ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 11 期
2018 年 11 月 15 日

目 次

2010～2015 年我国水泥工业 NO_x 排放清单及排放特征 …… 蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煨炕污染物排放清单及其对 $PM_{2.5}$ 浓度贡献 …… 郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征 …… 杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 …… 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 $PM_{2.5}$ 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征 …… 孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征 …… 温杰,杨佳美,李蒲,郁佳,吴建会,田瑛泽,张进生,史国良,冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单 …… 郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险 …… 盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征 …… 杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应 …… 石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析 …… 胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响 …… 彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响 …… 陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响 …… 白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岿然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 $\delta^{15}N$ 空间差异及成因分析 …… 唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律 …… 耿宏志, 邬环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素 …… 张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算 …… 熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响 …… 李玉凤,刘红玉,刘军志,娄彩荣,王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征 …… 刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响 …… 葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用 …… 王丹赫, 张宏华,林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用 …… 卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H_2O_2 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶 …… 张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月超, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N_2O 产生途径 …… 杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响 …… 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行 …… 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试 …… 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学 … 唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性 …… 张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N_2O 释放的冲击影响 …… 付昆明, 姜姗, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析 … 房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析 …… 伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有机氯农药的特征分布 …… 刘佳, 丁洋, 祁士华, 瞿程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 …… 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH …… 姚静波,周杰,王明新,荀志祥,薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征 …… 申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响 …… 王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响 …… 俞映倞, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响 …… 郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响 …… 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊姆,郑国砥,卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性 …… 林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤 …… 曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO_2 通量日变化观测及其影响因素分析 …… 罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH_4 排放特征及其影响因素 …… 商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO_2 和 N_2O 排放的影响 …… 申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响 …… 罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物(BVOCs)影响的研究进展 …… 冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展 …… 杜新强,方敏,冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素 …… 张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事(4848) 《环境科学》征稿简则(4990) 信息(5188, 5216, 5236)

厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用

卞永荣[1,2,3], 顾宝华[4], 朱波[1], 程虎[2,3], 谷成刚[3], 杨兴伦[3], 宋洋[3], 王芳[3], 叶茂[3], 蒋新[3]
(1. 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 中国科学院山地表生过程与生态调控重点实验室, 成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 4. 美国橡树岭国家实验室环境科学系, 橡树岭 37830)

摘要: 在沉积物、湿地和淹水的水稻土中天然可溶性有机质(DOM), 如胡敏酸(HA)和富里酸(FA)处于还原状态, 其介导Hg(Ⅱ)的还原, 影响汞的转化及地球化学循环. 本文通过模拟黑暗厌氧环境, 研究还原态 HA 与 FA 对Hg(Ⅱ)的还原. 结果表明, 还原态 HA 与 FA 的还原容量高于对照氧化态 HA 与 FA. 还原态 HA 与 FA 对Hg(Ⅱ)的还原最佳浓度分别是 0.2 mg·L^{-1}和 1.5 mg·L^{-1}. 而高于最佳浓度时, 由于发生巯基竞争性络合作用, 抑制Hg(Ⅱ)的还原; 特别是还原态 HA 大于 5 mg·L^{-1}时, 不能还原Hg(Ⅱ)为Hg(0). 还原态 HA 与 FA 对Hg(Ⅱ)的还原反应动力学表明:有机碳(DOC)与Hg(Ⅱ)摩尔比 DOC∶Hg(Ⅱ)=400∶1时, 还原反应速率 IHSS-HA > FRC-HA > FRC-FA; 高摩尔比[DOC∶Hg(Ⅱ)=10 000∶1]时, 还原态 HA 对Hg(Ⅱ)的还原反应停止, 甚至向相反方向进行. 还原态 HA 与 FA 对Hg(0)氧化结果表明, 当还原态 HA 与 FA 浓度分别增加至 5 mg·L^{-1}和 10 mg·L^{-1}时, 样品中检测不到Hg(0), 还原态 HA 与 FA 对Hg(0)发生诱导性氧化络合作用. 在汞的氧化还原与络合作用中, 还原态 DOM 扮演双重角色, 影响活性汞的可利用性, 进而影响微生物汞的甲基化.

关键词:汞; 可溶性有机质; 还原; 氧化; 厌氧条件
中图分类号: X131.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)11-5036-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201804230

Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions

BIAN Yong-rong[1,2,3], GU Bao-hua[4], ZHU Bo[1], CHENG Hu[2,3], GU Cheng-gang[3], YANG Xing-lun[3], SONG Yang[3], WANG Fang[3], YE Mao[3], JIANG Xin[3]
(1. Key Laboratory of Mountain Surface Processes and Ecological Regulation, Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4. Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37830, United States)

Abstract: In sediments, wetlands, and flooded paddy soils, natural organic matter (DOM), such as humic acid (HA) and fulvic acid (FA), exist in a reduced state and mediate the reduction of Hg(Ⅱ) and affect the transformation of mercury and geochemical cycles. This study simulated a dark anaerobic environment to study the reduction of Hg(Ⅱ) by reduced HA and FA. Compared to oxidized HA and FA, the reduction capacity of the reduced HA and FA for Hg(Ⅱ) were higher. The optimal concentrations of reduced HA and FA to reduce Hg(Ⅱ) to Hg(0) were 0.2 mg·L^{-1} and 1.5 mg·L^{-1}, respectively. The reduction quantity of Hg(Ⅱ) was enhanced with the increased concentration of reduced HA and FA at a lower than optimal concentration, whereas the reduction quantity of Hg(Ⅱ) decreased with increasing concentration of reduced HA and FA at a higher than optimal concentration due to the occurrence of thiol-competitive complexation. Hg(Ⅱ) was not reduced at a reduced HA concentration of 5 mg·L^{-1}. The kinetics results of Hg(Ⅱ) reduction demonstrated that the reduction rates were IHSS-HA > FRC-HA > FRC-FA at a low molar ratio (dissolved organic carbon (DOC)∶Hg(Ⅱ)=400∶1). The reduction of Hg(Ⅱ) by the reduced HA stopped or processed in the opposite direction at a high molar ratio (DOC∶Hg(Ⅱ)=10 000∶1). The quantity of Hg(0) decreased with increasing HA concentration. Furthermore, as the concentrations of reduced HA and FA were increased to 5 mg·L^{-1} and 10 mg·L^{-1}, respectively, no Hg(0) was detected in the samples. The experiment of the recovery confirmed that reduced HA and FA reacted with Hg(0). Additionally, reduced HA, FA, and Hg(0) induced oxidative complexation with sulfhydryl or disulfide bonds. Reduced DOM played a dual role in Hg redox reactions, affecting the availability of active Hg, which, in turn, affected the methylation of microbial Hg.

Key words:mercury; dissolved organic matter; reduction; oxidation; anaerobic conditions

收稿日期: 2018-04-27; **修订日期**: 2018-05-04
基金项目: 国家自然科学基金项目(41271464); 江苏省自然科学基金项目(BK20131463); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA05050506); 中国科学院前沿科学重点研究计划项目(QYZDJ-SSW-DQC035)
作者简介: 卞永荣(1974~), 男, 博士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为环境化学与污染控制, E-mail:yrbian@issas.ac.cn

汞是全球性污染物, 在湖泊和海洋中被甲基化, 并在食物链中生物富集和生物放大, 对人类造成危害. 汞是软金属离子, 显示强烈的路易斯酸特性, 易与含硫的有机无机配体形成结合力强的络合物. 水环境中的有机配体如可溶性有机质(DOM), 与汞的相互作用影响汞的赋存形态、迁移转化和生物可利用性[1, 2].

然而在自然环境如沉积物、湿地和水稻土中, 人们对汞的氧化还原作用了解甚少, DOM 对汞的氧化还原是影响汞归趋的关键过程. 沉积物、湿地和水稻土中Hg(Ⅱ)还原为Hg(0), 随后迁移到水体和大气, 可减少沉积物中汞污染, 从而降低甲基化细菌的汞可利用性[3]. 在全球范围内, 从水体逃逸的Hg(0)是构成全球汞循环的重要组成部分, 占大气汞通量 40%[4]. 因此, 了解溶解性Hg(0)的形成过程非常重要[5]. 事实上, 生物还原对汞从天然水体迁移到大气贡献非常大. 在太平洋赤道附近营养丰富水域有过饱和Hg(0)存在[6]. Hg(0)浓度与生物生产能力呈正相关, 过滤或灭菌则会抑制汞从自然水体挥发[7]. 非生物光化学还原通过光分解DOC、溶解氧、有机碳络合物和铁有机酸配合物产生有机自由基还原Hg(Ⅱ)[8]. 但在黑暗条件下, 天然有机质富里酸和胡敏酸的相关自由基也可还原Hg(Ⅱ)到Hg(0)[9, 10]. 在水环境和陆生生态系统中, 可溶性有机质由化学不均一的氧化还原活性组分组成, 可以与金属离子发生络合和氧化还原作用[11, 12]. 同时在自然环境中(DOM)也是重要的电子转移和穿梭体之一, 接收来自微生物的电子[13~16], 然后将铁锰氧化物还原[17~19]. 事实上, DOM 这种丰富的电子受体不仅适用于铁还原菌, 也适用于其他微生物将电子转移到 DOM 还原其他金属[20]. DOM 与Hg(Ⅱ)通过还原性硫或巯基功能团发生强力络合作用, 而还原态 DOM 发生介导电子转移与汞发生氧化还原作用[20~22].

天然有机质介导的汞氧化还原循环对于无机汞转化及生物可用性至关重要, 但大部分 DOM 的分离等实验是在有氧条件下进行, 主要集中在 DOM 的光催化还原, 一些研究结果指出, DOM 可将Hg(Ⅱ)化学还原为Hg(0)[9], 而另一些研究结果则指出 DOM 抑制了这一过程[23]. 在没有光照和厌氧的水稻土、湿地和沉积物中, DOM 处于还原状态, 其对Hg(Ⅱ)的还原尚不清楚. 前期研究发现, 还原态 DOM 对Hg(0)诱导性氧化络合作用的确切机理还不清楚, 反应过程值得进一步研究[15]. 针对上述问题, 本研究旨在探讨黑暗条件下, 还原态 DOM 对Hg(Ⅱ)的还原能力和反应速率, 以及还原态 DOM 对Hg(0)诱导性氧化络合作用. 本研究结果对沉积物、湿地和水稻土中汞的形态转换和生物地球化学循环具有重要意义.

1　材料与方法

1.1　实验材料

可溶性有机质(DOM): 胡敏酸(HA)和富里酸(FA), 胡敏酸 IHSS-HA 购自国际腐殖酸协会(IHSS, 1S102H), 美国能源部橡树岭综合野外研究中心提供(胡敏酸 FRC-HA, 富里酸 FRC-FA)[24, 25], 分析纯试剂 $SnCl_2$、KBr、$KBrO_3$、盐酸羟胺、石灰及优级纯浓盐酸分别购于西陇化工股份有限公司、国药集团化学试剂有限公司、永华化学科技有限公司、Aladdin、Alfa Aesar 和南京化学试剂有限公司, 腐败希瓦氏菌 CN32 细菌购于美国菌种保藏中心(ATCC). 测汞仪(Lumex 915 + 原子吸收光谱仪和 Brooks Rand Model Ⅲ荧光光谱仪).

1.2　还原态 DOM 制备

实验在环境温度(22℃)下, 将储存的腐败希瓦氏菌 CN32(*S. putrefaciens* CN32)在胰蛋白酶大豆肉汤中常规有氧培养 16 h, 在 4℃、4 000 $r\cdot min^{-1}$ 离心分离(20 min), 用无氧碳酸氢盐缓冲溶液清洗细菌 3 次, 分离过程在手套箱中进行. 在手套箱中, 溶解2 000 $mg\cdot L^{-1}$ DOM 于无氧水中, 调节 pH 至 7, 将事先培养的厌氧微生物腐败希瓦氏菌 CN32(约 10^9 $cells\cdot mL^{-1}$)分别加入胡敏酸和富里酸溶液中, 厌氧培养 48 h, 用 0.2 μm 滤膜过滤 DOM 溶液, 去除微生物, 滤液储存在手套箱中备用[14, 20, 26, 27]. 每次实验采用新鲜的 DOM 溶液进行批处理实验. 为排除实验中细菌代谢和基体组成潜在的影响, 选用未加 DOM 的培养基液作为对照, 所有处理重复 3 次.

1.3　DOM 对Hg(Ⅱ)还原

在厌氧条件下, 将还原态 DOM 样品置于 20 mL 棕色瓶内, 加入 10 $nmol\cdot L^{-1}$ Hg(Ⅱ)(硝酸汞)溶液, 每个样品最终体积为 5 mL, 所有样品使用铝箔包裹黑暗避光. 反应平衡时间 4 h, 将样品从手套箱取出, 使用测汞仪(Lumex 915 +)测定Hg(0). 实验过程中为保证厌氧环境, 水和试剂溶液预先进行除氧处理, 所有实验操作和反应过程在手套箱中进行, 为尽可能减少光影响, 样品置于棕色瓶中, 并用铝箔包裹避光, 测定时从手套箱中取出.

氧化态 DOM(区别于还原态 DOM)对Hg(Ⅱ)还原,实验直接在室内空气环境下,设定不同浓度胡敏酸(HA)和富里酸(FA),汞溶液浓度是 10 nmol·L^{-1} $Hg(NO_3)_2$,反应平衡时间为 4 h,测定Hg(0).

还原态 DOM 对Hg(Ⅱ)的还原动力学实验设定 3 个不同有机碳(DOC)和 Hg 摩尔比(DOC:Hg),DOC 浓度(以 C 计)约 0.008、0.042 和 0.21 mmol·L^{-1},DOC:Hg 摩尔比分别是400:1、2 000:1 和10 000:1,Hg(Ⅱ)浓度为 10 nmol·L^{-1},误差均在 ±12% 内.

1.4 还原态 DOM 对Hg(0)氧化

厌氧条件下,将还原态 DOM 样品置于 20 mL 的棕色瓶内,吸取溶解性Hg(0)储备液,最终的体积为 5 mL,接着反应平衡 24 h,Hg(0)(1.2 nmol·L^{-1})每次实验前测定,所有的样品设置重复,使用铝箔包裹避光. 反应 24 h 后,从厌氧手套箱中取出,测定气态Hg(0)(Lumex 915 +). 样品中相对低浓度的Hg(0)采用吹扫-金捕集冷原子荧光光谱仪测定(Brooks Rand Model Ⅲ荧光光谱仪). 为保证厌氧环境,所有操作在手套箱中进行,水和试剂溶液都进行除氧处理,根据仪器无检测信号和稳定基线,15 min 的吹扫捕集时间足够从溶液中吹出Hg(0).

1.5 质量平衡实验

溶液不可吹扫/捕集汞按照 EPA1631 方法,用氯化溴氧化(24 h)后,盐酸羟胺还原多余氯化溴使溶液褪去氯化溴黄色,氯化亚锡还原测定溶液中总汞,原子吸收光谱或冷原子荧光测定Hg(0). 本实验数据是重复实验平均值,误差在 ±12% 内. 总汞检测限 2.5 pmol·L^{-1}.

1.6 数据分析

采用 Microsoft Excel 2010 软件进行数据处理,用 Origin 8.0 进行假一级动力学拟合Hg(Ⅱ)还原反应动力学.

2 结果与讨论

2.1 氧化态 FRC-HA 和 FRC-FA 对Hg(Ⅱ)还原作用

氧化态 DOM 是指在自然有氧条件分离和保存的可溶性有机质,提取 DOM 是在有氧环境下完成,致使腐殖酸一些还原性功能团被氧气氧化,区别于微生物还原制备还原态 DOM.

图 1 结果表明,有氧条件下,当 FRC-HA 和 FRC-FA 浓度小于 2 mg·L^{-1}时,随 FRC-HA 和 FRC-FA 浓度增加,汞的还原量逐渐增大,FRC-HA 和 FRC-FA 最大还原量分别为 15% 和 20%,可见,氧化条件下,FRC-FA 对Hg(Ⅱ)的还原量大于 FRC-HA. 这主要是因为土壤 HA 主要代表大分子量分级和聚缩合芳香族部分,而 FA 主要是低分子量碳水化合物、蛋白质、氨基酸和醛酸,HA 和 FA 在 DOM 中组成分别是 70% 和 20%[27]. 当 DOM 浓度小于 2 mg·L^{-1}时,DOM 因含有一定量还原性功能团而主要发生 Hg(Ⅱ)还原作用;当 DOM 浓度大于 2 mg·L^{-1}时,随着腐殖酸浓度增加,汞的还原量逐渐降低,DOM 对Hg(Ⅱ)的竞争络合作用逐渐凸显并在一定程度上抑制还原作用(图 1),可能是 DOM 中还原态与氧化态硫,如巯基和硫化物等,其与 Hg(Ⅱ)发生强络合作用. 在矿物质土壤 DOM 中还原态硫占总硫 10%,超过水体中 FA 总硫的 50%[28],因此 FA 还原容量大于 HA. 有相似结果报道,随着可溶性有机质增加,Hg(Ⅱ)还原量降低[29, 30].

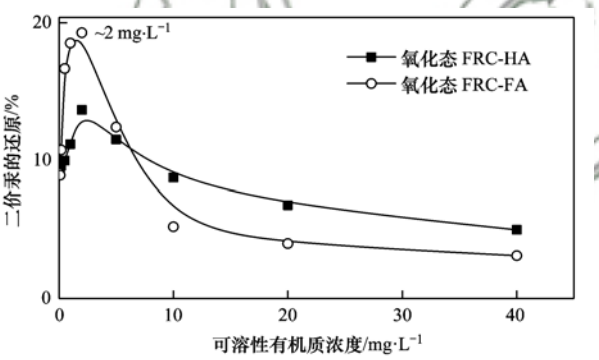

图 1 氧化态胡敏酸和富里酸对Hg(Ⅱ)还原

Fig. 1 Reduction of mercuric Hg(Ⅱ) by humic and fulvic acids (FRC-HA and FRC-FA)

2.2 还原态 FRC-HA 和 FRC-FA 对Hg(Ⅱ)还原作用

还原菌腐败希瓦氏菌 CN32 与可溶性有机质共培养,DOM 作为电子受体而被还原[26],经此条件制备的有机质被称作还原态 DOM. 在手套箱中模拟淹水水稻土、湿地和沉积物还原条件,DOM 处于还原状态,研究还原态 FRC-HA 和 FRC-FA 对Hg(Ⅱ)的还原作用. 由图 2 可见,低浓度还原态 FRC-HA 和 FRC-FA 均能将Hg(Ⅱ)还原为Hg(0). 随还原态 FRC-HA 和 FRC-FA 增加,汞还原量逐渐增加,但 FRC-HA 和 FRC-FA 浓度过高,对汞(Ⅱ)的还原量降低,说明还原态 FRC-HA 和 FRC-FA 对Hg(Ⅱ)的还原存在临界浓度. 图 2 表明,还原态 FRC-HA 和 FRC-FA 的临界浓度分别是 ~0.2 mg·L^{-1}和 ~1.5 mg·L^{-1},在该临界点附近,还原态

FRC-HA 和 FRC-FA 对Hg(Ⅱ)的还原效率达到约60%的峰值. 当还原态 FRC-HA 和 FRC-FA 浓度超过临界点时, 可吹扫测定的Hg(0)逐渐减少, 说明Hg(Ⅱ)的还原量降低. 特别是当还原态 FRC-HA 浓度大于 5 mg·L^{-1}时, 基本检测不到可吹扫Hg(0), 其还原量为0. 该现象可能是还原态 DOM 对Hg(Ⅱ)的还原反应与可溶性有机质(DOM)对Hg(Ⅱ)络合反应二者竞争的结果. DOM 与Hg(Ⅱ)通常发生络合与还原反应, 还原态 DOM 浓度低于临界点, DOM 巯基络合点位少, 还原性功能团将Hg(Ⅱ)还原; 随着还原性 DOM 浓度增加, DOM 浓度高于临界点, 更多活性硫与Hg(Ⅱ)络合, 还原受到抑制. 类似的现象亦有报道, Allard 等[9]在研究水环境系统中也发现非生物 DOM 可将Hg(Ⅱ)还原为Hg(0). 除了特殊点位如矿区和污灌区等外, 自然环境中的 DOM 浓度远大于汞, 汞与 DOM 主要以络合作用为主. 汞与络合能力很强的巯基发生络合反应, 减少了汞的还原[28, 31, 32]. 增加还原态 DOM 浓度抑制Hg(Ⅱ)的还原, 可能是 DOM 阻碍土壤表面汞挥发的根本原因[23]. 相比之下, 还原态 DOM 比氧化态 DOM 对Hg(Ⅱ)的还原具有更高的还原容量, 以及更多活性巯基络合功能团.

因此, 还原态腐殖酸和富里酸对Hg(Ⅱ)还原, 扮演双重角色:低腐殖酸浓度主要还原Hg(Ⅱ), 高腐殖酸浓度主要竞争络合Hg(Ⅱ).

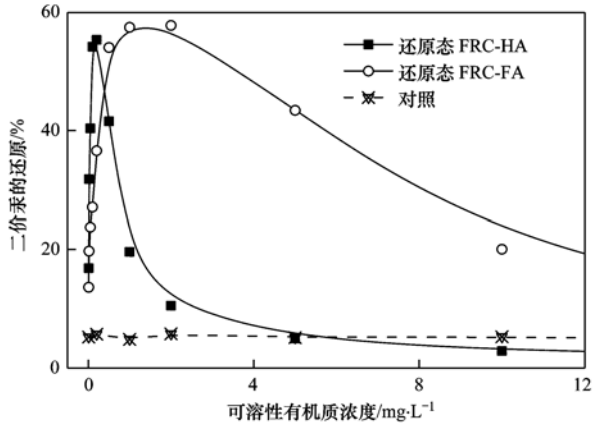

图 2　还原态胡敏酸和富里酸(FRC-HA and FRC-FA)对Hg(Ⅱ)的还原

Fig. 2　Reduction of mercuric Hg(Ⅱ) by reduced humic and fulvic acids (FRC-HA and FRC-FA)

2.3　还原态 DOM 还原Hg(Ⅱ)动力学研究

图3(a)还原态 IHSS-HA 对Hg(Ⅱ)还原作用结果表明, 在 DOC: Hg 摩尔比为400: 1时可以还原60%的 Hg(Ⅱ), 摩尔比 2000: 1 时还原 40% Hg(Ⅱ), 初始反应速度很快, 随着时间延长可吹扫Hg(0)逐渐降低, 甚至向相反方向, 而10 000: 1在初始阶段有少量Hg(Ⅱ)被还原, 随着时间延长检测不到Hg(0), 发生竞争性络合作用, 有可能如前期的研究发现部分还原Hg(0)与还原态有机质发生巯基诱导氧化性络合作用[15]. 对于 FRC-HA 在低 DOC: Hg 摩尔比时, 有40% Hg(Ⅱ)被还原, 2 000: 1时有 20% Hg(Ⅱ)被还原. 在低 DOC: Hg 摩尔比时 IHSS-HA 还原能力要高于 FRC-HA, 高DOC: Hg 摩尔比时, IHSS-HA 对Hg(Ⅱ)的络合和巯基诱导性络合能力要高于 FRC-HA. 这可能是由于来自不同区域的胡敏酸, 其中还原性活性硫含量差异较大. FRC-FA 在 3 个不同 DOC: Hg 摩尔比条件下,

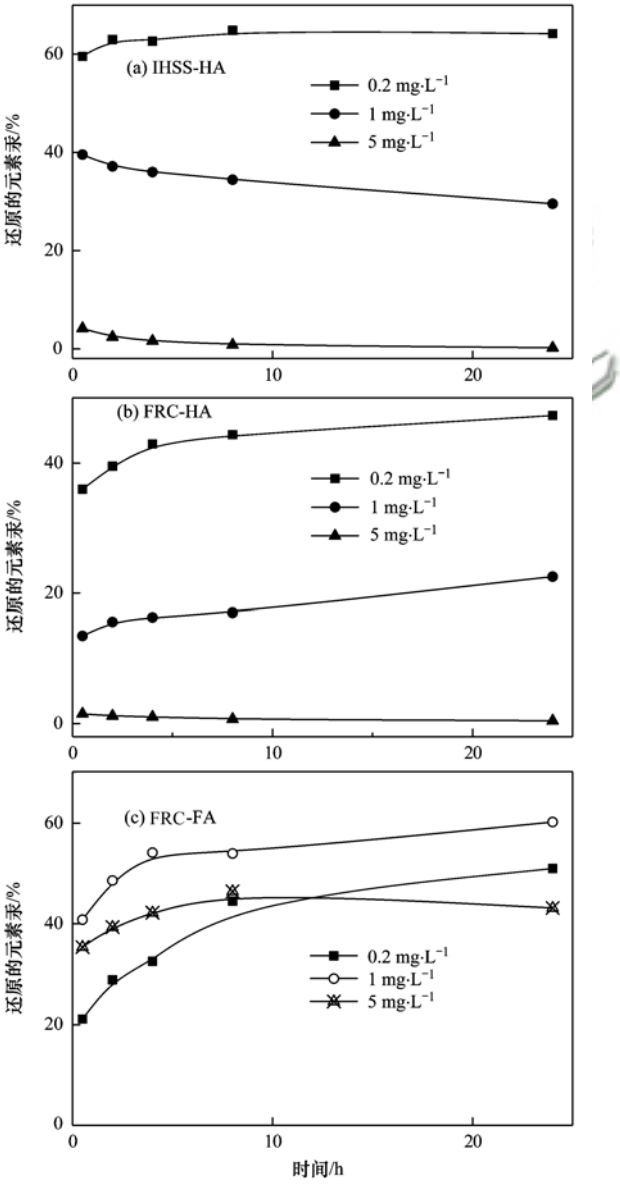

图 3　不同浓度还原态腐殖酸对汞还原动力学

Fig. 3　Reduction kinetics of mercuric Hg(Ⅱ) by reduced humic or fulvic acids

初期其对Hg(Ⅱ)的还原速度要低于 HA，随着时间延长Hg(Ⅱ)还原量逐渐增加，3 个不同摩尔比对Hg(Ⅱ)还原在 40% ~ 60% 之间，然而 HA 对Hg(Ⅱ)还原，随着 DOC:Hg 摩尔比增加，反应速率降低，甚至反应停止或向相反方向进行，说明还原、络合及氧化络合反应出现竞争作用，抑制Hg(Ⅱ)的还原. HA 和 FA 表现差异较大与各自组成有关，胡敏酸主要是大分子腐殖质和含有更高还原性硫，而 FA 主要是低分子量有机酸和氨基酸等，相比 HA 含有更少还原性硫[28, 33].

还原态 DOM 含有丰富的供电子功能团如氢醌和半氢醌等，可以还原重金属离子如还原三价铁和六价铀[34~36]，这也可能是还原二价汞的重要原因. 以 IHSS-HA 为例，在 0.2 mg·L^{-1}时其还原容量为 10 mg·g^{-1}，相对低 DOC:Hg 摩尔比可以还原更多Hg(Ⅱ). 由于还原态 DOM 取代链长度和空间分布影响，其与Hg(Ⅱ)结合力、电子转移位点(腐殖酸含有较高的分子量共轭芳族化合物，而 FRC-FA 含有较低分子量的脂族羟基和甲氧基化合物等)及活性巯基含量[31, 37, 38]，因此可以推断 DOM 中化合物具有不同的化学特性和活性硫含量影响了 IHSS-HA、FRC-HA 和 FRC-FA 对Hg(Ⅱ)的还原能力和容量[39].

在淹水水稻土、湿地和沉积物中，DOM 处于厌氧环境中，微生物还原 DOM 介导电子传输对Hg(Ⅱ)还原[18, 39]. 低 DOC:Hg 摩尔比微生物通过 DOM 传输电子还原Hg(Ⅱ)到Hg(0)，高 DOC:Hg 摩尔比发生巯基竞争性络合减少汞挥发，还原态 DOM 对Hg(Ⅱ)的还原非常重要，其影响汞的活性、流动性和挥发性，影响汞甲基化可利用性.

应用假一级动力学拟合 DOM 对Hg(Ⅱ)还原反应如式(2)：

$$\text{Hg(Ⅱ)} + \text{还原剂} \xrightarrow{k_R} \text{Hg(0)} \quad (1)$$

$$[\text{Hg(0)}] = [\text{Hg(Ⅱ)}]_0[1 - \exp(-k_R t)] \quad (2)$$

式中，k_R 是速率常数，$[\text{Hg(Ⅱ)}]_0$ 是Hg(Ⅱ)初始浓度(mg·L^{-1})，[Hg(0)]是还原的Hg(0)浓度(mg·L^{-1}).

还原态 DOM 浓度 3 个处理：低 0.2 mg·L^{-1}、中 1 mg·L^{-1}、高 5 mg·L^{-1}. 假一级动力学能较好拟合(表 1)，胡敏酸 DOC:Hg 的摩尔比400:1时，速率常数显示 IHSS-HA 对汞的还原速率最快，其次是 FRC-HA 和 FRC-FA；对于富里酸，随着 DOC:Hg 摩尔比增大，富里酸对Hg(Ⅱ)的还原速率增大. 对胡敏酸 DOC:Hg 的摩尔比2 000:1和10 000:1时，由于竞争络合作用占主导作用和发生还原态 DOM 对Hg(0)诱导性氧化络合作用[15]，假一级动力学方程不能用于描述 IHSS-HA 与 FRC-HA 对Hg(Ⅱ)还原.

表 1 汞还原假一级动力学反应常数

Table 1 Pseudo-first-order rate constants for Hg reduction

DOM 处理	R^2	k_R/h^{-1}
低 IHSS-HA	0.741	5.47
低 FRC-HA	0.462	3.46
低 FRC-FA	0.550	0.49
中 FRC-FA	0.592	2.58
高 FRC-FA	0.514	3.30

2.4 还原态/氧化态 FRC-HA 与 FRC-FA 对Hg(0)氧化作用

图 2 表明当还原态 FRC-HA 浓度大于 5 mg·L^{-1}时，FRC-HA 对Hg(Ⅱ)还原停止，检测不到还原的Hg(0)，有报道巯基修饰纳米材料和土壤对Hg(0)有很高吸附[40]，但并不能排除 DOM 与Hg(0)的相互作用. 为了阐明 FRC-HA/FRC-FA 与Hg(0)的反应，Hg(0)和还原态 FRC-HA 与 FRC-FA 相互作用结果见图 4，随着还原态 FRC-HA 和 FRC-FA 浓度增加，可吹扫Hg(0)的量逐渐减少，对于还原态 FRC-HA 来说，当浓度达到 5 mg·L^{-1}时，检测不到 Hg(0)；当还原态 FRC-FA 浓度达到 10 mg·L^{-1}或更高时，同样检测不到Hg(0)，相对应氧化态 DOM(氧化态 DOM 是指没有微生物还原，在有氧环境条件下准备)与Hg(0)相互作用就弱很多，直到 DOM 浓度达到 40 mg·L^{-1}时，也只有约 20% Hg(0)消耗. 还原态 FRC-HA 浓度大于 5 mg·L^{-1}时，即使溶液添加 100 nmol·L^{-1} $SnCl_2$，确保强烈还

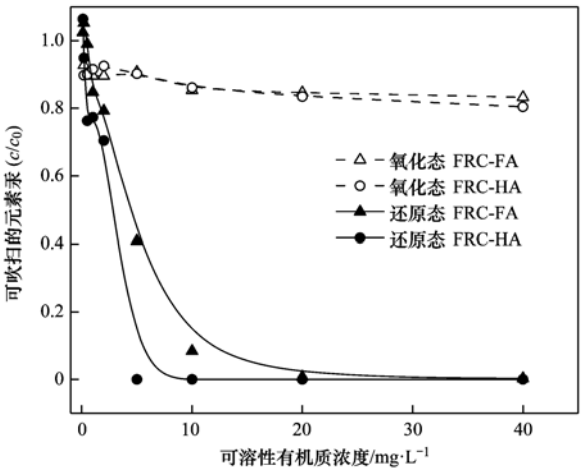

图 4 溶解性Hg(0)和还原态/氧化态土壤胡敏酸/富里酸相互作用

Fig. 4 Interactions between dissolved gaseous Hg(0) (1.2 nmol·L^{-1}) and reduced or oxidized FRC soil HA and FA

原条件, 仍然能维持还原态 DOM 与Hg(0)的反应, 并且检测不到可吹扫Hg(0), 说明Hg(0)与还原态腐殖酸结合很稳固. 如果 DOM 直接氧化Hg(0), 氧化态 DOM 反应只有 20%, 远低于还原态 DOM 反应的Hg(0). 由于Hg(0)具有挥发性, 为了确定不可吹扫Hg(0)保留在 DOM 溶液中, BrCl 氧化测定溶液中汞全量, 不可吹扫Hg(0)回收率超过 88%. 这些现象说明还原态 DOM 与Hg(0)发生相互作用, 其可能是物理化学吸附, 接着是 S—H 或 S—S 断裂, Hg(0)电荷转移到 DOM, 导致巯基配体诱导氧化络合作用, 减少可吹扫Hg(0), 本研究结果进一步证明还原态 DOM 对Hg(0)具有诱导性氧化络合作用[15].

3　结论

(1)DOM 对Hg(Ⅱ)的还原结果表明, 还原态 HA 和 FA 对Hg(Ⅱ)的还原最佳浓度分别是 0.2 mg·L^{-1}和 1.5 mg·L^{-1}. DOC∶Hg 摩尔比增大, 由于巯基竞争性络合, 抑制Hg(Ⅱ)的还原. 胡敏酸降低较快, 在 5 mg·L^{-1}时, 胡敏酸不能还原Hg(Ⅱ)为Hg(0). 还原态 DOM 对Hg(Ⅱ)还原中, DOM 扮演双重角色.

(2)动力学结果表明, 3 个不同 DOC∶Hg 摩尔比, FA 对Hg(Ⅱ)还原结果是随着 DOC∶Hg 摩尔比增加, 还原速率逐渐增加. 低 DOC∶Hg 摩尔比(400∶1), Hg(Ⅱ)还原反应速率 IHSS-HA > FRC-HA > FRC-FA.

(3)还原态 DOM 与Hg(0)相互作用, 随着 DOM 浓度增加, 可吹扫Hg(0)量逐渐减少, 还原态 HA 和 FA 浓度分别在 5 mg·L^{-1}和 10 mg·L^{-1}时, 检测不到Hg(0), 损失Hg(0)回收率达到 88%, 说明还原态 DOM 与Hg(0)发生反应而非挥发损失.

参考文献:

[1] Zhu W, Song Y, Adediran G A, *et al*. Mercury transformations in resuspended contaminated sediment controlled by redox conditions, chemical speciation and sources of organic matter [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, **220**: 158-179.

[2] Mazrui N M, Jonsson S, Thota S, *et al*. Enhanced availability of mercury bound to dissolved organic matter for methylation in marine sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, **194**: 153-162.

[3] Bouffard A, Amyot M. Importance of elemental mercury in lake sediments[J]. Chemosphere, 2009, **74**(8): 1098-1103.

[4] Mason R P, Kim E H, Cornwell J, *et al*. An examination of the factors influencing the flux of mercury, methylmercury and other constituents from estuarine sediment [J]. Marine Chemistry, 2006, **102**(1-2): 96-110.

[5] Amyot M, Morel F M M, Ariya P A. Dark oxidation of dissolved and liquid elemental mercury in aquatic environments [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(1): 110-114.

[6] Fitzgerald W F, Gill G A, Kim J P. An equatorial pacific ocean source of atmospheric mercury[J]. Science, 1984, **224**(4649): 597-599.

[7] Sullivan K A, Mason R P. The concentration and distribution of mercury in Lake Michigan [J]. Science of the Total Environment, 1998, **213**(1-3): 213-228.

[8] Zhang H, Lindberg S E. Sunlight and iron (Ⅲ)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(5): 928-935.

[9] Allard B, Arsenie I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system-an important process for the mercury cycle[J]. Water Air & Soil Pollution, 1991, **56**(1): 457-464.

[10] Vudamala K, Chakraborty P, Sailaja B B V. An insight into mercury reduction process by humic substances in aqueous medium under dark condition[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(16): 14499-14507.

[11] 李秋言, 赵秀兰. 紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 2146-2153.
Li Q Y, Zhao X L. Enrichment characteristics of heavy metals in particulate organic matter of purple paddy soil [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 2146-2153.

[12] Schartup A T, Ndu U, Balcom P H, *et al*. Contrasting effects of marine and terrestrially derived dissolved organic matter on mercury speciation and bioavailability in seawater [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(10): 5965-5972.

[13] Zhou P, Yan H, Gu B H. Competitive complexation of metal ions with humic substances[J]. Chemosphere, 2005, **58**(10): 1327-1337.

[14] 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.

[15] Gu B H, Bian Y R, Miller C L, *et al*. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, **108**(4): 1479-1483.

[16] 司友斌, 王娟. 异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3533-3542.
Si Y B, Wang J. Influence of dissimilatory iron reduction on the speciation and bioavailability of heavy metals in soil. [J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3533-3542.

[17] Afkar E, Reguera G, Schiffer M, *et al*. A novel Geobacteraceae-specific outer membrane protein J (OmpJ) is essential for electron transport to Fe(Ⅲ) and Mn (Ⅳ) oxides in Geobacter sulfurreducens[J]. BMC Microbiology, 2005, **5**: 41.

[18] Coates J D, Ellis D J, Blunt-Harris E L, *et al*. Recovery of humic-reducing bacteria from a diversity of environments [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, **64**(4): 1504-1509.

[19] 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.

[20] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, *et al*. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996, **382**(6590): 445-448.

[21] Uchimiya M, Stone A T. Reversible redox chemistry of quinones: Impact on biogeochemical cycles[J]. Chemosphere, 2009, **77**(4): 451-458.

[22] Lee S, Kim D H, Kim K W. The enhancement and inhibition of mercury reduction by natural organic matter in the presence of Shewanella oneidensis MR-1[J]. Chemosphere, 2018, **194**: 515-522.

[23] Mauclair C, Layshock J, Carpi A. Quantifying the effect of humic matter on the emission of mercury from artificial soil surfaces[J]. Applied Geochemistry, 2008, **23**(3): 594-601.

[24] Dong W M, Bian Y R, Liang L Y, *et al*. Binding constants of mercury and dissolved organic matter determined by a modified ion exchange technique [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(8): 3576-3583.

[25] Gu B H, Yan H, Zhou P, *et al*. Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(14): 5268-5275.

[26] Royer R A, Burgos W D, Fisher A S, *et al*. Enhancement of hematite bioreduction by natural organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(13): 2897-2904.

[27] Gu B H, Chen J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, **67**(19): 3575-3582.

[28] Xia K, Skyllberg U L, Bleam W F, *et al*. X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(Ⅱ) by reduced sulfur in soil humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(2): 257-261.

[29] Amyot M, Mierle G, Lean D, *et al*. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, **61**(5): 975-987.

[30] Rolfhus K R, Fitzgerald W F. The evasion and spatial/temporal distribution of mercury species in Long Island Sound, CT-NY [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, **65**(3): 407-418.

[31] Skyllberg U, Bloom P R, Qian J, *et al*. Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(13): 4174-4180.

[32] Hesterberg D, Chou J W, Hutchison K J, *et al*. Bonding of Hg(Ⅱ) to reduced organic, sulfur in humic acid as affected by S/Hg ratio[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(13): 2741-2745.

[33] Skyllberg U, Xia K, Bloom P R, *et al*. Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects[J]. Journal of Environmental Quality, 1999, **29**(3): 855-865.

[34] 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 & Technology, 1998, **32**(19): 2984-2989.

[35] Ratasuk N, Nanny M A. Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(22): 7844-7850.

[36] 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.

[37] Amirbahman A, Reid A L, Haines T A, *et al*. Association of methylmercury with dissolved humic acids[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(4): 690-695.

[38] Haitzer M, Aiken G R, Ryan J N. Binding of mercury(Ⅱ) to aquatic humic substances: influence of pH and source of humic substances[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(11): 2436-2441.

[39] Zheng W, Liang L Y, Gu B H. Mercury reduction and oxidation by reduced natural organic matter in anoxic environments[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(1): 292-299.

[40] Makkuni A, Varma R S, Sikdar S K, *et al*. Vapor phase mercury sorption by organic sulfide modified bimetallic iron-copper nanoparticle aggregates [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, **46**(4): 1305-1315.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 11

Nov. 15, 2018

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO_x from Cement Industry ····· JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, *et al.* (4841)

Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to $PM_{2.5}$ Pollution in Lanzhou City ····· GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, *et al.* (4849)

Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing ····· DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, *et al.* (4858)

Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou ····· ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, *et al.* (4866)

Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in $PM_{2.5}$ from Heze City in Winter ····· MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, *et al.* (4876)

Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China ····· WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, *et al.* (4885)

VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing ····· HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, *et al.* (4892)

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai ····· SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, *et al.* (4901)

Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process ····· YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, *et al.* (4909)

Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu ··· SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, *et al.* (4915)

Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers ····· HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, *et al.* (4925)

Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms ····· PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, *et al.* (4938)

Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level ····· CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, *et al.* (4946)

Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay ····· BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, *et al.* (4956)

Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}N$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin ····· TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, *et al.* (4964)

Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan ····· GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, *et al.* (4972)

Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin ····· ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, *et al.* (4981)

Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area ····· XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, *et al.* (4991)

Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds ····· LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, *et al.* (4999)

Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China ····· LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)

Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions ····· GE De, ZHANG Shou-hong (5015)

Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite ····· WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, *et al.* (5024)

Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions ····· BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, *et al.* (5036)

Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System ····· ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, *et al.* (5043)

N_2O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology ····· YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, *et al.* (5051)

Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification ····· AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, *et al.* (5058)

Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage ····· YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, *et al.* (5065)

Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant ····· LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, *et al.* (5074)

Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics ····· TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, *et al.* (5081)

Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant ····· ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, *et al.* (5090)

Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N_2O Release of Granular Sludge CANON Reactor ····· FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, *et al.* (5101)

Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis ····· FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, *et al.* (5108)

Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing ····· WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, *et al.* (5116)

Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China ····· LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, *et al.* (5127)

Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City ····· YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, *et al.* (5135)

Degradation of α-HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO_2 ····· YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, *et al.* (5142)

Microbial Communities in Soils of Qingshuitang Industrial District in Zhuzhou ····· SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, *et al.* (5151)

Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil ····· WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, *et al.* (5163)

Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency ····· YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, *et al.* (5170)

Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice ····· GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)

Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers ····· CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, *et al.* (5189)

Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties ····· LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, *et al.* (5198)

Intercropping *Arundo donax* with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil ····· ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, *et al.* (5207)

Daily Variation of CO_2 Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir ····· LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)

CH_4 Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake ····· SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, *et al.* (5227)

Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland ····· SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, *et al.* (5237)

Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field ··· LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, *et al.* (5246)

Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review ····· FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)

Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods ····· DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)

Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment ····· ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)