振江, 曾鸿鹄, 李强, 程亚平, 汤华峰, 李敏, 黄炳富 (335)
序批式生物反应器填埋场脱氮微生物多样性分析	李卫华, 孙英杰, 刘子梁, 马强, 杨强 (342)
铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物制备及其催化氧还原的效果	杨婷婷, 朱能武, 芦昱, 吴平霄 (350)
运行微生物燃料电池减排稻田土壤甲烷的研究	邓欢, 蔡旅程, 姜允斌, 钟文辉 (359)
通风策略对污泥生物干化过程中含氮气体和甲烷排放的影响	齐鲁, 魏源送, 张俊亚, 赵晨阳, 才兴, 张媛丽, 邵春岩, 李洪枚 (366)
高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 丁文杰, 李琳, 林坚, 刘俊新 (377)
应用 FCM-qPCR 方法定量检测水中常见病原体	王明星, 柏耀辉, 梁金松, 霍旻, 杨婷婷, 袁林江 (384)
乙腈和正己烷对环境特征污染物免疫传感分析的影响	娄雪宁, 周丽萍, 宋丹, 杨荣, 龙峰 (391)
废弃菌糠资源化过程中的成分变化规律及其环境影响	楼子墨, 王卓行, 周晓馨, 傅瑞琪, 刘榆, 徐新华 (397)

纳米 TiO_2 吸附 HgCl_2 水溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$

周雄¹, 张金洋^{1,2}, 王定勇^{1*}, 覃蔡清¹, 徐凤³, 罗程钟³, 杨熹³

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 内江师范学院化学化工学院, 内江 641112; 3. 重庆市固体废物管理中心, 重庆 401117)

摘要: 通过室内模拟实验研究了 3 种不同粒径 TiO_2 添加量、溶液 pH、吸附时间及初始 Hg^{2+} 浓度等因素对模拟废水中 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附效果的影响。由单因素研究可知最优条件为: 5 nm TiO_2 和 100 nm TiO_2 添加量分别为 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其它条件相同, 溶液 pH 为 8.0, 初始 Hg^{2+} 浓度均为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附 5 min, 汞的去除率分别为 99.5% 和 99.3%; 25 nm TiO_2 添加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为 8.0, 初始 Hg^{2+} 浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附 60 min 时, 汞的去除率为 62.8%。3 种粒径 TiO_2 吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 强弱顺序为: 100 nm $\text{TiO}_2 > 5 \text{ nm} > 25 \text{ nm}$ 。分两次量吸附结果表明, 5 nm TiO_2 分量吸附效果明显优于单独吸附效果; 100 nm TiO_2 的分量吸附与单独吸附差异不大。正交试验结果表明, 影响 $\text{Hg}(\text{II})$ 去除率的因素排序为: 溶液 pH > 初始 Hg^{2+} 浓度 > 吸附时间 > TiO_2 添加量。最优实验方案为: 溶液 pH = 8.0, 100 nm TiO_2 添加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 Hg^{2+} 浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附 10 min。在此实验条件下, $\text{Hg}(\text{II})$ 去除率为 99.9%, 吸附后溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 平衡浓度为 $0.033 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于目前企业规定的水污染物中汞的排放限值, $\text{Hg}(\text{II})$ 的最大吸附量为 $26.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附等温线符合 Langmuir 等温方程, 说明 100 nm TiO_2 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附是典型的单分子层吸附。

关键词: 汞; 纳米 TiO_2 ; 吸附; 最优条件; 吸附等温线

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0220-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.01.029

Experimental Research of $\text{Hg}(\text{II})$ Removal from Aqueous Solutions of HgCl_2 with Nano- TiO_2

ZHOU Xiong¹, ZHANG Jin-yang^{1,2}, WANG Ding-yong^{1*}, QIN Cai-qing¹, XU Feng³, LUO Cheng-zhong³, YANG Xi³

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641112, China; 3. Chongqing solid wastes Management Center, Chongqing 401117, China)

Abstract: Mercury removal from aqueous solutions of HgCl_2 was studied by indoor simulation experiments, and the effects of three different diameter of particles of Nano- TiO_2 (Nano-Titanium Dioxide) at different dosage, pH, adsorption time and the initial concentration of Hg^{2+} on the mercury adsorption from simulated wastewater were investigated. The single factor experiments showed that the optimal conditions were: $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of 5 nm TiO_2 or $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of 100 nm TiO_2 , pH 8.0, initial concentration of Hg^{2+} $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, adsorption time 5 min, and under these conditions the adsorption rates reached 99.5% and 99.3%, relatively. When the content of 25 nm TiO_2 was $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the other conditions were pH 8.0, initial concentration of Hg^{2+} $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, adsorption time 60 min, the adsorption rate was 62.8%. The $\text{Hg}(\text{II})$ removal effects of the TiO_2 particles with different diameters followed the order of 100 nm $\text{TiO}_2 > 5 \text{ nm} > 25 \text{ nm}$. Component adsorption results showed that the 5 nm TiO_2 component adsorption effect was superior to its single adsorption effect, while there was little difference between 100 nm TiO_2 component adsorption effect and its single adsorption effect. The results of orthogonal experiments indicated that the influencing factors of the adsorption rate followed the order of pH > the initial concentration of Hg^{2+} > time > dosage. The optimal experiment scheme was: pH 8.0, a dosage of 100 nm Nano- TiO_2 of $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, an initial Hg^{2+} concentration of $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and adsorption time of 10 min. Under the experimental conditions, the maximum adsorption rate reached 99.9%, at the same time, the equilibrium concentration of $\text{Hg}(\text{II})$ was $0.033 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, below the current enterprise rules of water pollutants in mercury emissions limits. In addition, the maximum adsorptive capacity was $26.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption isotherm was in line with the Langmuir isotherm equation, indicating that the $\text{Hg}(\text{II})$ uptake by 100 nm Nano- TiO_2 was typical monolayer adsorption.

Key words: Hg; nano- TiO_2 ; adsorption; optimal condition; adsorption isotherm

收稿日期: 2015-06-20; 修订日期: 2015-08-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2013CB430004); 重庆市环境保护局科技项目(2013CF-101)

作者简介: 周雄(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学, E-mail: 1092952521@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: dywang@swu.edu.cn

汞是一种常见的重金属污染物,具有高毒、难降解和生物富集的特点,易造成心血管、肾脏、胃肠、中枢神经系统的损伤^[1]. 使用汞的行业很多,如采矿、石化、冶金和电气等,这在很大程度上增大了废水量^[3,4]. 常用含汞废水去除方法包括化学沉淀法、离子交换法、膜过滤法、吸附法等;其中,吸附法操作简单、成本低、去除效果好、吸附剂来源多,被广泛应用^[5]. 传统处理方法处理含汞废水有一个共同的缺点是用于处理汞浓度为 1 ~ 100 mg·L⁻¹的废水时操作费用和原材料成本相对较高,难以达到新的排放标准,且存在二次污染问题^[6]. 我国 2014 年 7 月发布的《锡、锑、汞工业污染物排放标准》^[8],规定废水中汞的排放限值在 2016 年以前执行 0.05 mg·L⁻¹. 此外,钒工业^[9]、钢铁工业^[10]和铅锌工业^[11]等工业废水中汞的排放标准都有所提高. 国外对含汞废水的排放和地表水中汞的浓度水平也非常严格^[12,13]. 因此,含汞废水的排放问题是一个全球关注的重要环境问题,对我国这样一个淡水资源缺乏而污水排放相对严重的国家而言,重金属废水的处理问题显得更为重要和迫切.

纳米 TiO₂分为锐钛矿型,金红石型和板钛矿型这 3 种晶型,前两者应用较多,外观均为白色粉末,尺寸在 100 nm 以下. 与普通块体材料相比,纳米颗粒随粒径的减小,其表面原子数急剧增加,表面积和表面结合能也随之增大,且表面原子具有不饱和性,因而具有较强的吸附能力. 随着纳米技术在污染物处理方面的研究与发展,利用纳米 TiO₂ 的吸附特性处理含汞废水逐步受到国内外研究者的关注,如纳米孔炭 (NC) 及乙二胺修饰的 NC 材料 (NC-EDA)^[14]、固载型纳米 MnO₂ 材料^[15]. NC 材料对汞离子具有吸附能力;经乙二胺修饰后,材料的吸附性能显著提高,壳聚糖负载纳米 MnO₂ 是去除含汞废水的有效材料,并解决了纳米 MnO₂ 不易与水分离的难题. 由于纳米 TiO₂ 具有良好的吸附性、抗光腐蚀性,且性能稳定,毒性小,有利于汞的安全回收,其吸附方法成为目前处理含汞废水最有发展前景的方法之一,备受研究者关注^[16,17]. 本研究通过室内模拟实验,探究 TiO₂ 吸附汞离子的最佳条件,以期为其今后在处理实际废水中的应用提供科学的理论依据.

1 材料与方法

1.1 纳米 TiO₂ 颗粒与含汞废水

3 种锐钛矿相 TiO₂: 平均粒径分别为 5 nm

(T1)、25 nm (T2) 和 100 nm (T3),纯度大于 99.8%,其中 T1 和 T2 颗粒购自杭州万景新纳米科技有限公司,T3 颗粒购自阿拉丁试剂公司. 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 中.

模拟含汞废水根据文献 [18] 配制:1 000 mg·L⁻¹ HgCl₂ 水溶液:称取 1.35 g 氯化汞,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度. 其它浓度含汞废水由 1 000 mg·L⁻¹ HgCl₂ 水溶液稀释可得.

为了研究汞的化学形态对吸附效果的影响,以 pH 值和 HgCl₂ 溶液浓度为参数,采用化学平衡建模软件 MINEQL +^[19] 计算出水相中 Hg(Ⅱ) 的态势图. 利用这个软件计算出的 Hg(Ⅱ) 配合物的稳定常数数值如表 1 所示^[19,20].

表 1 利用 MINEQL + 计算出的 Hg(Ⅱ) 配合物的稳定常数数值

Table 1 Stability constants of mercury species calculated using MINEQL +

反应方程	lgK
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{HgCl}^{+}$	7.3
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$	14.0
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{HgCl}_3^{-}$	14.2
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	15.5
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^{-} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{HgClOH}$	10.44
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{HgOH}^{+}$	10.9
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2$	22.3
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_3^{-}$	21.46
$\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HgO} \downarrow$	3.6

1.2 实验方法

1.2.1 单因素吸附实验

(1) 纳米 TiO₂ 的添加量对吸附率的影响

分别投加 0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、5.0、7.5、10.0 和 12.5 g·L⁻¹ 5 nm TiO₂, 1.0、2.0、3.0、5.0、7.5、10.0 和 12.5 g·L⁻¹ 25 nm TiO₂ 以及 0.25、0.5、0.75、1.0、1.5、2.0 和 2.5 g·L⁻¹ 100 nm TiO₂,加入 100 mL 15 mg·L⁻¹ 的模拟含汞废水,调节溶液 pH 为 5.0,置于磁力搅拌器上进行吸附,在 260 r·min⁻¹ 下经 1 h 吸附后,取少量样品混合液经 0.22 μm 尼龙膜过滤稀释后,取 1 mL 稀释液定容至 10 mL. 加入 2 mL 质量分数为 30% 的 SnCl₂,在调好标准工作曲线的 F732-V 测汞仪上测定 Hg(Ⅱ) 浓度. 在添加量实验的基础上,分两次连续加入等量 TiO₂ 进行实验,分别测定两次吸附完成后平衡溶液中 Hg(Ⅱ) 浓度.

(2) 溶液 pH 对吸附率的影响

在最优添加量下,用 0.01 mol·L⁻¹ 盐酸和 0.01

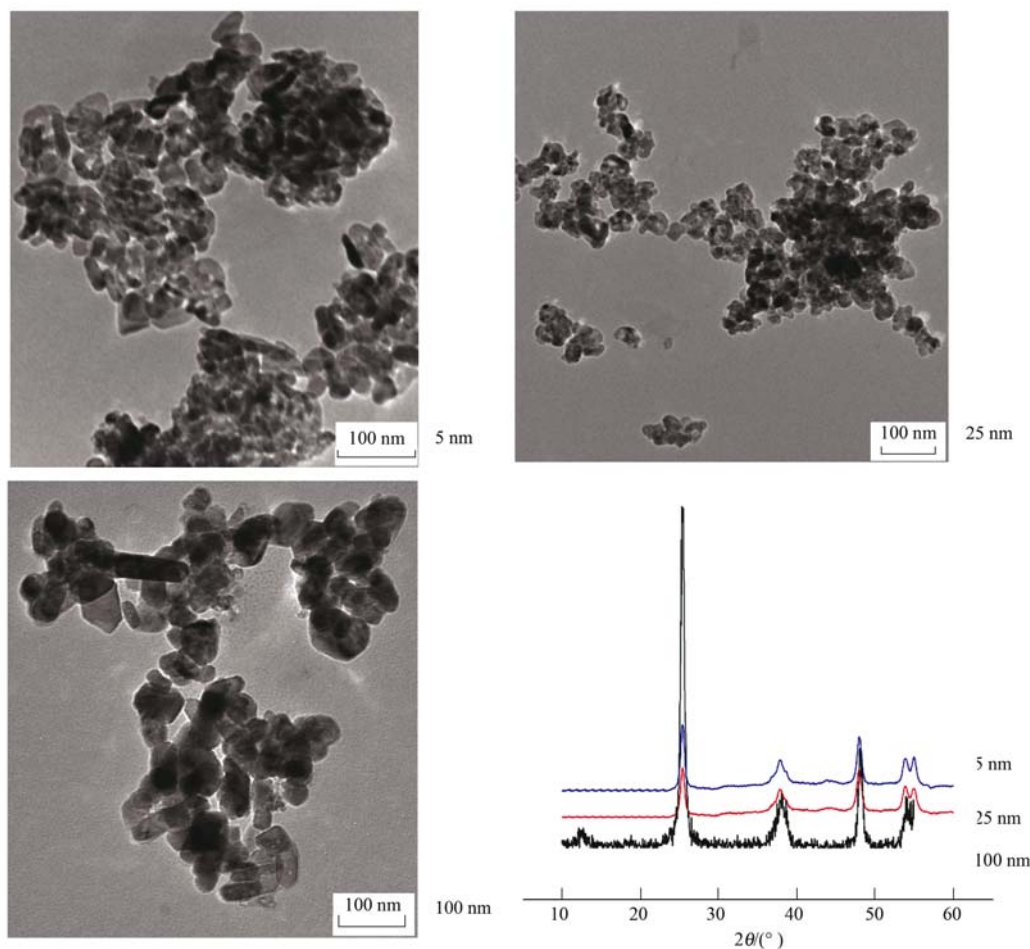


图1 3种粒径纳米TiO₂材料的TEM图和XRD图

Fig. 1 TEM image and X-ray diffraction patterns of particles of nano-TiO₂ materials with three different diameters

mol·L⁻¹氢氧化钠溶液将15 mg·L⁻¹模拟含汞废水分别调节至不同pH,余下操作步骤同上。

(3) 时间对吸附率的影响

在最优添加量和pH下,加入100 mL浓度15 mg·L⁻¹的模拟含汞废水,经不同时间段吸附后各取少量样品混合液,余下操作步骤同上。

1.2.2 等温吸附实验

在最优添加量,pH和时间下,分别加入100 mL不同浓度的模拟含汞废水,余下操作步骤同上。

Hg(Ⅱ)浓度用冷原子吸收分光光度法测定,溶液pH用溶液pHS-3C⁺酸度计测定。

实验过程中用标准工作曲线,平行实验和空白实验对数据进行质量控制。

1.3 计算方法

1.3.1 吸附量及吸附率

分别按式(1)和式(2)计算:

$$q = (\rho_0 - \rho_e) V / m \quad (1)$$

$$R = [(\rho_0 - \rho_e) / \rho_0] \times 100 \quad (2)$$

式中, q 为吸附量,mg·g⁻¹; ρ_0 为初始Hg(Ⅱ)溶液浓度,mg·L⁻¹; ρ_e 为Hg(Ⅱ)的平衡浓度,mg·L⁻¹; V 为废水体积,mL; m 为吸附剂质量,g; R 为吸附率,%。

1.3.2 等温吸附参数的计算

Langmuir等温式假设吸附剂表面具有均匀的吸附能力,所有的吸附机制相同,被吸附的吸附质分子之间没有相互作用力,也不影响分子的吸附,在吸附剂表面只形成单分子层吸附^[21],其线性表达式为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{\rho_e k q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

式中, q_e 为吸附量,mg·g⁻¹; q_m 为最大吸附量,mg·g⁻¹; ρ_e 为溶液平衡时离子的浓度,mg·L⁻¹; k 为吸附平衡常数,L·mg⁻¹。

Freundlich吸附等温式原是一个经验式,该式与不均匀表面吸附理论所得的吸附量与吸附热关系相符^[22],其线性表达式为:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (4)$$

式中, K_f 为 Freundlich 吸附系数, 与吸附剂的性质和用量、吸附质的性质、温度等有关; n 为 Freundlich 常数, 与吸附体系的性质有关, 通常大于 1. n 决定了等温线的形状, 一般认为 $0.1 < 1/n < 0.5$ 时易于吸附, $1/n > 2$ 时则难以吸附.

2 结果与讨论

2.1 单因素吸附实验

2.1.1 纳米 TiO₂ 的添加量对吸附率的影响

由图 2 可知, 随着纳米 TiO₂ 添加量的增加, 5 nm 和 100 nm 这 2 种纳米 TiO₂ 对溶液中 Hg(II) 的吸附率均呈现出不断上升的趋势.

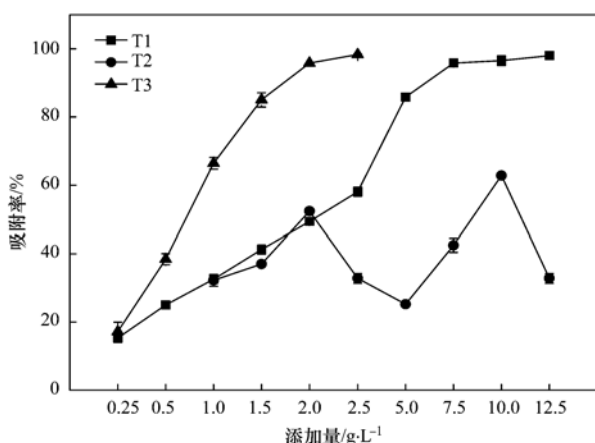


图 2 TiO₂ 添加量与吸附率的关系

Fig. 2 Relationship between the dosage of nano-TiO₂ and the adsorption rate of Hg(II)

5 nm TiO₂ 添加量低于 7.5 g·L⁻¹, 去除率随添加量的增加而升高, 7.5 g·L⁻¹ 时 Hg(II) 去除率达到 95.8%, 其后随纳米 TiO₂ 用量的增加, 去除率趋于稳定. 随 25 nm TiO₂ 添加量的增加, 吸附率出现两次峰值. 2.0 g·L⁻¹ 时 Hg(II) 去除率达到第一个峰值 52.4%; 10.0 g·L⁻¹ 时 Hg(II) 去除率达到第二个峰值 62.8%. 100 nm TiO₂ 添加量低于 2.0 g·L⁻¹ 时, 去除率随添加量的增加而快速升高, 在 2.0 g·L⁻¹ 时 Hg(II) 去除率达到 95.9%, 其后随纳米 TiO₂ 用量的增加, 去除率趋于稳定.

由此说明 5 nm 和 100 nm TiO₂ 能很好地去除废水中的 Hg(II), 而 25 nm TiO₂ 对废水中 Hg(II) 的去除能力相对较弱. 为了节约成本并达到较高的处理水平, 确定 5、25 和 100 nm TiO₂ 对 Hg(II) 吸附的最优添加量分别为 7.5、10.0 和 2.0 g·L⁻¹; 对应

的吸附率分别为 95.8%、62.8% 和 95.9%.

分析原因, 随着 5 nm 和 100 nm TiO₂ 用量的增多, 增加了更多的吸附表面积和吸附活性点位, 有利于它们对 Hg(II) 表面的吸附和离子交换; 25 nm TiO₂ 在废水中可能发生了不稳定的团聚, 影响了对 Hg(II) 的吸附. 此外, 纳米 TiO₂ 的性质在很大程度上与粒子尺寸密切相关, 理论上颗粒尺寸越小, 比表面积越大, 表面吸附作用越强, 但实际上, 超细颗粒很难以单颗粒形式存在, 容易趋向于形成团聚体, 因此实际应用中, 越小的颗粒吸附性能不一定更好^[23]. 这也解释了 5、25 和 100 nm 这 3 种粒径的 TiO₂ 对 Hg(II) 不同的去除效果, 它们对 Hg(II) 吸附的强弱顺序为: 100 nm TiO₂ > 5 nm TiO₂ > 25 nm TiO₂.

在上述实验的基础上, 为进一步研究 5 nm 和 100 nm TiO₂ 添加量对吸附率的影响, 对 5 nm 和 100 nm TiO₂ 进行分两次量实验. 在实验条件下, 前后连续两次投加 0.25、0.5、0.75、1.0 和 2.5 g·L⁻¹ TiO₂, 调溶液 pH 为 5.0 进行实验, 研究 5 nm 和 100 nm TiO₂ 分量吸附对吸附率的影响, 结果如图 3 和图 4. 由图 3 可知, 5 nm TiO₂ 分量吸附效果明显优于单独吸附效果. 当将添加量为 1.0 ~ 2.0 g·L⁻¹ 5 nm TiO₂ 进行分量吸附时, 其分量吸附率高出单独吸附率 15% ~ 23%.

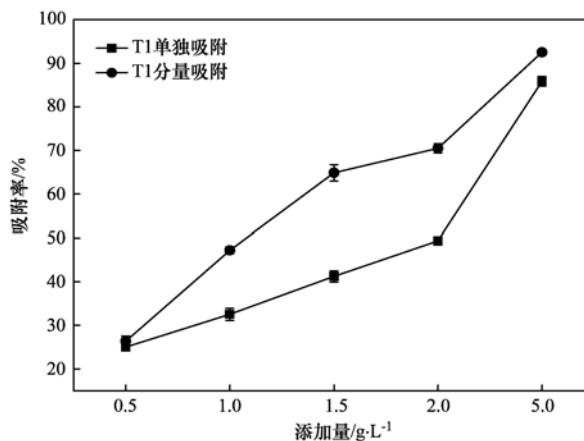


图 3 5 nm TiO₂ 分量吸附与吸附率的关系

Fig. 3 Relationship between the component adsorption of 5 nm nano-TiO₂ and the adsorption rate of Hg(II)

由图 4 可知, 100 nm TiO₂ 分量吸附结果略优于单独吸附结果. 整体而言, 100 nm TiO₂ 分量吸附率高出单独吸附率 1% ~ 2%.

分析原因可能有以下几点: ①将单独添加量分两次加入, 两次初始推动力会加大吸附剂对 Hg(II) 的吸附, 且添加量适中时吸附效果越明显, 如 5 nm;

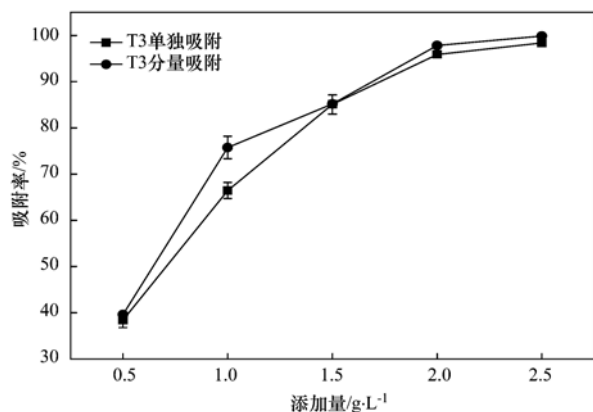
图4 100 nm TiO₂ 分量吸附与吸附率的关系

Fig. 4 Relationship between the component adsorption of 100 nm nano-TiO₂ and the adsorption rate of Hg(II)

②连续两次实验,延长了时间也能提高对Hg(II)吸附效果;③分量吸附新加入的吸附剂比单独吸附一次性加入吸附剂上的吸附点位更加自由更容易吸附Hg(II);④由之前的实验可知100 nm TiO₂比5 nm TiO₂吸附Hg(II)的效果要好很多,实验时会很快使100 nm TiO₂吸附点位达到饱和,故而最终100 nm TiO₂的分量去除率最终要高于5 nm TiO₂,但分量吸附效果没有后者好。

2.1.2 溶液 pH 值对吸附率的影响

考虑到25 nm TiO₂在吸附过程中的不稳定性及较低的去除率,在此后的实验中不再对其进行研究。在实验条件下,分别准确投加7.5 g·L⁻¹ 5 nm和2.0 g·L⁻¹ 100 nm TiO₂,调节溶液pH为3、4、5、6、7和8进行实验,研究pH值对吸附率的影响,结果如图5。

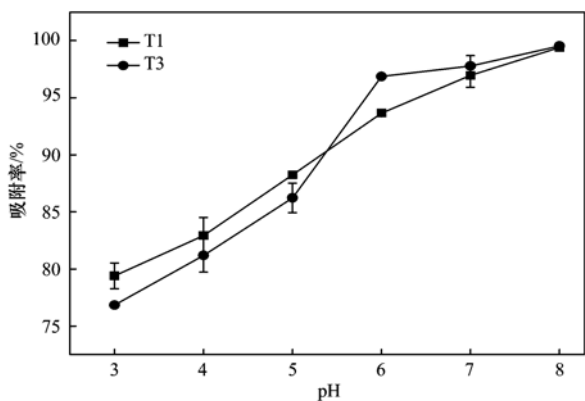


图5 溶液 pH 值与吸附率的关系

Fig. 5 Relationship between pH and the adsorption rate of Hg(II)

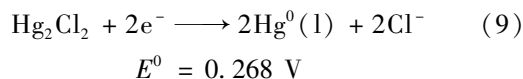
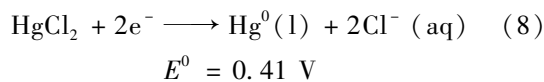
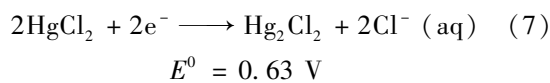
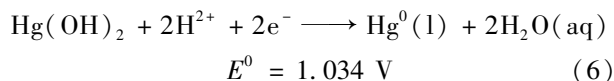
从图5看出:溶液pH值对汞的去除率的影响较大。在pH值变化范围内,5 nm TiO₂去除率从79.4%逐渐升高到99.4%,增幅20%,在溶液pH值8时达

到最大吸附率99.4%;100 nm TiO₂去除率从76.8%逐渐升高到99.5%,增幅19.7%,并在pH值8时达到最大吸附率99.5%。值得注意的是,目前关于TiO₂对Hg(II)吸附的研究的报道还相对较少。对于本实验的结果有研究报道了一些不同的结果。例如,Serpone等^[24]报道了当TiO₂ P25用量2 g·L⁻¹,Hg²⁺初始浓度50 mg·L⁻¹时,对Hg(II)的吸附率分别是,pH值4.65为30%,pH值7为85%~90%。

大量研究显示溶液pH是影响纳米TiO₂对Hg(II)吸附的重要因素,呈现出吸附效率随溶液pH升高而升高的趋势。由于TiO₂表面电荷和汞化合物形态都受pH的强烈影响,从而影响TiO₂对Hg(II)的吸附过程。对于TiO₂ P25,已经报道了其零点电荷(z. p. c)值7.0^[25]。在pH值7时,预计Ti—OH是TiO₂表面的主要形态,而Hg(OH)₂可与TiO₂颗粒表面Ti—OH发生络合反应,是主要被吸附的形态。这同样解释了Serpone等^[24]的研究结果。另外,TiO₂潜在的导带电子也是影响Hg(II)吸附的重要因素,而TiO₂潜在的导带同样依赖于pH值,并且每单位pH的变化会引起59 mV电子转向阴极电位^[26]。

$$E_{CB} = -0.05 - 0.059\text{pH} \quad (t = 25^\circ\text{C}) \quad (5)$$

根据方程(5),导带电子的驱动力随pH值的增大有如下变化:pH值3时为-0.227 V;pH值4时为-0.286 V;pH值7时为-0.463 V;pH值8时为-0.522 V。HgCl₂,Hg₂Cl₂和Hg(OH)₂还原标准电位(还没有关于HgClOH在这方面的数据)分别是^[27]:



因此,相比于酸性条件,在初始pH值为7和8时能得到更高的吸附率。

2.1.3 吸附时间对去除率的影响

在实验条件下,分别准确投加7.5 g·L⁻¹ 5 nm和2.0 g·L⁻¹ 100 nm TiO₂,调节溶液pH为8.0,各吸附0、5、10、30、60及120 min进行实验,考察吸附时间对去除率的影响,结果见图6。从中可见,在5 min之前,5 nm和100 nm TiO₂对Hg(II)的去除率随时间的

增加迅速增大,之后趋于平缓. 在 5 min 时,5 nm TiO_2 去除率为 99.5%,100 nm TiO_2 去除率为 99.3%. 随后再增加吸附时间,由于材料上的吸附活性点位趋于饱和,从而对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附影响不大.

2.2 等温吸附特征

2.2.1 等温吸附实验

在实验条件下,分别添加 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 5 nm 和 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 100 nm TiO_2 于 10、15、30、40、60、80 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Hg}(\text{II})$ 溶液中,调节溶液 pH 为 8.0,在室温 25°C 下进行实验,考察初始 Hg^{2+} 浓度对吸附率的影响,结果见图 7.

由图 7 可知,随初始 Hg^{2+} 浓度的增加,吸附率呈减小的趋势而吸附量成增大的趋势. 对于 5 nm TiO_2 ,在初始 Hg^{2+} 浓度达到 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以前,吸附率

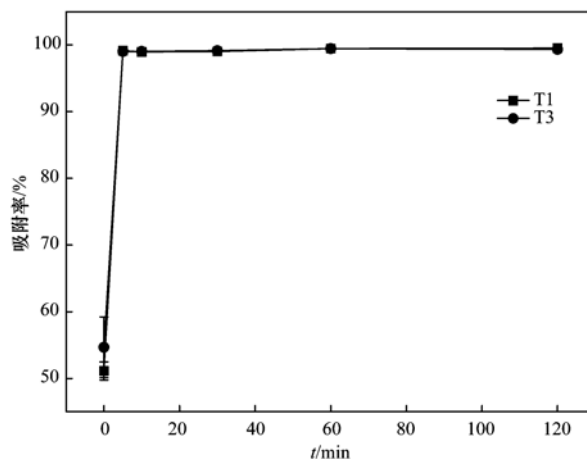


图 6 吸附时间与去除率的关系

Fig. 6 Relationship between adsorption time and the adsorption rate of $\text{Hg}(\text{II})$

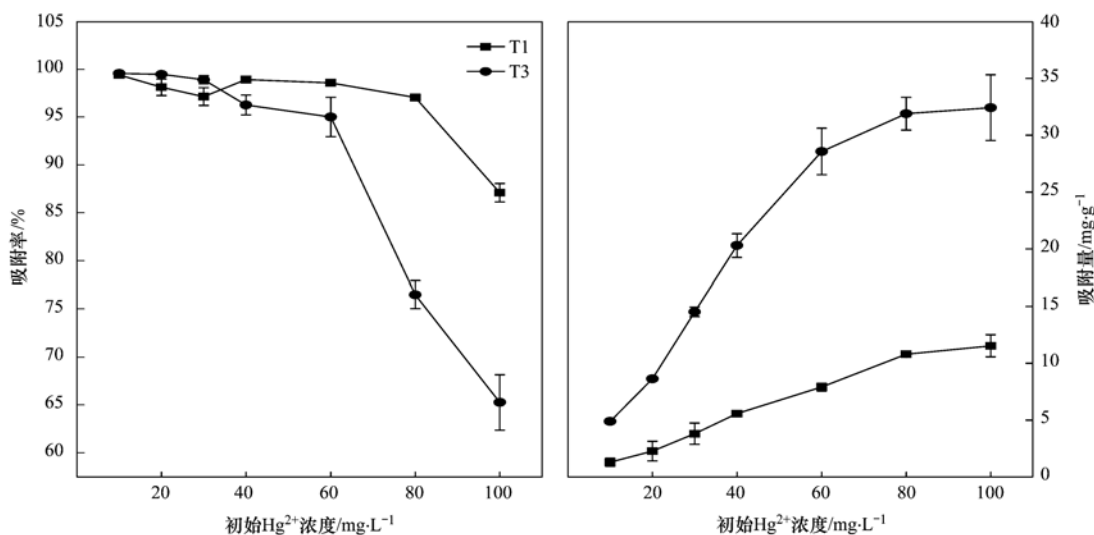


图 7 初始 Hg^{2+} 浓度与吸附率的关系

Fig. 7 Relationship between the initial concentration of $\text{Hg}(\text{II})$ and the adsorption rate of $\text{Hg}(\text{II})$

下降速度很平缓,从 99.4% 下降到 97%,继续增大初始 Hg^{2+} 浓度,吸附速度会大幅度下降,达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附率为 87%,最大吸附量为 $11.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 对于 100 nm TiO_2 ,在初始 Hg^{2+} 浓度达到 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以前,吸附率下降速度很平缓,从 99.6% 下降到 95%,继续增大初始 Hg^{2+} 浓度,吸附速度会大幅度下降,达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附率为 65.3%,吸附量最大可达到 $32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

分析原因可能是:浓度越高的 HgCl_2 水溶液中 Cl^- 会相应地增加,这对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附会产生抑制作用^[28,29]. 这种抑制作用源于 HgCl_2 复合物的形成,这种复合物在溶液中具有高稳定性的特点,使得它们不容易被吸附.

2.2.2 纳米 TiO_2 的等温吸附曲线

吸附容量是描述和预测纳米 TiO_2 吸附性能的重要指标,可以根据纳米 TiO_2 吸附前后样品浓度的变化,用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式模型来进一步分析其吸附性能.

在等温吸附实验的基础上,对图 7 中 100 nm TiO_2 实验数据,分别绘制 Langmuir 和 Freundlich 等温线. 由式(3)和(4)根据吸附实验数据求出相应的等温方程参数列入表 2.

由表 2 中的相关系数可以看出,100 nm TiO_2 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附,但 Langmuir 方程的拟合效果更显著 ($R^2 = 0.9893$, $**P < 0.01$),说明 100 nm TiO_2 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附是单分子层吸附^[30],通过 Langmuir 模型的线性拟合,计

算得出最大吸附量为 26.95 mg·g⁻¹.

2.3 最优条件选择

通过以上的单因素实验及结果分析可知 100 nm TiO₂ 对 Hg(Ⅱ) 的吸附效果最佳. 为了找出 100 nm TiO₂ 吸附汞的最优实验条件组合, 进行了正交

试验, 选择了 4 个因素 3 个水平的 L₉(3⁴) 试验方案. 4 个因素分别是: TiO₂ 添加量 *w*(A), g·L⁻¹; 溶液 pH(B); 溶液初始 Hg(Ⅱ) 浓度 *c*(C), mg·L⁻¹; 吸附时间 *t*(D), min. 正交试验结果见表 3, 试验结果分析见表 4.

表 2 100 nm TiO₂ 吸附 Hg(Ⅱ) 的等温方程参数¹⁾

Table 2 Isothermal equation parameters of Hg(Ⅱ) uptake by 100 nm nano-TiO₂

方程	拟合方程	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	K_f	$1/n$	R^2
Langmuir	$y=0.0069x+0.0371$	26.95	5.38			0.9893**
Freundlich	$y=0.2665x+2.7677$			15.922	0.267	0.8987*

1) * 表示 * *P* < 0.05 显著水平, ** 表示 ** *P* < 0.01 极显著水平

表 3 正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal experiments

序号	$w/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	t/min	去除率/%
1	1.5	6.0	15	5	90.7
2	1.5	7.0	25	10	95.9
3	1.5	8.0	35	30	99.3
4	2	6.0	25	30	93.6
5	2	7.0	35	5	95.1
6	2	8.0	15	10	99.6
7	2.5	6.0	35	10	92.8
8	2.5	7.0	15	30	94.1
9	2.5	8.0	25	5	99.7

表 4 实验结果分析¹⁾

Table 4 Analysis results of orthogonal experiments

因素	K_1	K_2	K_3	K'_1	K'_2	K'_3	R	比重/%
A	285.9	288.3	286.7	95.3	96.1	95.6	0.8	7.8
B	277.2	285.2	298.6	92.4	95.1	99.5	7.1	67.8
C	284.4	289.3	287.2	94.8	96.4	95.7	1.6	15.4
D	285.5	288.4	287.0	95.2	96.1	95.7	1.0	9.1

1) K_i 为因素 A、B、C、D 的第 *i* (*i* = 1, 2, 3) 水平所在实验考察指标: 吸附率之和; K'_i 为 K_i 的平均值; R 为 K'_1 、 K'_2 、 K'_3 在因素 A、B、C、D 的最大值与最小值之差

用极差分析法对实验结果进行分析, 由表 4 以 R 大小可排出影响纳米 TiO₂ 去除 Hg(Ⅱ) 各因素的强弱顺序为: 溶液 pH > 初始 Hg²⁺ 浓度 > 吸附时间 > TiO₂ 添加量. 由正交试验相关计算及单因素试验确定最优实验方案: 溶液 pH = 8.0, 100 nm TiO₂ 添加量为 2.0 g·L⁻¹, 初始 Hg²⁺ 浓度为 25 mg·L⁻¹, 吸附 10 min. 在此实验条件下, Hg(Ⅱ) 去除率为 99.9%, 吸附后溶液中 Hg(Ⅱ) 平衡浓度为 0.033 mg·L⁻¹ < 0.05 mg·L⁻¹, 低于目前企业规定的水污染物中汞的排放限值^[8].

3 结论

(1) 通过单因素研究得出, 3 种不同粒径 TiO₂ 吸附 Hg(Ⅱ) 强弱顺序为: 100 nm TiO₂ > 5 nm TiO₂

> 25 nm TiO₂. 分两次量吸附结果表明, 5 nm TiO₂ 分量吸附效果明显优于单独吸附效果; 100 nm TiO₂ 的分量吸附与单独吸附差异不大.

(2) 对 100 nm TiO₂ 通过正交试验研究得出, 影响 100 nm TiO₂ 吸附 Hg(Ⅱ) 的因素排序为: 溶液 pH > 初始 Hg(Ⅱ) 浓度 > 吸附时间 > TiO₂ 添加量. 通过直观分析得出最优实验方案为: 溶液 pH = 8.0, 100 nm TiO₂ 添加量为 2.0 g·L⁻¹, 初始 Hg²⁺ 浓度为 25 mg·L⁻¹, 吸附 10 min. 在此实验条件下, Hg(Ⅱ) 去除率为 99.9%.

(3) 通过等温吸附模型研究, 100 nm TiO₂ 对 Hg(Ⅱ) 的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附, 但 Langmuir 方程的拟合效果更显著, 说明 100 nm TiO₂ 对 Hg(Ⅱ) 的吸附是典型的单分子层吸附.

由拟合计算得出最大吸附量为 $26.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Mark C, Houston M D. Role of mercury toxicity in hypertension, cardiovascular disease, and stroke[J]. The Journal of Clinical Hypertension, 2011, **13**(8): 621-627.
- [2] Thomas Y K C. Inorganic mercury poisoning associated with skin-lightening cosmetic products[J]. Clinical Toxicology, 2011, **49**(10): 886-891.
- [3] US EPA. Mercury Study Report to Congress[R]. 1997.
- [4] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, **92**(3): 407-418.
- [5] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 25-26.
- [6] 尚谦, 张长水. 含汞废水的污染特征及处理[J]. 有色金属加工, 1997, (5): 52-64.
- [7] US EPA. Mercury Study Report to Congress[R]. 1997.
- [8] GB 30770-2014, 锡、锑、汞工业污染物排放标准[S].
- [9] GB 26452-2011, 钒工业污染物排放标准[S].
- [10] GB 13456-2012, 钢铁工业水污染物排放标准[S].
- [11] GB 25466-2010, 铅、锌工业污染物排放标准[S].
- [12] US EPA. National Primary Drinking Water Standards[EB/OL]. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf>, 2014-07-25.
- [13] US EPA (United States Environmental Protection Agency) and EC (Environment Canada). Great Lakes binational toxics strategy management assessment for mercury[R]. 2006.
- [14] 袁晓玲, 芦春梅, 朱万春, 等. 胺化处理的纳米孔炭材料上汞(II)离子吸附性能[J]. 物理化学学报, 2011, **27**(5): 1181-1187.
- [15] 樊伟, 卞战强, 田向红, 等. 固载型纳米二氧化锰对水中汞的去除性能及动力学研究[J]. 环境与健康杂志, 2013, **30**(1): 58-60.
- [16] Wang X L, Pehkonen S O, Ray A K. Photocatalytic reduction of $\text{Hg}(\text{II})$ on two commercial TiO_2 catalysts[J]. Electrochimica Acta, 2004, **49**(9-10): 1435-1444.
- [17] Dou B L, Chen H S. Removal of toxic mercury(II) from aquatic solutions by synthesized TiO_2 nanoparticles[J]. Desalination, 2011, **269**(1-3): 260-265.
- [18] GB/T 602-2002, 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备[S].
- [19] Schecher W D, McAwoy D C. MINEQL+: A chemical equilibrium modelling system, version 4.5[Z]. Hallowell, ME: Environmental Research Software, 2001.
- [20] Pezza L, Molina M, Melios C B, *et al.* Ionic medium effects on equilibrium constants Part II. Binary systems comprising some bivalent cations and monocarboxylates in aqueous solution[J]. Talanta, 1996, **43**(10): 1697-1704.
- [21] Gao P, Feng Y J, Zhang Z H, *et al.* Kinetic and thermodynamics studies of phenolic compounds' adsorption on river sediment[J]. Soil and Sediment Contamination, 2012, **21**(5): 625-639.
- [22] 张宏, 张敬华. 生物吸附的热力学平衡模型和动力学模型综述[J]. 天中学刊, 2009, **24**(5): 19-22.
- [23] 张金洋, 何磊, 张成. 纳米二氧化钛处理含汞废水技术研究进展[J]. 内江师范学院学报, 2014, **29**(10): 33-40.
- [24] Serpone N, Ah-You Y K, Tran T P, *et al.* AM1 simulated sunlight photoreduction and elimination of $\text{Hg}(\text{II})$ and $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{II})$ chloride salts from aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. Solar Energy, **39**(6): 491-498.
- [25] Garcia Rodenas L A, Weisz A D, Magaz G E, *et al.* Effect of light on the electrokinetic behavior of TiO_2 particles in contact with $\text{Cr}(\text{VI})$ aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, **230**, 181-185.
- [26] Ward M D, White J R, Bard A J. J. Electrochemical investigation of the energetics of particulate titanium dioxide photocatalysts. The methyl viologen-acetate system[J]. Journal of the American Chemical Society, 1983, **105**(1): 27-31.
- [27] Harris D C. Quantitative Chemical Analysis[M]. (6th ed.). England: W. H. Freeman, 2002.
- [28] Barrow N J, Cox V C. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption I. By goethite[J]. European Journal of Soil Science, 1992, **43**(2): 295-304.
- [29] Kim C S, Rytuba J J, Brown G E Jr. EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr) oxides. II. Effects of chloride and sulfate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **270**(1): 9-20.
- [30] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, **38**(11): 2221-2295.

CONTENTS

Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe	BAO Liang-man, LIU Jiang-feng, LEI Qian-tao, <i>et al.</i> (1)
Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers in Eight Cities of China; Pollution Characteristics and Human Exposure	LIN Hai-tao, LI Qi-lu, ZHANG Gan, <i>et al.</i> (10)
Light Absorption Properties of Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) Associated with Particles in Autumn and Winter in the Urban Area of Guangzhou	 HUANG Huan, BI Xin-hui, PENG Long, <i>et al.</i> (16)
Investigations on Sulfur and Carbon Isotopic Compositions of Potential Polluted Sources in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Region	SHI Lei, GUO Zhao-bing, JIANG Wen-juan, <i>et al.</i> (22)
Pollution Level and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Before and After the Youth Olympic Games	 ZHANG Heng, ZHOU Zi-qiang, ZHAO Hai-yan, <i>et al.</i> (28)
Enrichment Characteristics and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} in Autumn in Nanchang City	LIN Xiao-hui, ZHAO Yang, FAN Xiao-jun, <i>et al.</i> (35)
Contributions of Factors That Influenced the Visibility In North Suburb of Nanjing In Winter and Spring	MA Jia, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (41)
A Case Study on the Rapid Cleaned Away of PM _{2.5} Pollution in Beijing Related with BL Jet and Its Mechanism	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, HE Na, <i>et al.</i> (51)
Characteristics of Chemical Components in PM _{2.5} from the Coal Dust of Power Plants	WANG Yu-xiu, PENG Lin, WANG Yan, <i>et al.</i> (60)
Improvement of Air Quality During APEC in Beijing in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (66)
Evaluation on the Effectiveness of Vehicle Exhaust Emission Control Measures During the APEC Conference in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (74)
Chemical Compositions and Sources Apportionment of Re-suspended Dust in Jincheng	WANG Yan, PENG Lin, LI Li-juan, <i>et al.</i> (82)
Characteristic of Particulate Emissions from Concrete Batching in Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, ZHONG Lian-hong, <i>et al.</i> (88)
Anthropogenic Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LIU Zhan, ZHANG Qing-mei, <i>et al.</i> (94)
Seasonal Variability of Greenhouse Gas Emissions in the Urban Lakes in Changchun, China	WEN Zhi-dan, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (102)
Absorption Characteristics of Particulates and CDOM in Waters of Chagan Lake and Xinlicheng Reservoir in Autumn	LI Si-jia, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (112)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in Different Geological Background; A Case Study in Darongjiang and Lingqu Basin, Guangxi, China	 SUN Ping-an, YU Shi, MO Fu-zhen, <i>et al.</i> (123)
Community Structure of Aquatic Community and Evaluation of Water Quality in Laoyingyan Section of Dadu River	HUANG You-you, ZENG Yu, LIU Shou-jiang, <i>et al.</i> (132)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses in Longhong Ravine Basin of Westlake in Rainstorm Runoff	YANG Fan, JIANG Yi-feng, WANG Cui-cui, <i>et al.</i> (141)
Soil Phosphorus Forms and Leaching Risk in a Typically Agricultural Catchment of Hefei Suburban	FAN Hui-hui, LI Ru-zhong, PEI Ting-ting, <i>et al.</i> (148)
Concentrations and Distribution of Metals in the Core Sediments from Estuary and City Section of Liaohe River	WANG Wei-jie, ZHOU Jun-li, PEI Shao-wei, <i>et al.</i> (156)
Distribution Characteristics and Pollution Status Evaluation of Sediments Nutrients in a Drinking Water Reservoir	HUANG Ting-lin, LIU Fei, SHI Jian-chao (166)
Effect of Low Molecular Weight Organic Acids on the Chemical Speciation and Activity of Mercury in the Soils of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	 YOU Rui, LIANG Li, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (173)
Arsenic Content and Speciation in the Surficial Sediments of Liangshui River in Beijing	WANG Xin-hui, SHAN Bao-qing, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (180)
Effect of UV Light Radiation on the Coagulation of Chlorella and Its Mechanism	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, XU Hong-bin, <i>et al.</i> (187)
Photocatalytic Oxidation of <i>p</i> -arsanilic Acid by TiO ₂	XU Wen-ze, YANG Chun-feng, LI Jing, <i>et al.</i> (193)
Photodegradation of Ciprofloxacin Hydrochloride in the Aqueous Solution Under UV	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (198)
Adsorption of Phosphate by Lanthanum Hydroxide/Natural Zeolite Composites from Low Concentration Phosphate Solution	LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (208)
Experimental Research of Hg(II) Removal from Aqueous Solutions of HgCl ₂ with Nano-TiO ₂	ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (220)
Development of Chemical Exposure Prediction Model for Aerobic Sewage Treatment Plant for Biochemical Wastewaters	ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, SHI Li-li, <i>et al.</i> (228)
Degradation Characteristics of Three Aniline Compounds in Simulated Aerobic Sewage Treat System	GU Wen, ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (240)
Advanced Treatment of Effluent from Industrial Park Wastewater Treatment Plant by Ferrous Ion Activated Sodium Persulfate	ZHU Song-mei, ZHOU Zhen, GU Ling-yun, <i>et al.</i> (247)
Recent Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Yangtze River Delta	LI Jing-ya, WU Di, XU Yun-song, <i>et al.</i> (253)
Preliminary Study on Linear Alkylbenzenes as Indicator for Process of Urbanization	XU Te, ZENG Hui, NI Hong-gang (262)
Pollution Assessment and Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils of Coal Mining Area in Longkou City	LIU Shuo, WU Quan-yuan, CAO Xue-jiang, <i>et al.</i> (270)
Effects of Reduced Water and Diurnal Warming on Winter-Wheat Biomass and Soil Respiration	WU Yang-zhou, CHEN Jian, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (280)
Effect of Recycled Water Irrigation on Heavy Metal Pollution in Irrigation Soil	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia, FU Hui-min (288)
Effect of Biochar Application on Soil Aggregates Distribution and Moisture Retention in Orchard Soil	AN Yan, JI Qiang, ZHAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (293)
Effects of Three Industrial Organic Wastes as Amendments on Plant Growth and the Biochemical Properties of a Pb/Zn Mine Tailings	 PENG Xi-zhu, YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (301)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Ce Uptake of Maize Grown in Ce-contaminated Soils	WANG Fang, GUO Wei, MA Peng-kun, <i>et al.</i> (309)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Agricultural Products Around the Pearl River Delta, South China	 LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (317)
Bioaccumulation and Biomagnification of Heavy Metals in Three Gorges Reservoir and Effect of Biological Factors	WEI Li-li, ZHOU Qiong, XIE Cong-xin, <i>et al.</i> (325)
Comparisons of Microbial Numbers, Biomasses and Soil Enzyme Activities Between Paddy Field and Dryland Origins in Karst Cave Wetland	 JIN Zhen-jiang, ZENG Hong-hu, LI Qiang, <i>et al.</i> (335)
Analysis on Diversity of Denitrifying Microorganisms in Sequential Batch Bioreactor Landfill	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (342)
Synthesis of Fe/nitrogen-doped Carbon Nanotube/Nanoparticle Composite and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction	YANG Ting-ting, ZHU Neng-wu, LU Yu, <i>et al.</i> (350)
Application of Microbial Fuel Cells in Reducing Methane Emission from Rice Paddy	DENG Huan, CAI Li-cheng, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (359)
Effect of Aeration Strategies on Emissions of Nitrogenous Gases and Methane During Sludge Bio-Drying	QI Lu, WEI Yuan-song, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (366)
Treatment of Flue Gas from Sludge Drying Process by A Thermophilic Biofilter	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (377)
Application of FCM-qPCR to Quantify the Common Water Pathogens	WANG Ming-xing, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (384)
Effect of Acetonitrile and <i>n</i> -hexane on the Immunoassay of Environmental Representative Pollutants	LOU Xue-ning, ZHOU Li-ping, SONG Dan, <i>et al.</i> (391)
Compositional Variation of Spent Mushroom Substrate During Cyclic Utilization and Its Environmental Impact	LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, ZHOU Xiao-xin, <i>et al.</i> (397)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年1月15日 第37卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 1 Jan. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行