Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.5
第40卷 第5期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第5期
2019年5月15日

目 次

2016年10~11月期间北京市大气颗粒物污染特征与传输规律 …… 张晗宇, 程水源, 姚森, 王晓琦, 张俊峰(1999)
餐饮排放有机颗粒物的质量浓度、化学组成及排放因子特征 …… 王红丽, 景盛翱, 乔利平(2010)
泰山顶(1 534 m)夏季气溶胶粒径分布特征 …… 沈利娟, 王红磊, 银燕, 陈魁, 陈景华, 施双双(2019)
郑州-新乡冬季 $PM_{2.5}$ 中元素浓度特征及其源分析 …… 闫广轩, 张朴真, 黄海燕, 高雅, 张靖雯, 宋鑫, 张佳羽, 李怀刚, 曹治国, 姜继韶, 樊静, 王跃思, 金彩霞(2027)
我国 $PM_{2.5}$ 浓度分阶段改善目标情景分析 …… 贺晋瑜, 燕丽, 王彦超, 雷宇, 汪旭颖(2036)
安阳市典型工业源 $PM_{2.5}$ 排放特征及减排潜力估算 …… 杜小申, 燕丽, 贺晋瑜, 汪旭颖, 王克, 张瑞芹(2043)
郑州市典型工业炉窑细颗粒物排放特征及清单 …… 赵庆炎, 韩士杰, 张轶舜, 杨留明, 张瑞芹, 燕启社(2052)
2015年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性 …… 乔月珍, 陈凤, 赵秋月, 刘倩(2062)
兰州市化石燃料燃烧源排放 VOCs 的臭氧及二次有机气溶胶生成潜势 …… 刘镇, 朱玉凡, 郭文凯, 刘晓, 陈强(2069)
12种常见落叶果树 BVOCs 排放清单和排放特征 …… 李双江, 袁相洋, 李琦, 冯兆忠(2078)
我国典型陆地生态系统水化学离子特征及空间分布 …… 黄丽, 张心昱, 袁国富, 朱治林, 唐新斋, 孙晓敏(2086)
我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价 …… 刘昔, 王智, 王学雷, 李珍, 杨超, 厉恩华, 位慧敏(2094)
我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价 …… 范博, 王晓南, 黄云, 李霁, 高祥云, 李雯雯, 刘征涛(2101)
大连海域入海污染源中 PFASs 的赋存、输入通量和季节特征 …… 陈虹, 韩建波, 张灿, 程嘉熠(2115)
干旱内陆河流域降水稳定同位素的时空特征及环境意义 …… 袁瑞丰, 李宗省, 蔡玉琴, 邹海明(2122)
柳林泉域岩溶地下水区域演化规律及控制因素 …… 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 程瑞瑞, 李腾芳(2132)
崇左响水地区岩溶地下水主要离子特征及控制因素 …… 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯(2143)
三峡水库水体溶解磷与颗粒磷的输移转化特征分析 …… 秦延文, 韩超南, 郑丙辉, 马迎群, 杨晨晨, 刘志超, 张雷, 赵艳民(2152)
三峡水库蓄水至175 m后干流沉积物磷蓄积特征及释放潜力 …… 黎睿, 潘婵娟, 汤显强, 肖尚斌, 李青云, 杨文俊(2160)
不同水期洞庭湖水体中磷分布特征及影响因素 …… 李莹杰, 王丽婧, 李虹, 欧阳美凤(2170)
巢湖十五里河沉积物磷平衡浓度对外源碳的响应及释放风险 …… 李如忠, 鲍琴, 戴源(2178)
闽江上游溪流沉积物有机磷空间分布及其环境意义分析 …… 徐健, 袁旭音, 叶宏萌, 张晓辉, 周慧华, 韩年(2186)
生态工程综合治理系统对农业小流域氮磷污染的治理效应 …… 蒋倩文, 刘锋, 彭英湘, 王华, 姚燃, 李红芳, 罗沛, 刘新亮, 吴金水(2194)
太湖流域河流沉积物重金属分布及污染评估 …… 张杰, 郭西亚, 曾野, 邓建才(2202)
三峡水库支流汝溪河河口水体汞的时空变化特征 …… 马尉斌, 陈秋禹, 尹德良, 孙涛, 王永敏, 王定勇(2211)
多功能型城市人工湿地水体汞分布特征及其量变分析 …… 刘伟豪, 王永敏, 樊宇飞, 吕东威, 王定勇(2219)
不同类型城市人工湿地水体汞的分布特征 …… 樊宇飞, 刘伟豪, 孙涛, 苑萌, 吕东威, 李先源, 王永敏, 王定勇(2226)
微塑料对河口沉积物抗生素抗性基因的影响 …… 黄福义, 杨凯, 张子兴, 苏建强, 朱永官, 张娴(2234)
上海市郊道路地表径流多环芳烃污染特征对比及源解析 …… 吴杰, 熊丽君, 吴健, 沙晨燕, 唐浩, 林匡飞, 李大雁, 沈城(2240)
异龙湖不同湖区浮游植物群落特征及其与环境因子的关系 …… 王振方, 张玮, 杨丽, 徐玉萍, 赵风斌, 王丽卿(2249)
水库热分层期藻类水华与温跃层厌氧成因分析 …… 刘雪晴, 黄廷林, 李楠, 杨尚业, 李扬, 徐进, 王涵玥(2258)
绿狐尾藻对铜绿微囊藻和羊角月牙藻的抑藻效应 …… 毕业亮, 吴诗敏, 周思宁, 吴尚华, 宿辉, 白志辉, 徐圣君(2265)
紫外/亚硫酸钠还原降解三氯乙酰胺的效能 …… 伏芝萱, 郭迎庆, 楚文海(2271)
UV 降解水溶液中文拉法辛的影响因素及机制 …… 吕娟, 许志伟, 王言(2278)
铝代水铁矿协同吸附砷镉的机制 …… 黄博, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 朱惠文, 史磊, 阳安迪(2287)
新型材料磁性氧化锆的除氟效能 …… 方文侃, 李小娣, 方菁, 吴德意(2295)
羧基改性阴极对微生物电合成系统产乙酸性能的影响机制 …… 祁家欣, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌(2302)
基于分区供氧与溶解氧调控的低 C/N 比污水短程硝化反硝化 …… 吴春雷, 荣懿, 刘晓鹏, 史会欣, 章武首, 金鹏康, 马文伟(2310)
不同 COD 浓度下低基质厌氧氨氧化的启动特征 …… 马艳红, 赵智超, 安芳娇, 黄利, 师晓娟, 慕浩, 陈永志(2317)
15℃ SBBR 短程硝化快速启动和稳定运行性能 …… 孙艺齐,卞伟,李军,赵青,王文啸,梁东博,吴耀东(2326)
长期低聚磷条件对 AO-SBR 系统 *Accumulibacter* 代谢特性的影响 …… 王少坡, 李柱, 赵乐丹, 于静洁, 赵明, 郑胜达, 孙力平(2333)
厌氧氨氧化颗粒污泥 EPS 及其对污泥表面特性的影响 …… 杨明明, 刘子涵, 周杨, 祁菁, 赵凡, 郭劲松, 方芳(2341)
HN-AD 菌生物强化接触氧化工艺处理猪场沼液 …… 刘向阳, 张千, 吴恒, 李宸, 唐健泓, 封丽, 肖芃颖, 赵天涛(2349)
温度对自养型同步脱氮工艺处理猪场废水厌氧消化液性能及微生物群落的影响 …… 黄方玉, 邓良伟, 杨红男, 杨含, 肖友乾, 王兰(2357)
城市污水处理系统真核微生物群落特性与地域性差异 …… 秦文韬, 张冰, 孙晨翔, 陈湛, 文湘华(2368)
三江平原湿地开垦对土壤微生物群落结构的影响 …… 王娜, 高婕, 魏静, 刘颖, 庄绪亮, 庄国强(2375)
亚高山湖群中真菌群落的分布格局和多样性维持机制 …… 刘晋仙, 李毳, 罗正明, 王雪, 暴家兵, 柴宝峰(2382)
生物质炭对双季稻田土壤反硝化功能微生物的影响 …… 刘杰云, 邱虎森, 王聪, 沈健林, 吴金水(2394)
地膜覆盖和施氮对菜地 CH_4 排放的影响 …… 倪雪, 江长胜, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 郝庆菊(2404)
亏缺灌溉对冬小麦农田温室气体排放的影响 …… 王晓云, 蔡焕杰, 李亮, 徐家屯, 陈慧(2413)
不同施肥模式对热区晚稻水田 CH_4 和 N_2O 排放的影响 …… 田伟, 伍延正, 汤水荣, 胡玉麟, 赖倩倩, 文冬妮, 孟磊, 吴川德(2426)
周期性变温对紫色土有机碳矿化的影响 …… 曾蔓漫, 慈恩, 樊晶晶, 李江文, 翁昊璐, 李松(2435)
广西高镉异常区水田土壤 Cd 含量特征及生态风险评价 …… 宋波, 王佛鹏, 周浪, 吴勇, 庞瑞, 陈同斌(2443)
超富集植物藿香蓟(*Ageratum conyzoides* L.)对镉污染农田的修复潜力 …… 张云霞, 宋波, 宾娟, 周子阳, 陈记玲, 陈同斌(2453)
种植油麦菜评价多环芳烃污染土壤的农用风险 …… 焦海华, 郭佳佳, 张婧旻, 张晓霞, 茹文明, 白志辉(2460)
土壤重金属累积对土地利用与景观格局的响应 …… 舒心, 李艳, 李锋, 冯靖仪, 沈嘉瑜, 史舟(2471)
某区生活垃圾焚烧发电厂周边及厂区内土壤中重金属元素的污染特征及评价 …… 吕占禄, 张金良, 陆少游, 邹天森, 刘凯, 张晗, 谷亚亚(2483)

《环境科学》征订启事(2018) 《环境科学》征稿简则(2042) 信息(2114, 2348, 2393)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第 40 卷 第 5 期 2019 年 5 月
Vol. 40, No. 5 May, 2019

铝代水铁矿协同吸附砷镉的机制

黄博[1,2], 郭朝晖[1*], 肖细元[1], 彭驰[1], 朱惠文[1], 史磊[1], 阳安迪[1]
(1. 中南大学冶金与环境学院环境工程研究所, 长沙 410083; 2. 岳阳市环境监测中心, 岳阳 414000)

摘要: 通过室内试验, 研究了铝代水铁矿对As(Ⅴ)和Cd(Ⅱ)的协同作用过程及机制. 结果表明, 溶液体系 pH 值和重金属加入顺序明显影响铝代水铁矿对砷和镉的协同吸附与共沉淀. 在近中性砷镉共存体系下吸附 72h(pH 为 6.0 ~ 6.5), 含 20% 铝的铝代水铁矿(AF20)对砷和镉的吸附容量达到了 60.9 mg·g^{-1}和 17.1 mg·g^{-1}, 去除率分别为 96.0% 和 73.0%, 砷和镉协同吸附到 AF20 颗粒内部孔隙, AF20 对砷和镉的协同吸附效应明显; 在砷溶液中加入镉体系下吸附 72 h(pH 为 6.1 ~ 6.5), AF20 对砷和镉的吸附容量分别为 58.1 mg·g^{-1}和 12.4 mg·g^{-1}, 去除率分别为 96.0% 和 48.3%, 砷的吸附限制了镉的固定; 在镉溶液中加入砷体系下吸附 72 h(pH 为 9.5 ~ 9.8), AF20 对砷和镉固定量分别为 20.9 mg·g^{-1}和 24.4 mg·g^{-1}, 去除率分别为 38.8% 和 98.9%, AF20 对砷和镉的共沉淀效应明显, 生成的砷镉难溶物通过堵塞孔道使镉呈稀疏条带状分布, 同时阻碍砷的进一步吸附. 上述结果表明, 铝代水铁矿可协同吸附、共沉淀污染环境介质中的砷和镉.

关键词: 铝代水铁矿; 砷; 镉; 协同吸附; 共沉淀
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)05-2287-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201812223

Mechanism of Synergistic Adsorption of Arsenic and Cadmium by Aluminium-substituted Ferrihydrites

HUANG Bo[1,2], GUO Zhao-hui[1*], XIAO Xi-yuan[1], PENG Chi[1], ZHU Hui-wen[1], SHI Lei[1], YANG An-di[1]
(1. Institute of Environmental Engineering, School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Yueyang Environmental Monitoring Centre, Yueyang 414000, China)

Abstract: The synergistic process and mechanism of aluminum (Al)-substituted ferrihydrites on arsenic [As(Ⅴ)] and cadmium [Cd(Ⅱ)] were studied under laboratory conditions. The results showed that synergistic adsorption and coprecipitation of As and Cd by Al-substituted ferrihydrites was clearly affected by both the pH of solution and the order in which heavy metals were added. The solution in which As co-existed with Cd for 72 hours, at a pH of 6.0 to 6.5, the As and Cd adsorption capacity of Al-substituted ferrihydrites containing 20% Al (AF20) reached 60.9 mg·g^{-1} and 17.1 mg·g^{-1}, respectively. The removal rates of As and Cd were 96.0% and 73.0%, respectively. Arsenic and Cd were synergistically adsorbed into the internal pores of AF20 particles, and the synergistic adsorption effect of AF20 on As and Cd was clear. Adding Cd to the solution containing As, for 72 hours, and with a pH of 6.1 to 6.5, the As and Cd adsorption capacity of AF20 was 58.1 mg·g^{-1} and 12.4 mg·g^{-1}, respectively. The removal rates of As and Cd were 96.0% and 48.3%, respectively. Adsorption of As limited the fixation of Cd by AF20. When adding As to the solution containing Cd, for 72 hours, with a pH of 9.5 to 9.8, fixed amounts of As and Cd on AF20 were 20.9 mg·g^{-1} and 24.4 mg·g^{-1}, respectively. The removal rates of As and Cd were 38.8% and 98.9%, respectively. The coprecipitation of As and Cd by AF20 was clear. The resulting insoluble As and Cd compounds distributed the Cd distribution in a sparse strip and impeded the further adsorption of As. The results show that Al-substituted ferrihydrites can synergistically adsorb and coprecipitate As and Cd in contaminated environmental media.

Key words: aluminium-substituted ferrihydrites; arsenic; cadmium; synergistic adsorption; coprecipitation

水铁矿($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$, ferrihydrite, Fh)是羟基铁氧化物中的一种, 在沉积物和土壤中十分常见, 可占到其总质量的 50%[1]. 由于具有高比表面积和高表面反应位点, 水铁矿被认为是沉积物和土壤中重要的重金属吸附剂, 在控制重金属浓度、迁移和转化上起到了关键作用[1,2]. 然而, 自然界中的矿物富含杂质[3], 铝(Al)是主要的掺杂元素[4,5]. 不同地质环境条件下沉积物中 Al 的含量各异, 摩尔分数可高达 20%[2]. Al 能通过与羟基铁氧化物共沉淀或表面吸附包含在其中[6], 形成铝代水铁矿(Al-Fh). 有研究发现[7], 一定比例的 Al 取代能大幅提高羟基铁氧化物的重金属吸附能力.

矿区流域往往存在多种重金属污染[8,9]. 砷(As)、镉(Cd)及其化合物是主要的重(类)金属污染物[10~12]. As 和 Cd 在水和沉积物等环境介质中常分别以As(Ⅴ)阴离子和Cd(Ⅱ)阳离子的形式存在, 较易迁移[13~15], 对环境的潜在生态风险较大[16~18]. 在 pH 为 3 ~ 5 的酸性条件下, 铝代水铁矿对砷酸盐吸附量最大[19], 当 pH > 7 时, 砷开始

收稿日期: 2018-12-30; **修订日期**: 2019-01-07
基金项目: 国家自然科学基金项目(21577176); 湖南省生态环境厅科研项目(201783045); 岳阳市科技局科研项目(2016321)
作者简介: 黄博(1982 ~), 男, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为土壤重金属污染控制, E-mail: cnhnhb@hotmail.com
* 通信作者, E-mail: zhguo@csu.edu.cn

解吸；当 pH > 8.2 时，由于静电排斥砷被大量解吸[20]. 与砷不同，Cd 在酸性条件下吸附量低[21]，铝代铁氢氧化物在碱性环境下对Cd(Ⅱ)的吸附/沉淀效果更强[22,23]，这与砷镉共存于沉积物和土壤中需要同时调控的现实情况存在较大差距.

目前，国内外针对 Al-Fe 两相矿物上砷镉协同固定机制的研究报道较少，对其吸附过程的微观解析不足. 因此，本研究设计了在酸、碱环境下 Al-Fe 两相矿物对砷和镉典型重金属的协同固定试验，重点研究：①铝代水铁矿对砷镉的协同吸附特征；②在微尺度下铝代水铁矿结合砷镉的方式、过程和作用机制，以期探讨铝代水铁矿协同吸附和固定多种重金属的可能性.

1 材料与方法

1.1 铝代水铁矿的合成

按照 Schwertmann 等[24]提出的方法合成 2 线铝代水铁矿. 具体步骤如下：配制 1 mol·L^{-1} $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 1 mol·L^{-1} $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶液，按 Al/(Fe + Al)物质的量之比为 0、5%、10% 和 20% 混合上述溶液，分别表示为 Fh、AF5、AF10 和 AF20. 在 300 r·min^{-1}的电磁搅拌仪上将 6 mol·L^{-1} KOH 快速滴定(大约 5 mL·min^{-1})该溶液直至 pH 为 7.5，将悬浊液平衡 12 h，再次调整 pH 至 7.5，然后离心，渗析，冷冻干燥[25]，磨细，于 4℃下保存.

1.2 吸附试验

用 $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ 和 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 分别配置成 50 mg·L^{-1} As(Ⅴ)和(或)20 mg·L^{-1} Cd(Ⅱ)共存(单一)溶液，用 1 mol·L^{-1} HNO_3 和 1 mol·L^{-1} NaOH 调整 pH 值，使起始 pH 值为 6.0 ± 0.1. 吸取上述溶液 40 mL 到 100 mL 的离心管中，加入 0.030 0 g Fh 或 Al-Fh，使固液比为 0.75 g·L^{-1}，所有吸附试验均在 0.01 mol·L^{-1} NaCl 的背景电解质溶液下进行[25]. 将离心管置于 25℃水温的摇床上振荡所需时间，然后用 0.45μm 的滤膜过滤，弃去残渣，同时测定 pH 值. 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES，iCAP 7400，Thermo，美国)测定原液、滤液和空白中 As、Cd、Fe 和 Al 浓度.

本试验分以下两部分进行.

(1)(Al-)Fh 对砷和镉单一元素吸附性能试验　在离心管中加入上述单一溶液，振荡 24 h，其他方法和流程同前.

(2)(Al-)Fh 对砷和镉的协同吸附动力学试验　选取(1)中对砷镉综合固定性能最佳的 Al-Fh 种类进行本试验，该试验分 3 个部分：砷镉共存体系(试验 1)，将 Al-Fh 加入到盛有砷和镉共存溶液的离心管中，振荡 72 h，从 0.25 ~ 72 h 设置了 11 个取样时间点；砷溶液中加入镉体系(试验 2)，Al-Fh 先吸附砷溶液 3 d，再将镉溶液加入平衡 3 d；镉溶液中加入砷体系(试验 3)，Al-Fh 先置于镉溶液中 3 d，再将砷溶液加入平衡 3d. 后两个试验从 0.25 ~ 144 h 设置了 22 个取样时间点. 为保证尽量不改变砷镉质量浓度，后加入砷时直接加一定量的 $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ 固体；后加入镉时加入 0.4 mL 2 000 mg·L^{-1} $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 的溶液. 其他方法和流程同前. 试验 1 和试验 2 中未加 Al-Fh 固体的空白样品溶液经 0.45 μm 的滤膜过滤，滤液中砷和镉的浓度分别为(49.95 ± 0.10) mg·L^{-1} 和(19.94 ± 0.20) mg·L^{-1}，可以认为没有沉淀产生；试验 3 空白样品中产生了大量的沉淀.

残渣用于表征粉末特征. 从体系中砷镉混合时开始计时，分别在其相同试验条件下于 0.25、24 和 72 h 时收集足够的残渣样品，过滤、冷冻干燥制成粉末，于 4℃中保存. 试验 1 收集的样品命名为 1-0.25 h、1-24 h 和 1-72 h，试验 2 和试验 3 命名方式同上.

1.3 矿物材料的表征

(Al-)Fh 的比表面积和孔隙率采用多站扩展式全自动快速比表面与孔隙度分析仪(ASAP 2460，Micromeritics，中国)测定，使用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型分别用于比表面积计算和孔隙率测量，颗粒粒径采用激光粒度仪(Zetasizernano，Malvern，英国)检测. 将粉末样品用环氧树脂镶嵌、固化后再进行打磨，露出粉末颗粒的剖面[26]. 样品形貌结构用扫描电镜(SEM，JSM-IT300LA，JEOL，日本)观察，每个样品随机选取 5 ~ 10 个颗粒进行观察、检测，每个区域的能谱数据取 3 个点的平均值. 矿物成分使用 X 射线衍射仪(XRD，D/Max 2500X，Rigaku，日本)检测. 用 X 射线光电子能谱仪(XPS，K-Alpha$^+$，Thermo，美国)检测粉末表面元素价态和生成产物.

1.4 质量控制

本试验用药品均由国药集团化学试剂有限公司提供优级纯试剂. 所有器皿均在 1∶1硝酸中浸泡过夜. 本试验设置了空白样品、标准样品、平行 3 样和标准曲线，用国家有色金属及电子材料分析测试中心提供的1 000 mg·L^{-1}的 As、Cd、Fe 和 Al 溶液配置标准曲线，样品检测前先测定标准溶液，标准曲线 $R^2 = 0.999\,9$. 利用 XPSPEAK 4.1 软件对 XPS 光谱进行背景拟合，得到由高斯和洛伦兹函数(Lorentzian-Gaussian)(20%)组成的混合函数. 为了补偿充电效应，根据石墨碳 C1*s* 的结合能(284.8

eV)校正所有光谱[27,28]. 使用 Origin 9.0 作图，采用 Microsoft Office 软件处理数据.

2　结果与讨论

2.1　铝代水铁矿的表面特征

4 种(Al-)Fh 的 XRD 如图 1(a)所示，4 种(Al-)Fh 图谱均仅在 2θ 为 35°～36°和 62°～63°处有 2 个较为明显的宽峰，可知其结晶度均较差，为无定型 2 线水铁矿，PDF#为[29-0712]，与 Zhang 等[29]的研究所述一致. Fh 的比表面积为 287.81 $m^2 \cdot g^{-1}$，与马玉玲等[30]的测定结果(277.9 $m^2 \cdot g^{-1}$)相似. 图 1(b)为 AF20 电镜扫描图，4 种(Al-)Fh 形貌类似，均呈颗粒状，表面粗糙. 如图 1(c)所示，合成后 AF20 中 Fe、Al 和 O 在颗粒上分布均匀，表明 Al 元素已较好地融入铁氢氧化物晶格中. 经 EDS 检验，4 种(Al-)Fh 中 Al/(Al + Fe)物质的量之比基本符合 1.1 节中的设定值. 从表 1 可知，AF20 表现出较好的物理特征，总比表面积和总孔容均最大，分别为 350.90 $m^2 \cdot g^{-1}$ 和 0.26 $cm^3 \cdot g^{-1}$，其中 AF20 的微孔面积和微孔孔容分别是 Fh 的 2.7 倍和 4.5 倍，而孔径中位值最小，仅 0.49 nm，与 As-Fe 键距离相当[19]. 有研究指出[31,32]，材料比表面积大、孔容大、孔径与吸附质相当均有利于吸附的发生.

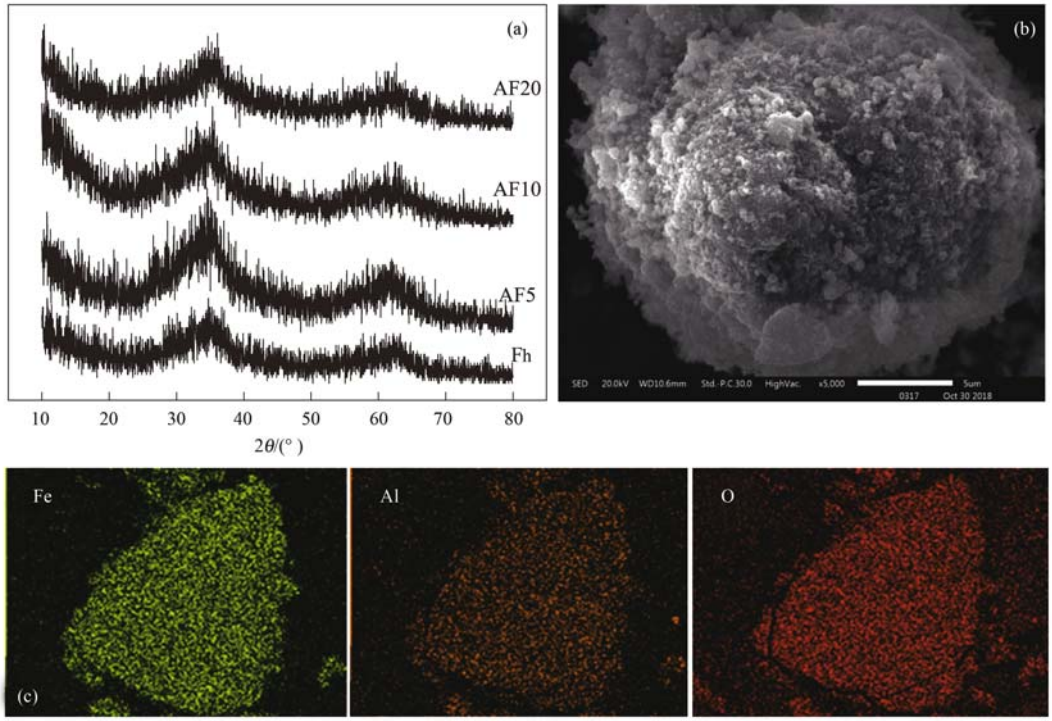


图 1　铝代水铁矿的物相和形貌

Fig. 1　Physical and morphological images of Al-substituted ferrihydrites

表 1　铝代水铁矿的物理特征

Table 1　Physical characteristics of Al-substituted ferrihydrites

物理特征	材料种类			
	Fh	AF5	AF10	AF20
粒径/nm	283	481	251	414
总比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	287.81	234.85	280.83	350.90
微孔面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	26.53	53.91	22.61	70.97
介孔面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	267.69	218.34	222.34	278.91
总孔容/$cm^3 \cdot g^{-1}$	0.25	0.15	0.17	0.26
微孔孔容/$cm^3 \cdot g^{-1}$	0.006	0.005	0.019	0.027
介孔孔容/$cm^3 \cdot g^{-1}$	0.225	0.147	0.156	0.230
平均孔径/nm	3.4	3.0	2.7	3.4
孔径中位值/nm	0.59	0.59	0.62	0.49

2.2　铝代水铁矿对砷或镉的吸附特性

如图 2 所示，Fh 对砷有一定的吸附容量(最高达 30 $mg \cdot g^{-1}$)，这是因为在酸性溶液中As(Ⅴ)是以 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$ 两种形态存在[18]，阴离子态的砷和—H_3O^+ 基团更容易形成配位体而被吸附[27]. 另外，砷的吸附可降低固体表面张力，放宽其内扩散限制[33].

4 种(Al-)Fh 对As(Ⅴ)的吸附量由大到小的顺序是 AF20 > AF10 > AF5 > Fh，表明随着 Al 取代量的增加，Al-Fh 对As(Ⅴ)的吸附量逐渐上升，其中 AF20 的吸附量最大，24 h 内达 52.4 $mg \cdot g^{-1}$，这和 Adra 等[19]的报道一致，远大于相似条件下 Fh 的吸附量(10～15 $mg \cdot g^{-1}$)[34]，这是因为在 Al-Fh 中除了生成内球双齿双核角共享(^2C)砷酸盐表面复合物外，还存在与 ═Al—OH 和 ═Fe—OH 表面位点形成氢键的外球砷酸盐表面复合物[19]，异质结构的 Al-Fh 上的这些功能基团能促进砷的吸附[27]. 因

此，Al-Fh 对As(Ⅴ)的吸附性能增强. 另外，表 1 也可证实上述结论.

与砷的吸附特征相反，Al-Fh 对Cd(Ⅱ)的去除率仅有 0 ~ 3.4%，这是因为在酸性条件下，(Al-)Fh 表面存在—H_3O^+正电荷，阻碍了金属离子的特异性吸附，因此单一Cd(Ⅱ)较难吸附在其表面上. 综上，AF20 对As(Ⅴ)有较好的吸附性能，Al-Fh 对Cd(Ⅱ)的吸附效果均较差.

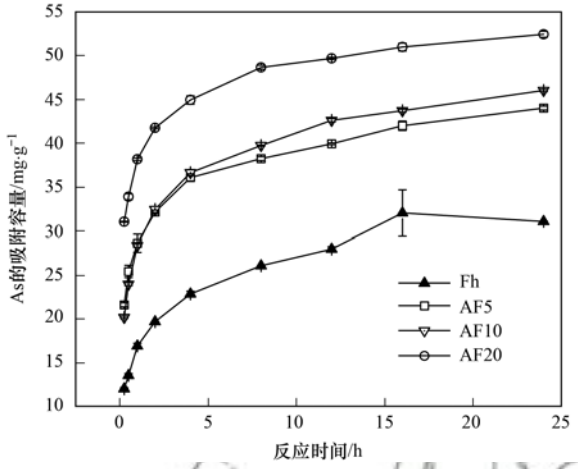


图 2 铝代水铁矿对砷的吸附特征

Fig. 2 Adsorption characteristics of arsenic by Al-substituted ferrihydrites

2.3 铝代水铁矿对砷镉的协同吸附特性

重金属的加入顺序可产生不同的去除效果. 图 3 表示 AF20 对Cd(Ⅱ)和As(Ⅴ)的协同吸附动力学及各参数的动态变化. 由图 3(a)所示，对镉去除率由大到小的顺序是：镉溶液中加入砷体系 > 砷镉共存体系 > 砷溶液中加入镉体系. As(Ⅴ)的加入促进了Cd(Ⅱ)的去除. 在砷镉共存体系中，镉的吸附量达到了 73.0%(17.1 mg·g^{-1}). 这可能是砷在 AF20 上的吸附改变了其表面性质，降低了表面能，从而创造出了更多的吸附位点，有利于镉在 AF20 上的结合[35]. 有报道指出[25]，砷的吸附可降低针铁矿表面的 Zeta 电位，从而改变其表面静电力促进镉的吸附. 与砷镉共存体系比较，在砷溶液中加入镉体系中镉的去除率仅有 48.3%(吸附容量为 12.4 mg·g^{-1})；在镉溶液中加入砷体系中，由于砷酸盐水解呈碱性(pH 为 9.5 ~ 9.8)，此过程生成了多种金属(氢)氧化物，如 $Cd(OH)_2$ 沉淀物(图 4)，导致了镉的高去除率.

然而，镉的加入并不总会促进砷的去除. 图 3(b)所示，对As(Ⅴ)的去除率由大到小的顺序是：砷镉共存体系 > 砷溶液中加入镉体系 > 镉溶液中加入砷体系. 前两个体系中，Cd(Ⅱ)的加入促进了As(Ⅴ)的吸附，72 h 后As(Ⅴ)的去除率均达到了 96.0%(分别是60.9 mg·g^{-1}和58.1 mg·g^{-1})；特别是在砷溶液中加入镉体系中，砷的去除率从 80.0% 再次上升到 96.0%，XRD 显示该过程生成了 $CdH_4(AsO_4)_2$(图 4)，这是由于 AsO_4^{3-} 的静电吸引力强于原本在 pH 值为 6 时的 $AsO_2(OH)_2^-$[18]. 但是，在镉溶液中加入砷体系中，砷的去除率大幅降低，可能是生成的金属(氢)氧化物和无定型 Cd-As-Al-Fh 难溶物[25]堵塞孔道；同时，与砷酸根配位的镉减少，导致砷吸附量的降低.

溶液中铁铝含量的动态变化也可证实上述过程. 在砷溶液中加入镉体系中，酸性环境下 Fe 从

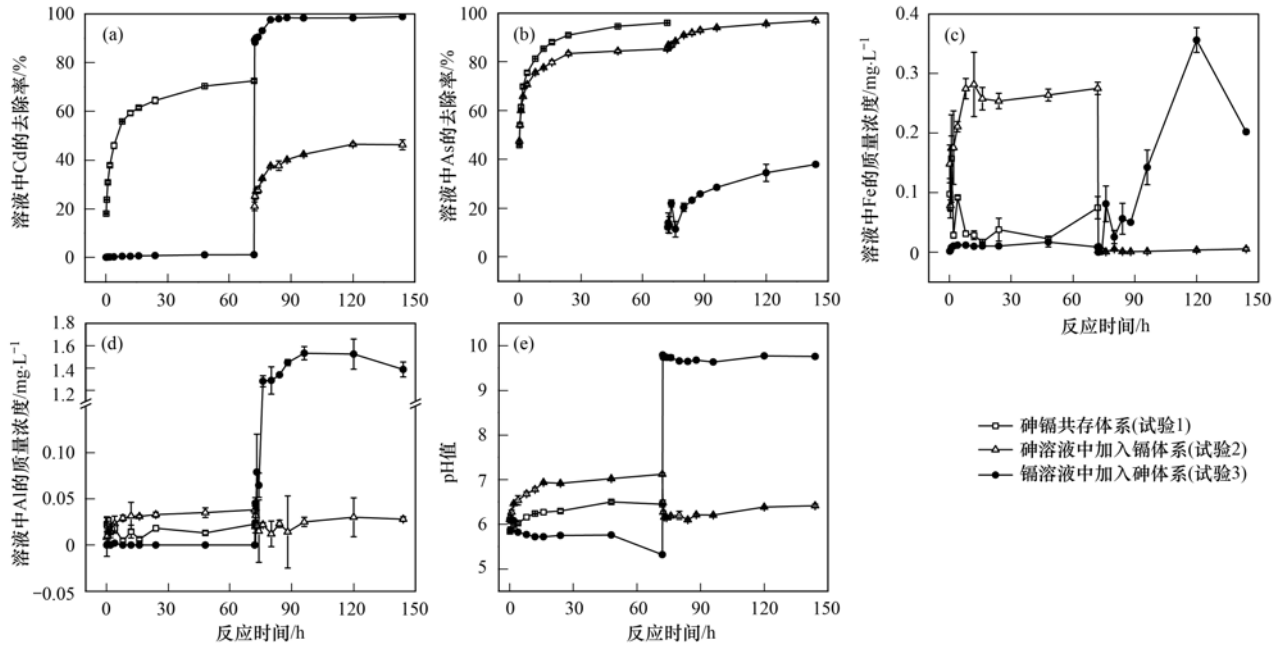


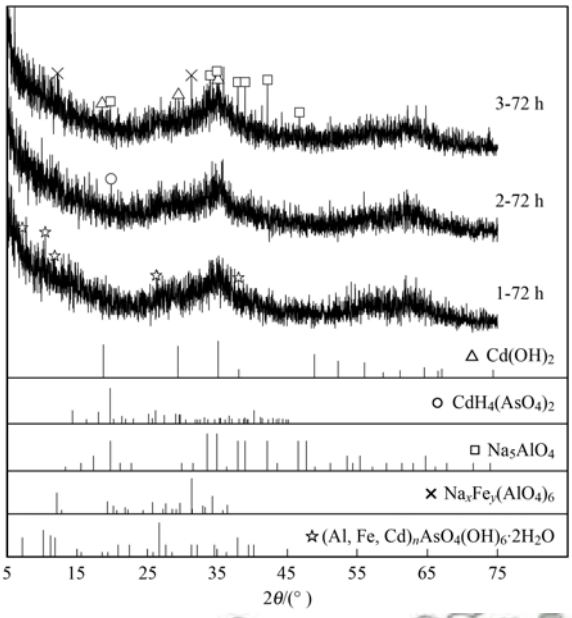
图 3 砷镉协同吸附溶液中 As、Cd、Fe、Al 及 pH 值的动态变化

Fig. 3 Dynamic changes of As, Cd, Fe, Al concentrations, and pH in the synergistic reaction system for As and Cd

Al-Fh 中释放出来，浓度均值在 0.25 ~ 0.30 mg·L^{-1} 之间[图 3(c)]，而 Al 的溶出量不大[图 3(d)]，表明 AF20 中 Al 已较好地结合到 Al-Fh 晶格中，因为 Al 的存在可促进铁氧化物的定向聚集[7]. 在镉溶液中加入砷体系中，溶液呈碱性[图 3(e)]，溶液中生成了 $Na_xFe_y(AsO_4)_6$[36] 和偏铝酸盐($Na_xAl_yO_z$)(图 4)，导致了溶液中铁铝含量的增加. 在砷镉共存体系中，溶液中铁铝含量较低，表明在该条件下砷镉进入 AF20 晶格中，可能与铁和铝形成稳定的配体结构[25]，如图 4 所示，$(Al,Fe,Cd)_nAsO_4(OH)_6\cdot 2H_2O$ PDF# [11-0146].

2.4　铝代水铁矿对砷镉的协同吸附机制及其相变特征

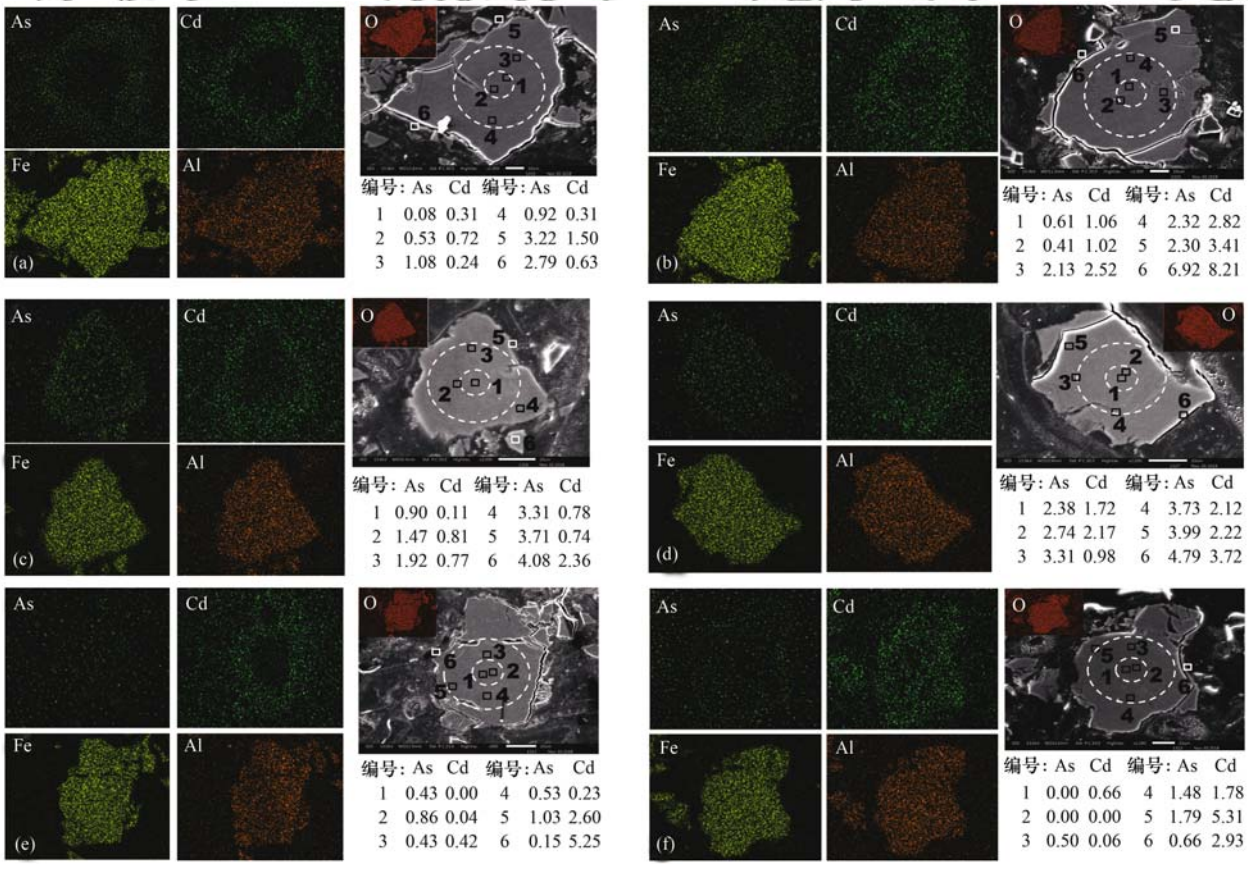
在近中性的砷镉共存体系中(pH 为 6.0 ~ 6.5)，As(Ⅴ)和Cd(Ⅱ)在 AF20 上呈协同吸附状态. 图 5 中数值表示As(Ⅴ)和Cd(Ⅱ)固定 0.25 h 和 72 h 后 AF20 剖面上砷或镉与所有元素(Fe、Al、O、As、Cd、K、Na、N 和 Cl)的质量比. 如图 5(a)所示，5 和 6 号点区域(颗粒边缘)砷的质量比分别为 3.22% 和 2.79%，镉为 1.50% 和 0.63%. 1 和 2 号点区域(中心位置)砷的质量比分别仅为 0.08% 和 0.53%，镉为 0.31% 和 0.72%. 该结果表明，在试验初期(0.25 h)，大量砷镉已协同吸附于 AF20 颗粒内、外表面，离中心距离越小，砷镉质量比越



1-72 h、2-72 h 和 3-72 h 表示含 20% 铝的铝代水铁矿分别在砷镉共存体系、砷溶液中加入镉体系和镉溶液中加入砷体系中反应 72 h

图 4　铝代水铁矿(含铝 20%)协同吸附砷镉 72 h 后的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of AF20 after 72 hours of synergistic adsorption of As and Cd



(a)1-0.25 h；(b)1-72 h；(c)2-0.25 h；(d)2-72 h；(e)3-0.25 h；(f)3-72 h

图 5　砷和镉在铝代水铁矿(含铝 20%)上的动态分布

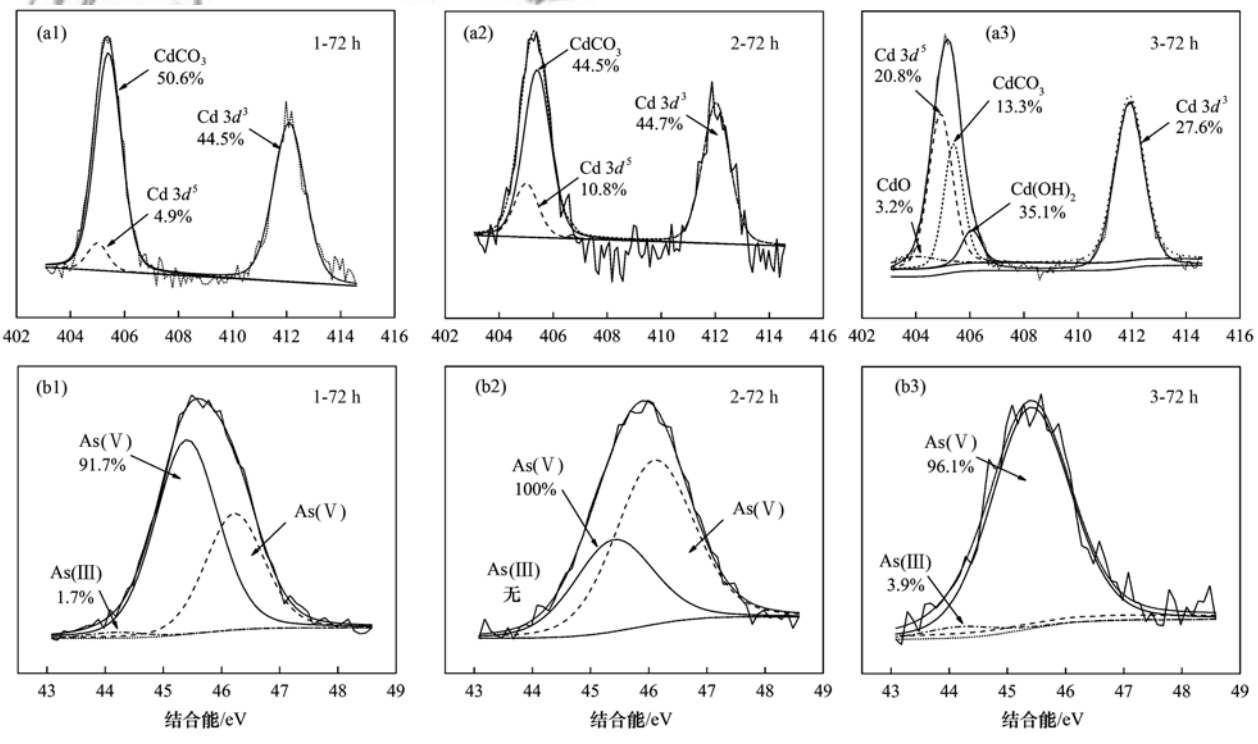
Fig. 5　Dynamic distribution of arsenic and cadmium on AF20

低. 72 h 时, 如图 5(b)所示, 中心位置砷的质量比已分别达到了 2.13% 和 2.32%, 镉达到了 2.52% 和 2.82%, 表明砷镉已逐渐进入颗粒内部孔隙. 中心位置砷镉质量比仍较低, 表明 AF20 此时仍未达到吸附饱和.

在砷溶液中加入镉体系中, pH 值保持在 6.1 ~ 6.5 的近中性环境[图 3(e)]. 该过程促进了 As(Ⅴ)的吸附却限制了Cd(Ⅱ)的固定. 由图 5(c)所示, 0.25 h 时, As 已较为均匀地分布在颗粒中, 而镉开始聚集在颗粒边缘, 这是因为As(Ⅴ)已占据了 AF20 的吸附位点, 该现象与 Adra 等[19]的结论一致. 当 72 h 时, As(Ⅴ)已均匀占据颗粒中心的位点, 这与图3(b)的结果一致, 表明镉的加入可促进砷与 AF20 的结合. 随着反应时间的增加, 虽然中心结合了更多镉, 但颗粒边缘镉的质量比却比砷镉共存体系低, 表明对镉固定的限制.

在镉溶液中加入砷体系中, pH 值在 9.5 ~ 9.8 范围内[图 3(e)], 砷镉与铁铝氧发生了共沉淀. 在 0.25 h 时, 由图 5(e)可知, 镉几乎均聚集在了颗粒边缘, 中心镉的质量比极小(0 ~ 0.04%); 当 72h 时, 镉的去除率达到了 98.9%, 但从中心至边缘砷的质量比仅为 0 ~ 1.79%[图 5(f)]. 生成的砷镉难溶物不仅通过堵塞孔道使镉呈稀疏条带状分布, 还阻碍了砷的吸附, 导致其分布较低.

pH 值是影响金属离子吸附的决定性因素, 它不仅可以改变吸附质的表面性质, 而且影响着金属的形态[32]. 随着 pH 值的变化, 体系中各元素物相也随之改变. 图 6 为通过 XPS 表示体系中 As、Cd 物相变化过程, 其峰面积可表征其相对含量. 由图 6(a)所示, 根据 XPS 结合能对照表, 404.1 eV、405.4 eV 和 406.7 eV 分别表示 CdO、$CdCO_3$ 和 $Cd(OH)_2$[37], Cd3d^3 和 Cd3d^5 表示 Cd 配合物中心离子 d 电子的分布, 前者能量较低[38], 因此较后者稳定. 由于在砷镉共存体系和砷溶液中加入镉体系中终点 pH 值接近(分别为 6.5 和 6.4), 镉物相组成一致且形成配体的比例分别达到了 49.4% 和 55.5%, 可能是Cd(Ⅱ)-As(Ⅴ)-Al-Fh 三元络合物[25]. 结合镉的去除率分析[图 3(a)], 砷镉均有较强的协同吸附效应, 且试验 1 中形成的配体全部被 AF20 吸附, 这说明在砷镉共存体系中, 砷镉的协同吸附效应更为明显. 在镉溶液中加入砷体系中, $Cd(OH)_2$、$CdCO_3$ 和 CdO 分别占 35.1%、13.3% 和 3.2%, 砷镉的共沉淀效应明显, 导致了砷与镉在颗粒内部中的分布相似. 另外, 除出现极少量的As(Ⅲ)外, 砷主要以As(Ⅴ)的形式出现[图 6(b)], Cd、Fe 和 Al 的价态也同样维持在高价态. 总之, pH 值的酸碱变化和砷镉加入顺序将导致体系物相的变化, 砷和镉在铝代水铁矿上的协同吸附机制将不同. 在 pH 值为 6.0 ~ 6.5 的砷镉共存体系中, 砷镉的协同吸附效应更为明显; 在 pH 值为 9.5



1-72、2-72 h 和 3-72 h 表示含 20% 铝的铝代水铁矿分别在砷镉共存体系、砷溶液中加入镉体系和镉溶液中加入砷体系中反应 72 h

图 6 砷镉混合体系中 Cd 的物相及 As 价态变化

Fig. 6 Phase changes of Cd and valence change of As in the system with As and Cd

~9.8 的碱性环境下，砷镉的共沉淀效应明显.

3　结论

(1)在单一吸附试验中，随着 Al 取代量的增加，铝代水铁矿对As(Ⅴ)的吸附量逐渐上升，对Cd(Ⅱ)的吸附量均不大，含 20% 铝的铝代水铁矿对As(Ⅴ)有较好的吸附性能.

(2)在协同吸附试验中，pH 值和砷镉加入顺序决定了铝代水铁矿对砷和镉的固定机制. 在近中性砷镉共存体系下(pH 为 6.0 ~ 6.5)，含 20% 铝的铝代水铁矿可协同吸附As(Ⅴ)和Cd(Ⅱ)，铁释放浓度低于标准限值. 与上述体系比较，砷溶液中加入镉体系中(pH 为 6.1 ~ 6.5)，As(Ⅴ)的加入限制了含 20% 铝的铝代水铁矿对Cd(Ⅱ)的固定；在镉溶液中加入砷体系下(pH 为 9.5 ~ 9.8)，As(Ⅴ)和Cd(Ⅱ)在含 20% 铝的铝代水铁矿上发生了共沉淀反应.

(3)砷镉共存体系中，含 20% 铝的铝代水铁矿对砷镉的协同吸附效应更为明显. As(Ⅴ)和Cd(Ⅱ)协同吸附在含 20% 铝的铝代水铁矿颗粒内部孔隙，72h 后仍未达到吸附饱和；在镉溶液中加入砷体系中，生成的砷镉难溶物不仅通过堵塞孔道使镉呈稀疏条带状分布，而且阻碍了砷的吸附，砷镉共沉淀效应明显.

参考文献：

[1] Schwertmann U. Solubility and dissolution of iron oxides[J]. Plant and Soil, 1991, **130**(1-2): 1-25.

[2] Ekstrom E B, Learman D R, Madden A S, *et al*. Contrasting effects of Al substitution on microbial reduction of Fe(Ⅲ)(hydr)oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, **74**(24): 7086-7099.

[3] Hofmann A, Vantelon D, Montargès-Pelletier E, *et al*. Interaction of Fe(Ⅲ) and Al(Ⅲ) during hydroxylation by forced hydrolysis: The nature of Al-Fe oxyhydroxy co-precipitates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, **407**: 76-88.

[4] Cao S S, Kang F F, Yang X, *et al*. Influence of Al substitution on magnetism and adsorption properties of hematite[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, **228**: 82-89.

[5] Hansel C M, Learman D R, Lentini C J, *et al*. Effect of adsorbed and substituted Al on Fe(Ⅱ)-induced mineralization pathways of ferrihydrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, **75**(16): 4653-4666.

[6] Hu Y D, Li Q Y, Lee B, *et al*. Aluminum affects heterogeneous Fe(Ⅲ)(hydr)oxide nucleation, growth, and Ostwald ripening [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(1): 299-306.

[7] Freitas E T F, Stroppa D G, Montoro L A, *et al*. Arsenic entrapment by nanocrystals of Al-magnetite: The role of Al in crystal growth and As retention[J]. Chemosphere, 2016, **158**: 91-99.

[8] 曾鹏，郭朝晖，肖细元，等. 芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤[J]. 环境科学，2018，**39**(11)：5207-5216.
Zeng P, Guo Z H, Xiao X Y, *et al*. Intercropping *Arundo donax* with woody plants to remediate heavy metal-contaminated soil [J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 5207-5216.

[9] 封文利，郭朝晖，史磊，等. 控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响[J]. 环境科学，2018，**39**(1)：399-405.
Feng W L, Guo Z H, Shi L, *et al*. Distribution and accumulation of cadmium in paddy soil and rice affected by pollutant sources control and improvement measures [J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 399-405.

[10] Hu Y A, Cheng H F, Tao S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review [J]. Environment International, 2016, **92-93**: 515-532.

[11] Teng Y G, Wu J, Lu S J, *et al*. Soil and soil environmental quality monitoring in China: A review [J]. Environment International, 2014, **69**: 177-199.

[12] Zhang X W, Yang L S, Li Y H, *et al*. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, **184**(4): 2261-2273.

[13] 郭朝晖，涂卫佳，彭驰，等. 典型铅锌矿区河流沿岸农田土壤重金属分布特征及潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报，2017，**36**(10)：2029-2038.
Guo Z H, Tu W J, Peng C, *et al*. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in paddy soil along both sides of river from typical lead/zinc mine area [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(10): 2029-2038.

[14] Huang B, Guo Z H, Xiao X Y, *et al*. Changes in chemical fractions and ecological risk prediction of heavy metals in estuarine sediments of Chunfeng Lake estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, **138**: 575-583.

[15] Huang B, Guo Z H, Tu W J, *et al*. Geochemistry and ecological risk of metal(loid)s in overbank sediments near an abandoned lead/zinc mine in central south China[J]. Environmental Earth Sciences, 2018, **77**: 68.

[16] Lock A, Wallschläger D, Belzile N, *et al*. Rates and processes affecting As speciation and mobility in lake sediments during aging[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **66**: 338-347.

[17] Luevano J, Damodaran C. A review of molecular events of cadmium-induced carcinogenesis[J]. Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology, 2014, **33**(3): 183-194.

[18] Sharma V K, Sohn M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation[J]. Environment International, 2009, **35**(4): 743-759.

[19] Adra A, Morin G, Ona-Nguema G, *et al*. Arsenate and arsenite adsorption onto Al-containing ferrihydrites. Implications for arsenic immobilization after neutralization of acid mine drainage [J]. Applied Geochemistry, 2016, **64**: 2-9.

[20] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, *et al*. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility[J]. Desalination, 2011, **281**: 93-99.

[21] Spathariotis E, Kallianou C. Adsorption of copper, zinc, and cadmium on goethite, aluminum-substituted goethite, and a system of kaolinite-goethite: surface complexation modeling[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2007, **38**(5-6): 611-635.

[22] 余贵芬，蒋新，吴泓涛，等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. 环境科学，2002，**23**(5)：109-112.
Yu G F, Jiang X, Wu H T, *et al*. Adsorption of Cd and Pb on

clays and the influence of humic acids [J]. Environmental Science, 2002, **23**(5): 109-112.

[23] 李丽, 刘中, 宁阳, 等. 不同类型粘土矿物对镉吸附与解吸行为的研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2017, **37**(1): 60-66.
Li L, Liu Z, Ning Y, *et al*. Study on cadmium adsorption-desorption behavior of different clay minerals [J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2017, **37**(1): 60-66.

[24] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization (2nd ed.) [M]. New York: Wiley-VCH, 2000.

[25] Jiang W, Lv J T, Luo L, *et al*. Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **262**: 55-63.

[26] 施明哲. 扫描电镜和能谱仪的原理与实用分析技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2015. 196-197.

[27] Yu Y, Yu L, Shih K, *et al*. Yttrium-doped iron oxide magnetic adsorbent for enhancement in arsenic removal and ease in separation after applications[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, **521**: 252-260.

[28] Zhou Y, Guo H J, Yan G C, *et al*. Fluidized bed reaction towards crystalline embedded amorphous Si anode with much enhanced cycling stability [J]. Chemical Communications, 2018, **54**(30): 3755-3758.

[29] Zhang D N, Wang S F, Wang Y, *et al*. The transformation of two-line ferrihydrite into crystalline products: effect of pH and media (sulfate vs. nitrate) [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2018, **2**(6): 577-587.

[30] 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 等. 水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态[J]. 环境科学, 2018, **39**(1): 178-186.
Ma Y L, Ma J, Chen Y L, *et al*. Arsenic adsorption and its species on ferrihydrite and ferrihydrite colloid[J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 178-186.

[31] Li H C, Shan C, Zhang Y Y, *et al*. Arsenate adsorption by hydrous ferric oxide nanoparticles embedded in cross-linked anion exchanger: Effect of the host pore structure[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**(5): 3012-3020.

[32] Maiti A, Basu J K, De S. Experimental and kinetic modeling of As(Ⅴ) and As(Ⅲ) adsorption on treated laterite using synthetic and contaminated groundwater: Effects of phosphate, silicate and carbonate ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **191**: 1-12.

[33] Wang Y H, Morin G, Ona-Nguema G, *et al*. Arsenite sorption at the magnetite-water interface during aqueous precipitation of magnetite: EXAFS evidence for a new arsenite surface complex [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, **72**(11): 2573-2586.

[34] 吴萍萍, 曾希柏. 人工合成铁、铝矿对As(Ⅴ)吸附的研究[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(4): 603-610.
Wu P P, Zeng X B. Study on arsenate adsorption by synthetic iron and aluminum oxides/hydroxides[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(4): 603-610.

[35] Freitas E T F, Montoro L A, Gasparon M, *et al*. Natural attenuation of arsenic in the environment by immobilization in nanostructured hematite [J]. Chemosphere, 2015, **138**: 340-347.

[36] Masquelier C, d'Yvoire F, Collin G. Crystal structure of $Na_7Fe_4(AsO_4)_6$ and α-$Na_3Al_2(AsO_4)_3$, two sodium ion conductors structurally related to Ⅱ-$Na_3Fe_2(AsO_4)_3$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1995, **118**(1): 33-42.

[37] He S R, Li Y T, Weng L P, *et al*. Competitive adsorption of Cd^{2+}, Pb^{2+} and Ni^{2+} onto Fe^{3+}-modified argillaceous limestone: Influence of pH, ionic strength and natural organic matters[J]. Science of the Total Environment, 2018, **637-638**: 69-78.

[38] 黄可龙, 雷家珩, 王林山. 无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 301-306.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 5

May 15, 2019

CONTENTS

Pollution Characteristics and Regional Transport of Atmospheric Particulate Matter in Beijing from October to November, 2016 ····· ZHANG Han-yu, CHENG Shui-yuan, YAO Sen, *et al.* (1999)

Chemical Compositions, Mass Concentrations, and Emission Factors of Particulate Organic Matters Emitted from Catering ····· WANG Hong-li, JING Sheng-ao, QIAO Li-ping (2010)

Size Distributions of Aerosol During the Summer at the Summit of Mountain Taishan (1 534 m) in Central East China ····· SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, YIN Yan, *et al.* (2019)

Concentration Characteristics and Source Analysis of $PM_{2.5}$ During Wintertime in Zhengzhou-Xinxiang ····· YAN Guang-xuan, ZHANG Pu-zhen, HUANG Hai-yan, *et al.* (2027)

Scenario Analysis of $PM_{2.5}$ Concentration Targets and Milestones in China ····· HE Jin-yu, YAN Li, WANG Yan-chao, *et al.* (2036)

$PM_{2.5}$ Emission Characteristics and Estimation of Emission Reduction Potential from Typical Industrial Sources in Anyang ····· DU Xiao-shen, YAN Li, HE Jin-yu, *et al.* (2043)

Emission Characteristics and List of Inorganic Elements in Fine Particles of Typical Industrial Kilns in Zhengzhou City ····· ZHAO Qing-yan, HAN Shi-jie, ZHANG Yi-shun, *et al.* (2052)

Composition and Atmospheric Reactivity of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs)in the Urban Area of Nanjing, China ····· QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, ZHAO Qiu-yue, *et al.* (2062)

Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol of VOCs from Fossil Fuel Combustion in Lanzhou City ····· LIU Zhen, ZHU Yu-fan, GUO Wen-kai, *et al.* (2069)

Inventory and Characteristics of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) for 12 Deciduous Fruit Trees ····· LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, LI Qi, *et al.* (2078)

Ion Concentrations and Their Spatial Variability in Underground Water and Surface Water in Typical Terrestrial Ecosystems in China ····· HUANG Li, ZHANG Xin-yu, YUAN Guo-fu, *et al.* (2086)

Status of Antibiotic Contamination and Ecological Risks Assessment of Several Typical Chinese Surface-Water Environments ····· LIU Xi, WANG Zhi, WANG Xue-lei, *et al.* (2094)

Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Bodies in Seven Basins of China ····· FAN Bo, WANG Xiao-nan, HUANG Yun, *et al.* (2101)

Occurrence, Input, and Seasonal Variations of Poly-and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Rivers and Drain Outlets from the Dalian Coastal Area, China ····· CHEN Hong, HAN Jian-bo, ZHANG Can, *et al.* (2115)

Space-time Characteristics and Environmental Significance of Stable Isotopes in Precipitation at an Arid Inland River Basin ····· YUAN Rui-feng, LI Zong-xing, CAI Yu-qin, *et al.* (2122)

Regional Evolution and Control Factors of Karst Groundwater in Liulin Spring Catchment ····· HUNAG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, *et al.* (2132)

Major Ionic Characteristics and Controlling Factors of Karst Groundwater at Xiangshui, Chongzuo ····· ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, *et al.* (2143)

Analysis of Transport and Transformation Characteristics Between Dissolved Phosphorus and Particulate Phosphorus in Water of the Three Gorges Reservoir ····· QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, ZHENG Bing-hui, *et al.* (2152)

Vertical Distribution Profiles and Release Potential of Mainstream Column Sediments in the Three Gorges Reservoir After Impoundment to 175 m ····· LI Rui, PAN Chan-juan, TANG Xian-qiang, *et al.* (2160)

Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phosphorus in the Dongting Lake at Different Water Periods ····· LI Ying-jie, WANG Li-jing, LI Hong, *et al.* (2170)

Effects of Exogenous Carbon Addition on Equilibrium Phosphate Concentration and Risk of Phosphorus Release from Sediments in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin ····· LI Ru-zhong, BAO Qin, DAI Yuan (2178)

Spatial Distribution of Organic Phosphorus in Sediment and Its Environmental Implication in the Upper Stream of Minjiang River ····· XU Jian, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, *et al.* (2186)

Nitrogen and Phosphorus Removal by Integrated Ecological Engineering Treatment System in a Small Agricultural Watershed ····· JIANG Qian-wen, LIU Feng, PENG Ying-xiang, *et al.* (2194)

Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in River Sediments from Lake Taihu Basin ····· ZHANG Jie, GUO Xi-ya, ZENG Ye, *et al.* (2202)

Temporal and Spatial Variation of Mercury in the Water of the Ruxi River Estuary, a Typical Tributary of the Three Gorges Reservoir Area ····· MA Wei-bin, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, *et al.* (2211)

Mercury Distribution Characteristics and Its Mass Balance in a Multifunctional Urban Wetland ····· LIU Wei-hao, WANG Yong-min, FAN Yu-fei, *et al.* (2219)

Distribution Characteristics of Mercury in Different Urban Constructed Wetlands ····· FAN Yu-fei, LIU Wei-hao, SUN Tao, *et al.* (2226)

Effects of Microplastics on Antibiotic Resistance Genes in Estuarine Sediments ····· HUANG Fu-yi, YANG Kai, ZHANG Zi-xing, *et al.* (2234)

Comparison and Source Apportionment of PAHs Pollution of Runoff from Roads in Suburb and Urban Areas of Shanghai ····· WU Jie, XIONG Li-jun, WU Jian, *et al.* (2240)

Characteristics of Phytoplankton Community and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Yilong Lake, Yunnan Province, China ····· WANG Zhen-fang, ZHANG Wei, YANG Li, *et al.* (2249)

Algal Bloom and Mechanism of Hypoxia in the Metalimnion of the Lijiahe Reservoir During Thermal Stratification ····· LIU Xue-qing, HUANG Ting-lin, LI Nan, *et al.* (2258)

Allelopathic Effects and Allelochemicals of *Myriophyllum elatinoides* on *Microcystis aeruginosa* and *Selenastrum capricornutum* ····· BI Ye-liang, WU Shi-min, ZHOU Si-ning, *et al.* (2265)

Removal Efficiency of Trichloroacetamide by UV/Sodium Sulfite ····· FU Zhi-xuan, GUO Ying-qing, CHU Wen-hai (2271)

Influencing Factors and Transformation Mechanism of Venlafaxine Degradation by UV ····· LÜ Juan, XU Zhi-wei, WANG Yan (2278)

Mechanism of Synergistic Adsorption of Arsenic and Cadmium by Aluminium-substituted Ferrihydrites ····· HUANG Bo, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, *et al.* (2287)

Fluoride Removal Efficiency of Novel Material: Magnetite Core/Zirconia Shell Nanocomposite ····· FANG Wen-kan, LI Xiao-di, FANG Jing, *et al.* (2295)

Impact Mechanisms of Carboxyl Group Modified Cathode on Acetate Production in Microbial Electrosynthesis Systems ····· QI Jia-xin, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, *et al.* (2302)

Partial Nitrification and Denitrification of Low C/N Ratio Sewage Based on Zoning Oxygen and Dissolved Oxygen Control ····· WU Chun-lei, RONG Yi, LIU Xiao-peng, *et al.* (2310)

Start-up Performance of Low-substrate Anaerobic Ammonium Oxidation Under Different COD Concentrations ····· MA Yan-hong, ZHAO Zhi-chao, AN Fang-jiao, *et al.* (2317)

Partial Nitrification Fast Start-up and Stable Performance of 15℃ SBBR ····· SUN Yi-qi, BIAN Wei, LI Jun, *et al.* (2326)

Effects of Long-term Poly-P Deficiency on the Metabolic Properties of *Accumulibacter* in AO-SBR System ····· WANG Shao-po, LI Zhu, ZHAO Le-dan, *et al.* (2333)

Extracellular Polymeric Substances of ANAMMOX Granular Sludge and Its Effects on Sludge Surface Characteristics ····· YANG Ming-ming, LIU Zi-han, ZHOU Yang, *et al.* (2341)

Treatment of Piggery Biogas Slurry by Enhanced Biological Contact Oxidation with HN-AD Bacteria ····· LIU Xiang-yang, ZHANG Qian, WU Heng, *et al.* (2349)

Effect of Different Temperatures on the Performance of Autotrophic Nitrogen Removal and Microbial Community from Swine Wastewater ····· HUANG Fang-yu, DENG Liang-wei, YANG Hong-nan, *et al.* (2357)

Characteristics and Regional Heterogeneity of Eukaryotic Microbial Community in Wastewater Treatment Plants ····· QIN Wen-tao, ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, *et al.* (2368)

Effects of Wetland Reclamation on Soil Microbial Community Structure in the Sanjiang Plain ····· WANG Na, GAO Jie, WEI Jing, *et al.* (2375)

Distribution Pattern and Diversity Maintenance Mechanisms of Fungal Community in Subalpine Lakes ····· LIU Jin-xian, LI Cui, LUO Zheng-ming, *et al.* (2382)

Influence of Biochar Amendment on Soil Denitrifying Microorganisms in Double Rice Cropping System ····· LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, WANG Cong, *et al.* (2394)

Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on CH_4 Emissions from a Vegetable Field ····· NI Xue, JIANG Chang-sheng, CHEN Shi-jie, *et al.* (2404)

Effects of Water Deficit on Greenhouse Gas Emission in Wheat Field in Different Periods ····· WANG Xiao-yun, CAI Huan-jie, LI Liang, *et al.* (2413)

Effects of Different Fertilization Modes on Greenhouse Gas Emission Characteristics of Paddy Fields in Hot Areas ····· TIAN Wei, WU Yan-zheng, TANG Shui-rong, *et al.* (2426)

Effects of Cyclical Temperature Fluctuations on Organic Carbon Mineralization in Purple Soil ····· ZENG Man-man, CI En, FAN Jing-jing, *et al.* (2435)

Cd Content Characteristics and Ecological Risk Assessment of Paddy Soil in High Cadmium Anomaly Area of Guangxi ····· SONG Bo, WANG Fo-peng, ZHOU Lang, *et al.* (2443)

Remediation Potential of *Ageratum conyzoides* L. on Cadmium Contaminated Farmland ····· ZHANG Yun-xia, SONG Bo, BIN Juan, *et al.* (2453)

Evaluation of the Potential Agricultural Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soil by Planting *Lactuca sativa* L. ····· JIAO Hai-hua, GUO Jia-jia, ZHANG Jing-min, *et al.* (2460)

Impacts of Land Use and Landscape Patterns on Heavy Metal Accumulation in Soil ····· SHU Xin, LI Yan, LI Feng, *et al.* (2471)

Pollution Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Surface Soil Around a Municipal Solid Waste Incineration Power Plant ····· LÜ Zhan-lu, ZHANG Jin-liang, LU Shao-you, *et al.* (2483)