

方知库
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



2020

Vol.41 No.1
第41卷 第1期

目次

近20年来中国PM_{2.5}污染演变的时空过程 时燕, 刘瑞梅, 罗毅, 杨昆 (1)

2007~2016年上海颗粒物浓度特征与气候背景异同分析 郑庆锋, 史军, 谈建国, 段玉森, 林燕芬, 徐卫忠 (14)

夏季大气PM_{2.5}中元素特征及源解析:以华中地区平顶山-随州-武汉为例 刘威杰, 石明明, 程敏, 黎荧, 朱戈昊, 邢新丽, 孔少飞, 张家泉, 祁士华 (23)

呼包鄂地区冬季、夏季PM_{2.5}污染特征 李伊明, 刘佳媛, 史国良, 皇甫延琦, 张昕, 杨奕, 冯银厂 (31)

2019年元旦前后石家庄市重污染过程PM_{2.5}污染特征及来源解析 周静博, 段菁春, 王建国, 杨鹏, 刘煥武, 李梅, 靳伟 (39)

基于模型模拟的成都市PM_{2.5}污染来源解析 许艳玲, 易爱华, 薛文博 (50)

北京市PM_{2.5}中砷污染特征 石绍萱, 杨艳蓉, 秦娟娟, 周雪明, 段菁春, 谭吉华, 陈荣志 (57)

夏秋季宁波市气态元素汞(GEM)污染特征及潜在源区贡献分析 易辉, 林佳梅, 蔡秋亮, 王克强, 陈进生, 佟磊, 李建荣, 肖航 (65)

安阳市大气PM_{2.5}中水溶性离子季节特征及来源解析 孙有昌, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (75)

新乡市夏冬季节PM_{2.5}稳定碳同位素特征分析 闫广轩, 宋鑫, 张靖雯, 张朴真, 王力鹏, 张佳羽, 杨争, 曹治国, 樊静, 王跃思, 刘子锐 (82)

基于颗粒物化学组分粒径分布特征的源解析方法构建与评估 梁永莉, 田瑛泽, 刘童, 冯银厂 (90)

超低排放改造后燃煤电厂细颗粒物排放特征 王润芳, 马大卫, 姜少毅, 朱仁斌, 何军, 张本耀 (98)

京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨 余益军, 孟晓艳, 王振, 周崑, 于红霞 (106)

安阳市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析 杨健, 尹沙沙, 于世杰, 王丽娟, 张瑞芹, 郝建尤, 苏方成, 齐艳杰 (115)

长江三角洲2017年机动车IVOCs排放清单构建及其对SOA的生成影响 王倩, 黄凌, 王杨君, 殷司佳, 张琪, 易鑫, 李莉 (125)

华东典型城市非道路移动机械排气烟度 鲁君, 胡馨遥, 杨强, 唐伟, 夏阳, 井宝莉, 陈昫, 黄成 (133)

国内外储油库VOCs排放现状与标准分析 胡玮, 任碧琪, 黄玉虎, 秦建平, 卞吉玮, 吴清柱 (139)

四乙基愈创木酚液相·OH氧化SOA产率及特征分析:初始浓度的影响 庄雨, 陈彦彤, 李旭东, 马帅帅, 赵竹子, 叶招莲, 盖鑫磊 (146)

乌鞘岭南、北坡降水稳定同位素特征及水汽来源对比 徐秀婷, 贾文雄, 朱国锋, 马兴刚, 张昱, 袁瑞丰, 张志远, 石阳 (155)

长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素 汪少勇, 何晓波, 丁永建, 常福宣, 吴锦奎, 胡召富, 王利辉, 杨贵森, 邓明珊 (166)

巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征 沈贝贝, 吴敬禄, 吉力力·阿不都外力, A. S. Saparov, Gulnura Isanova (173)

城市湖泊水环境整治对改善水质的影响:以蠡湖近30年水质变化为例 田伟, 杨周生, 邵克强, 潘辉, 胡洋, 白承荣, 姜星宇, 高光, 汤祥明 (183)

典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估 陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 张婧, 刘梦 (194)

长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估 李栋, 张圣虎, 张芹, 王博, 卜元卿, 赵欣, 李辉, 宋宁慧, 郭瑞昕 (205)

雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体溶解性有机物的空间分布、光谱特征及来源解析 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 蒋永丰, 尹璐, 黄廷林, 李再兴, 罗晓, 战江, 王函 (213)

白洋淀表层沉积物元素的空间特征、风险评价及来源分析 汪敬忠, 刘卓, 魏浩, 吴玉会, 占水娥, 朱迟, 张益森 (224)

松花江表层沉积物PAEs分布特征及生态风险评估 王欢, 杨永哲, 王海燕, 董伟羊, 闫国凯, 常洋, 李泽文, 赵远哲, 凌宇 (232)

鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系 李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 江玉梅, 邓艳彬, 朱琳 (242)

臭氧对生物活性炭中微生物及出水消毒副产物的影响 刘宝明, 王夕希, 张晓夏, 顾艳芳, 李雨平, 阮文权, 缪恒峰, 潘杨 (253)

兰州市西固区儿童饮用水重金属暴露及健康风险精细化评估 陈月芳, 孙善伟, 段小丽, 许锦荣, 王娟, 康艺瑾, 梁为纲, 曹素珍 (262)

镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制 吴俊麟, 林建伟, 詹艳慧, 程永前, 柏晓云, 辛慧敏, 常明玥 (273)

一硫代磷酸盐在介质上的吸附特征及机制 廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 潘敖然, 黄健, 陈辉, 赵超然 (284)

酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(II)吸附性能 谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 罗文文, 孙约兵 (293)

脱氮菌剂在低溶解氧黑臭水体中氮代谢特征 赵志瑞, 刘硕, 李铎, 李海萍, 李方红, 张佳瑶, 白志辉 (304)

宏基因组方法分析医药化工废水厂中抗生素耐药菌及抗性基因 陈红玲, 张兴桃, 王晴, 姚沛琳 (313)

淀粉废水处理系统中活性污泥的微生物群落结构及多样性分析 赵婷婷, 乔凯, 王蕾, 张伟, 竺建荣, 唐一, 胡滨, 王香莲, 杨静, 景在涛 (321)

基于SBR-ABR实现PN-SAD耦合工艺的运行与优化调控 陈重军, 张敏, 姜滢, 郭萌蕾, 谢嘉玮, 谢军祥, 沈耀良 (330)

基于间歇饥饿的SNAD工艺运行 李冬, 刘志诚, 徐贵达, 王玉颖, 张杰 (337)

反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液 陈小珍, 汪晓军, Karasuta Chayangkun, 周松伟, 钟中, 陈振国, 陈晓坤 (345)

硝化微颗粒污泥快速培养及其亚硝化功能快速实现 刘文如, 宋家俊, 王建芳, 沈耀良 (353)

高频曝停下曝时间对亚硝化颗粒污泥性能的影响 张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (360)

中国东北沈抚地区土壤中PBDEs的残留、来源及风险评估 向鑫鑫, 鲁垠涛, 阮起扬, 赖德, 孙绍斌, 姚宏, 张战胜 (368)

某焦化场地非均质包气带中多环芳烃(PAHs)来源及垂向分布特征 孟祥帅, 吴萌萌, 陈鸿汉, 岳希, 陶抒远 (377)

北京蔬菜地土壤中抗生素抗性基因与可移动元件的分布特征 张汝凤, 宋渊, 高浩泽, 程首涛, 孙艳梅, 王旭明 (385)

长期施肥和耕作下紫色土坡耕地土壤C、N、P和K化学计量特征 杜映妮, 李天阳, 何丙辉, 贺小容, 付适 (394)

亚热带稻田土壤碳氮磷生态化学计量学特征 宋佳龄, 盛浩, 周萍, 段良霞, 周清, 张杨珠 (403)

宛山荡农田土壤氮迁移过程反硝化与厌氧氨氧化 陈志浩, 覃云斌, 丁帮璟, 胡伏优, 陈伟, 李正魁 (412)

秸秆炭化还田对滴灌棉田土壤微生物代谢功能及细菌群落组成的影响 王晶, 马丽娟, 刘泽华, 闵伟, 侯振安 (420)

基于PMF模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 陈枫桦 (430)

塔里木盆地东南缘绿洲区土壤砷空间分布及农作物砷富集特征 陈云飞, 周金龙, 曾妍妍, 王松涛, 杜江岩, 孙英, 顾思博 (438)

广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 郭飞, 唐世琪, 刘秀金, 周亚龙, 杨柯, 李括, 杨峥, 成杭新 (449)

不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 柳海涛, 杨金康, 化党领 (460)

不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响 栾润宇, 高珊, 徐应明, 纪文凝, 闫翠侠, 孙约兵 (469)

黄土丘陵区退耕草地土壤呼吸及其组分对氮磷添加的响应 周俊杰, 陈志飞, 杨全, 赖帅彬, 王智, 徐炳成 (479)

炉渣与生物炭施加对福州平原水稻田温室气体排放的后续影响 蓝兴福, 王晓彤, 周雅心, 金强, 许旭萍, 王维奇 (489)

《环境科学》征订启事(89) 《环境科学》征稿简则(97) 信息(303, 329, 344)

一硫代砷酸盐在介质上的吸附特征及机制

廖丹雪¹, 单慧媚^{1*}, 彭三曦², 潘敖然¹, 黄健¹, 陈辉¹, 赵超然¹

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学地球科学学院, 桂林 541004)

摘要: 在实验室条件下合成纯度 >99% 的 MTA, 开展不同 pH 和固液比条件下 MTA 在细砂、土壤沉积物和针铁矿这 3 种介质上的吸附实验, 分析其吸附特征和作用机制. 结果发现: ① MTA 质量浓度分别在 0.14 ~ 23.59、0.19 ~ 41.27 和 0.27 ~ 32.02 mg·L⁻¹ 范围时, 其在细砂、土壤沉积物和针铁矿的最大平衡吸附量 (Q_m) 分别为 21.54、277.98 和 2 607.42 mg·kg⁻¹. 值得注意的是, 当 MTA 在 3 种介质上达到吸附平衡后, 溶液中部分 MTA 开始转化形成亚砷酸盐和砷酸盐. ② 随着 pH 的增加 (4 ~ 10), MTA 在细砂上的平衡吸附量 (Q_e) 逐渐减少, 在土壤沉积物和针铁矿上的 Q_e 先减少后增加; 随着固液比的增加, MTA 在 3 种介质上的 Q_e 均呈现出逐渐减小趋势. ③ XRD、SEM 和 BET 测试结果揭示出 3 种介质吸附 MTA 的主要控制因素不同, 分别是细砂的低孔容特征、土壤沉积物的高结晶程度以及针铁矿上大量的羟基官能团 (—OH).

关键词: 一硫代砷酸盐 (MTA); 土壤沉积物; 针铁矿; 吸附动力学; 等温吸附; 作用机制

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)01-0284-09 DOI: 10.13227/j.hjcx.201905239

Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite

LIAO Dan-xue¹, SHAN Hui-mei^{1*}, PENG San-xi², PAN Ao-ran¹, HUANG Jian¹, CHENG Hui¹, ZHAO Chao-ran¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to investigate the adsorption characteristics and mechanism of monothioarsenate (MTA) (>99%) on sand, soil sediment, and goethite under different pH and solid-liquid ratio conditions. Results showed the following. ① When MTA ranged from 0.14 to 23.59, 0.19 to 41.27, and 0.27 to 32.02 mg·L⁻¹ in solutions, its maximum equilibrium adsorption capacity (Q_m) in sand, soil sediment, and goethite was 21.54, 277.98, and 2 607.42 mg·kg⁻¹, respectively. After its adsorption reached equilibrium, a small amount of the MTA in the solutions transformed into arsenite and arsenate. ② As pH increased from 4 to 10, the equilibrium adsorption capacity (Q_e) of MTA on sand decreased gradually, whereas Q_e first decreased and then increased for soil sediment and goethite. As the solid-liquid ratio increased, the Q_e of MTA in the three media gradually decreased. ③ X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and BET results further showed that the major factors controlling MTA adsorption on the three media included the low pore volume of sand, the high degree of crystallization of the soil sediment, and the large number of hydroxyl functional groups (—OH) on goethite.

Key words: monothioarsenate (MTA); soil sediments; goethite; adsorption kinetics; adsorption isotherm; reaction mechanism

地下水中砷污染是当前环境热点问题之一, 砷质量浓度超标 (>10 μg·L⁻¹) 的地下水已成为影响人类健康的重要威胁之一^[1,2]. 不同形态的砷在环境中的行为存在显著差异, 例如, As(III) 相对于 As(V) 具有更强的迁移性, 对人体的毒性更强. 因此, 研究砷的存在形态及其行为特征对于砷的污染治理具有重要的意义.

砷在地下水中主要以砷酸盐和亚砷酸盐的形态存在^[3], 当有溶解性的硫化物存在时, 砷酸盐和亚砷酸盐中的氧会逐步被硫代替, 形成硫代砷酸盐^[4]. 过去对水样大多采取酸化处理导致这一形态被破坏而被忽略, 因此缺少对其环境行为的认识. 最近的研究发现: 富硫环境下, 硫代砷酸盐成为砷的主要形态^[5], 在富铁的地下水中也发现了硫代砷酸盐^[6]. 庄亚芹等^[7]以云南腾冲地热带热海水热泉为

研究区, 通过软件模拟了不同类型热泉中砷的存在形态, 发现硫代砷酸盐是热海热泉中的主要砷形态. Guo 等^[8]在中国腾冲地热系统温泉中检测到了一至四硫代砷酸盐, 且在富硫化物下, 硫代砷酸盐占总砷含量最大. 张国庆等^[9]发现在碱性条件下, 毒砂的氧化反应产物中含有少量的硫代亚砷酸盐. 潘敖然等^[10]通过热力学模拟揭示出我国河套平原高砷地下水以亚砷酸盐为主, 硫代砷酸盐次之, 其中硫代砷酸盐以一硫代砷酸盐 (monothioarsenate, MTA) 和三硫代砷酸盐为主.

砷在环境中的分布和迁移主要受控于吸附作

收稿日期: 2019-05-30; 修订日期: 2019-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41877194, 41502232); 广西自然科学基金项目 (2017GXNSFAA198096)

作者简介: 廖丹雪 (1996 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水污染与防治, E-mail: liaodanxue5@163.com

* 通信作者, E-mail: shanhuimei@glut.edu.cn

用. 众多学者针对亚砷酸盐和砷酸盐在各种不同介质上(铁矿石及各种改性材料)的吸附过程开展了研究,在其吸附特征及影响因素等方面积累了丰富的成果^[11-15]. 硫代砷作为最新识别的重要砷形态,目前对其在不同介质上的吸附特征研究较少. Couture 等^[16]利用4种矿石(2-line ferrihydrite、针铁矿、mackinawite 和黄铁矿)对亚砷酸盐、砷酸盐、MTA 和四硫代砷酸盐的吸附过程进行动力学和光谱研究,发现4种形态的砷都被强烈地吸附在水铁矿上,MTA 几乎瞬间被完全吸附到黄铁矿上,其他硫代砷酸盐的结合相对较低. Planer-Friedrich 等^[17]通过室内实验探讨了二价铁和零价铁对 MTA 的去除效果,表明无论是否存在竞争物质,铁的去除技术均适用于 MTA 的去除.

本文选取 MTA 作为研究对象,设计室内实验开展 MTA 在细砂、土壤沉积物和针铁矿这3种不同介质上的吸附过程研究,对比分析 MTA 在不同介质上的吸附动力学特征和等温吸附特征,同时查明 pH、固液比等因素对其吸附过程的影响,研究成果将进一步丰富地下水中砷行为的认识,以期为我国高砷地下水的治理修复提供重要的理论参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与样品

目前国际上尚无商业化的 MTA 标准物质,需自行制备,具体流程参考 Suess 等^[6]和王敏黛等^[18]提出的方法. 将 6.50 g NaAsO₂ 和 4.00 g NaOH 溶于 20 mL 去离子水,加入 1.44 g 单质硫,在智能石墨电加热板(DB-1EFS,上海力辰邦西仪器科技有限公司,控温范围 0~400℃)中加热至 180℃,保持沸腾 2 h. 过滤溶液中多余的单质硫,滤液在 4℃ 下冷却,真空干燥. 将晶体溶解于去离子水中,加乙醇使其重结晶,过滤、干燥得到一硫代砷酸钠,晶体化学结构式: Na₃AsO₃S·7H₂O, 溶液中存在形式 H_nAsSO₃ⁿ⁻³.

亚砷酸根和砷酸根的标准液均采购自中国计量科学研究院,质量摩尔浓度分别为 (1.011 ± 0.016) μmol·g⁻¹ 和 (0.233 ± 0.005) μmol·g⁻¹.

本实验所用的细砂粒径为 1~2 mm,自来水清洗表面杂质后,再用去离子水多次浸泡直至电导率稳定在 35 μS·cm⁻¹,烘干备用. 土壤沉积物采集于江汉平原仙桃市高砷地下水区,土壤自然风干后研磨过筛得到粒径范围为 0.180~0.150 mm 的样品备用. 针铁矿为购买的原矿,研磨过筛得到粒径范围为 0.180~0.125 mm 的样品备用. 实验所用地下水,取自桂林市雁山区. 将采集的地下水通入氮气进行脱气处理 30 min,配制不同质量浓度的 MTA 地下

水溶液,现配现用.

1.2 实验设计

1.2.1 吸附动力学实验

分别称取 0.50 g 细砂、土壤沉积物和针铁矿置于 50 mL 离心管,加入 49 mL 47.76 mg·L⁻¹ 的 MTA 地下水溶液,反应 1、2、4、8、12、24、36、48、60 和 72 h 取样,用 0.45 μm 滤膜过滤后待测. 溶液初始 pH 调节为 7,反应在 150 r·min⁻¹ 水浴振荡中进行,控制实验温度为 (25 ± 1)℃. 所有实验设计两组平行.

1.2.2 等温吸附实验

称取 5.00 g 细砂置于 50 mL 离心管,分别加入 45 mL 初始 MTA 质量浓度为 0.14、0.33、3.69、7.65、15.38 和 23.59 mg·L⁻¹ 的地下水溶液;称取 1.00 g 土壤沉积物置于 50 mL 离心管,分别加入 48 mL 初始 MTA 质量浓度为 0.19、0.49、1.64、4.20、21.63 和 41.27 mg·L⁻¹ 的地下水溶液;称取 0.20 g 针铁矿置于 50 mL 离心管,分别加入 48 mL 初始 MTA 质量浓度为 0.27、1.51、6.52、15.98 和 32.02 mg·L⁻¹ 的地下水溶液. 所有实验条件与 1.2.1 节一致,24 h 后取样,用 0.45 μm 滤膜过滤后待测.

1.2.3 固液比对吸附量的影响

分别称取 0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 和 7.00 g 细砂,0.20、0.40、0.80、1.20、2.00 和 3.00 g 土壤沉积物和 0.10、0.20、0.30、0.40、0.60、0.70 和 0.80 g 针铁矿置于 50 mL 离心管,各加入 45 mL 1.92 mg·L⁻¹、47 mL 15.04 mg·L⁻¹ 和 48 mL 39.54 mg·L⁻¹ 的 MTA 地下水溶液,反应 24 h 后采样待测. 所有实验条件与 1.2.1 节一致.

1.2.4 溶液初始 pH 值对吸附的影响

称取 5.00 g 细砂置于 50 mL 离心管,加入 45 mL 2.84 mg·L⁻¹ 的 MTA 地下水溶液. 分别称取 1.00 g 土壤沉积物和 0.50 g 针铁矿于 50 mL 离心管,各加入 48 mL 14.34 mg·L⁻¹ 和 42.76 mg·L⁻¹ 的 MTA 地下水溶液. 利用便携式多参数数字化分析仪(Hach-HQ30d)调节溶液 pH 分别为 4、5、6、7、8、9、10,反应 24 h 后采样待测. 所有实验条件与 1.2.1 节一致.

1.3 仪器与测试

MTA 的测试采用液相色谱-原子荧光联用仪(LC-HG-AFS,北京吉天 SA-20A 型),液相色谱选择阴离子交换柱 PRP-X100 分离提取砷酸盐、亚砷酸盐和一硫代砷酸盐,各种形态的出峰时间依次为 2~3、8~10 和 18~22 min(图 1).

溶液 pH 和溶解氧(DO)采用便携式多参数数

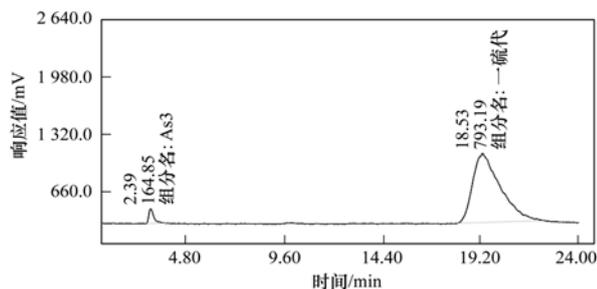


图1 样品的 LC-HG-AFS 谱图

Fig. 1 LC-HG-AFS spectrum of samples

字化分析仪 (Hach-HQ30d) 进行检测, 水中常规阳离子采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-AES, 美国 PE7000DS 型), 常规阴离子采用离子色谱仪 (Dionex ICS-1000IC 型) 进行检测, 其中碳酸氢根采用滴定法检测。

反应前后介质的形貌、成分和比表面积分别使用场发射扫描电镜 (SEM-EDS, ZEISS 公司 Σ IGMMA 系列)、X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert3 Powder, 荷兰) 和比表面积分析仪 (JW-BK200C-02, 北京精微高博科学技术有限公司) 检测。所有实验在广西区级重点实验室环境污染控制理论与技术实验室完成。

1.4 吸附过程模型

参考文献 [19, 20], 对 MTA 在不同介质上的吸附过程分别利用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合分析, 其中 Langmuir 模型 [公式 (1)] 是基于吸附剂表面同质, 且为单分子层吸附, Freundlich 模型 [公式 (2)] 是基于吸附剂表面具有不同吸附点位及吸附能的经验模型。

$$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (1)$$

$$Q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中, Q_e 为平衡时吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); Q_m 为单层最大吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为吸附平衡时 As 的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_L 是 Langmuir 模型吸附能相关常数 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_F 为吸附能力常数 [$(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{-n}$], n 为 Freundlich 模型吸附能相关常数。

2 结果与讨论

2.1 MTA 与地下水溶液的化学组成特征

本实验制备的 MTA 及其 XRD 测试结果如图 2 和图 3 所示, 衍射角为 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。从中可知合成物质的峰值非常尖锐, 说明该物质有很好的晶型并且结晶度较高。主要成分分析结果显示为一硫代砷酸钠 ($\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 晶胞参数为 $6.708 \times 6.92 \times 12.681$ 。在衍射角 14.934° 有最大的特征衍射峰 (I/I_0 为 100%), 其余 3 个较大的衍射峰为 18.113° (78.8%)、 22.938° (79.6%) 和 29.417° (86.1%)。地下水溶液的水化学组成如表 1 所示。

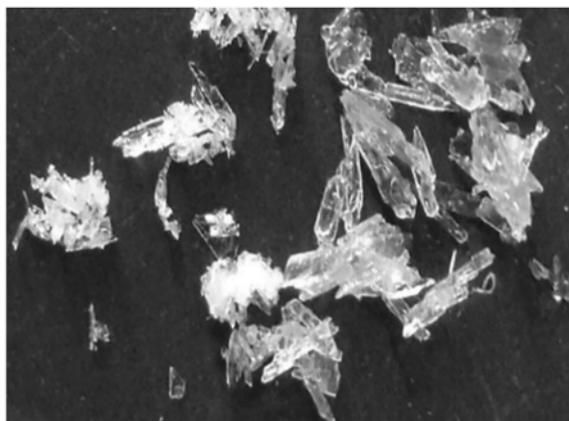
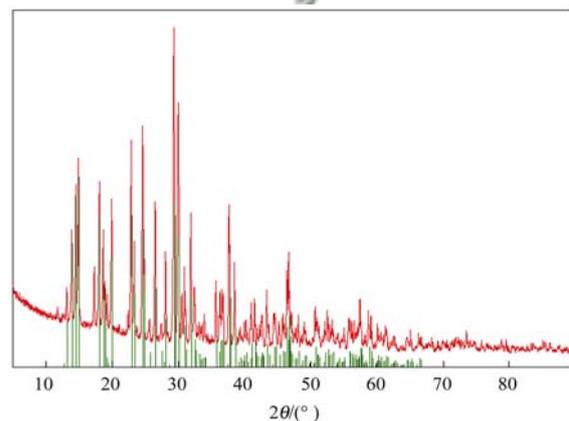


图2 实验室制备的 MTA 照片

Fig. 2 Photos of laboratory-prepared MTA



红线表示实验室合成的一硫代砷酸钠 XRD 谱图, 绿线表示 $\text{Na}_3\text{AsO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 标准谱

图3 MTA 的衍射图谱

Fig. 3 Diffraction pattern of MTA

表1 地下水溶液的水化学特征

Table 1 Hydrochemical characteristics of a groundwater sample

项目	DO / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	ORP / mV	EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Cl^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	K^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Na^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
参数值	8.39	8.02	-79	289	3.6	6.4	16.2	8.424	90.68	2.804	0.765	140.949

2.2 吸附动力学特征

MTA 在细砂、土壤沉积物和针铁矿上的吸附动

力学曲线如图 4 所示。整体上, MTA 在 3 种不同介质上的吸附过程基本符合溶质在多孔性吸附质吸附

时所存在的 3 个阶段过程^[21]:初始阶段吸附速率大,吸附质表面的待吸附物的质量浓度和溶液中待吸附物的质量浓度相差较大,且吸附质表面有较多的吸附点位来吸附 MTA,以外表面吸附为主;中间阶段吸附速率相对减小,外部表层吸附逐渐趋于饱和,转向内部吸附为主,且溶液中此阶段的 MTA 质量浓度减小,内部扩散阻力不断增加,导致吸附速率降低;后期吸附过程基本趋于平衡,吸附基本以内表面高能点位吸附为主,质量浓度推动力也越来越小,此时反应处于平衡状态^[22,23].不同之处在于 MTA 在 3 种介质上达到吸附平衡的时间不同,且 Q_e 存在显著差异.细砂、土壤沉积物和针铁矿分别在 4 h、1 h 和 8 h 时,吸附过程基本趋于平衡, Q_e 依次为 97.28、216.25 和 1 954.68 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

值得注意的是,当 MTA 在 3 种介质上的吸附达到平衡后,随着反应时间的延长,MTA 的形态发生了变化.从图 5 可以发现:48 h 之后,细砂与 MTA 反应后的溶液中 MTA 质量浓度逐渐下降,与此同时,亚砷酸盐质量浓度逐渐增加,这意味着溶液中有部分 MTA 转化成了亚砷酸盐.这一现象也出现在了土壤沉积物和针铁矿与 MTA 反应 24 h 之后的过程中,并且随着反应时间的增加,土壤沉积物和针铁矿与 MTA 反应后的溶液中不仅亚砷酸盐质量浓度有所增加,砷酸盐质量浓度也逐渐上升.综合考虑,在后续的实验过程中,MTA 与 3 种介质的反应过程均以 24 h 作为吸附平衡时间,从而避免不同砷形态相互转化造成的影响.

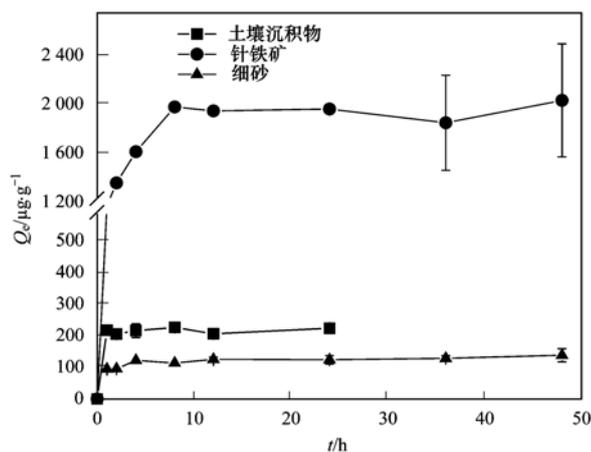
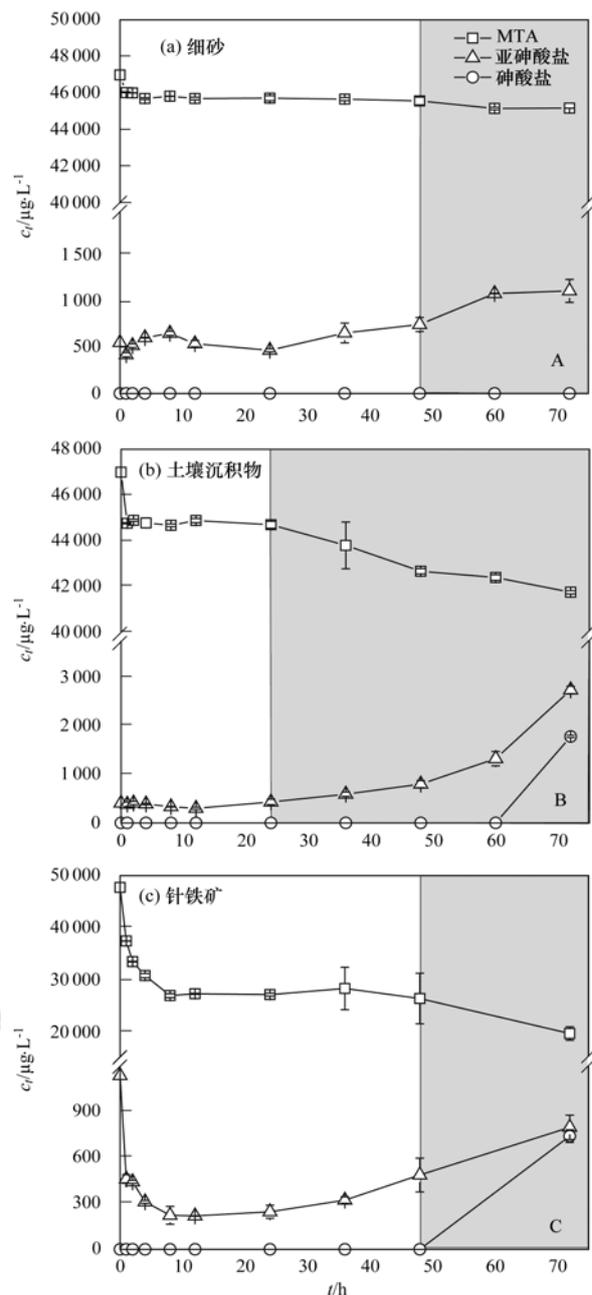


图 4 3 种介质对 MTA 的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 4 Change curve of MTA adsorption by the three media over time

2.3 等温吸附特征

MTA 在细砂、土壤沉积物和针铁矿上的等温吸附曲线如图 6 所示. MTA 在 3 种介质上的 Q_e 随平衡浓度的增大而增大最后趋于稳定.因为固体对液



白色部分表示介质开始吸附至吸附平衡,溶液中 MTA 的浓度变化情况;灰色部分表示吸附达平衡后溶液中 MTA 形态发生转化的部分

图 5 细砂、土壤沉积物和针铁矿吸附过程中砷形态变化

Fig. 5 Changes in arsenic speciation in the adsorption process for sand, soil sediment, and goethite

体中物质的吸附主要是由扩散作用控制,扩散动力与液体中物质的质量浓度成正比,所以在一定质量浓度范围内,随着初始砷质量浓度的增大,砷的平衡吸附量会逐渐增加;当大于一定质量浓度时,由于吸附剂表面吸附点位有限,最终吸附会趋于饱和状态^[12].

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温拟合参数列于表 2 中.细砂、土壤沉积物和针铁矿拟合的单层最大吸附量 Q_m 分别为 21.54、277.98 和 2 607.42

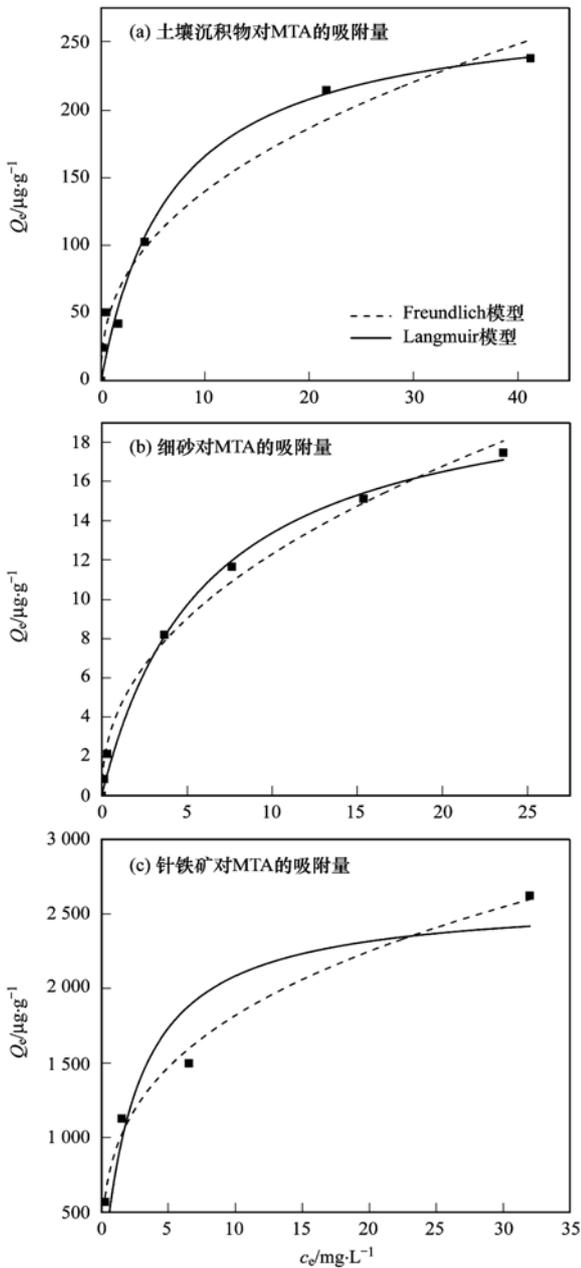


图6 MTA 质量浓度对细砂、土壤沉积物和针铁矿吸附 MTA 的影响及吸附等温拟合

Fig. 6 Effects of MTA concentration on MTA adsorption by sand, soil sediments, and goethite and fitting of adsorption isotherm

表2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models

项目	Langmuir 吸附等温模型			项目	Freundlich 吸附等温模型		
	土壤沉积物	针铁矿	细砂		土壤沉积物	针铁矿	细砂
$K_L/L \cdot g^{-1}$	0.147 6	0.398 0	0.163 8	$K_F/(mg \cdot kg^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{-n}$	54.031 8	900.070 6	4.388 4
$Q_m/\mu g \cdot g^{-1}$	277.981 5	2 607.421 1	21.541 3	n	2.419 5	3.270 1	2.233 1
R^2	0.957 5	0.789 7	0.992 1	R^2	0.959 5	0.984 4	0.987 5

会加大材料表面的负电荷量,进而加大材料与阴离子的静电斥力^[24],介质表面带负电,吸附作用受到

$mg \cdot kg^{-1}$. 两个模型对 MTA 在细砂上的吸附过程拟合度都较高 ($R^2 > 0.98$),只有针铁矿的吸附过程对 Langmuir 模型的拟合度较低. 整体来看,3 种介质对 MTA 的吸附过程更符合 Freundlich 模型,其吸附性能常数 n 值都大于 1,表明 MTA 容易吸附在 3 种介质上,且为非线性吸附,吸附点位不均匀. 针铁矿对 MTA 的吸附能力远高于土壤沉积物和细砂,且三者的吸附能力差距很大.

2.4 溶液初始 pH 值对吸附的影响

MTA 在细砂、土壤沉积物和针铁矿上的 Q_e 在溶液不同初始 pH 下的变化曲线如图 7 所示. 对于细砂来说,随着 pH 的增加, Q_e 逐渐降低. 对于土壤沉积物和针铁矿而言,随着 pH 的增加, Q_e 呈现先减少后增加的趋势. 当 pH 分别为 8 和 9 时,两种介质对 MTA 的吸附量最小. 整体上,中偏碱性 (pH 为 7~9) 的地下水环境下,MTA 在 3 种介质上的吸附量较低.

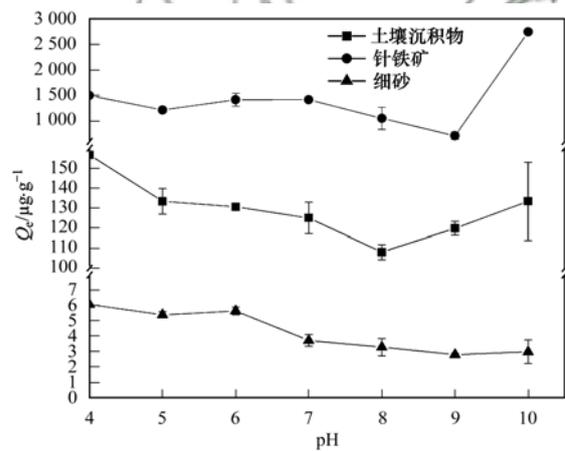


图7 溶液初始 pH 值对细砂、土壤沉积物和针铁矿吸附 MTA 的影响

Fig. 7 Effect of initial pH on adsorption of MTA by sand, soil sediments, and goethite

反应体系的酸碱性决定了吸附剂表面的电荷量及电性,MTA 在溶液中以带负电形式稳定存在. 当溶液 pH 大于介质表面的 Zeta 电位零点 (pH_{PZC}) 时,

抑制,而溶液 $pH < pH_{PZC}$ 时,介质表面带正电,吸附作用增强^[25]. 土壤沉积物一般富含针铁矿等铁氧化

物^[26],而针铁矿的表面电位零点通常在 7~9 范围之间^[27],因此,溶液 pH 在 7~9 时,土壤沉积物和针铁矿对 MTA 的 Q_e 最低。

2.5 固液比对吸附量的影响

不同固液比条件下,MTA 在细砂、土壤沉积物和针铁矿上 Q_e 的变化曲线如图 8。在实验设定固液比范围内,3 种介质对 MTA 的 Q_e 随固液比增大,呈减小趋势。其中,当固液比分别为 $11.11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.17 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,细砂和土壤沉积物对 MTA 的 Q_e 最大;当固液比分别达到 $66.67 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $25.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附能力下降缓慢,曲线平缓。而针铁矿对 MTA 的 Q_e 随着固液比的增大有先增大后减少的特征,固液比为 $4.17 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对 MTA 的 Q_e 达到最大值;当固液比大于 $4.17 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附能力下降,曲线呈下降趋势。

2.6 反应前后介质结构的变化特征

如图 9,反应前细砂由许多大小不一的小块堆积而成,部分位置呈薄片状,土壤沉积物表面为多层薄片状板结而成;反应后,两种介质的形貌发生微小的变化,细砂表面出现许多棱角分明的颗粒,土壤沉积物板结程度有所降低。3 种介质的 XRD 谱图如图 10 所示,细砂和土壤沉积物出现特征峰的位置相似,有几处明显的尖锐峰且无杂峰,其中 26.6° 出现的峰最为尖锐,主要成分为 quartz (SiO_2) 和 silicon oxide (SiO_2)。针铁矿富含羟基 ($-\text{OH}$) 官能团^[28],XRD 谱图中有 3 处尖锐峰,在 21.5° 出现的峰最为尖锐,主相为针铁矿 [$\text{syn-FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$]。由于该矿石为天然原矿石,所以成分较为复杂,谱图中还出现了多处尖锐却矮小的峰,是 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和一些其他物质。整体上,细砂和土壤沉积物结晶程度明显优于针铁矿,意味着细砂和土壤沉积物表面吸附位点密度较低^[29],对 MTA 的吸附劣于针铁矿。

反应前后 3 种吸附介质的 BET 比表面积数据见表 3。反应前,比表面积的排序为细砂 \ll 针铁矿 $<$ 土壤沉积物,由于细砂对 MTA 的吸附量远小于土壤沉积物和针铁矿,因此认为 MTA 在介质上的吸附

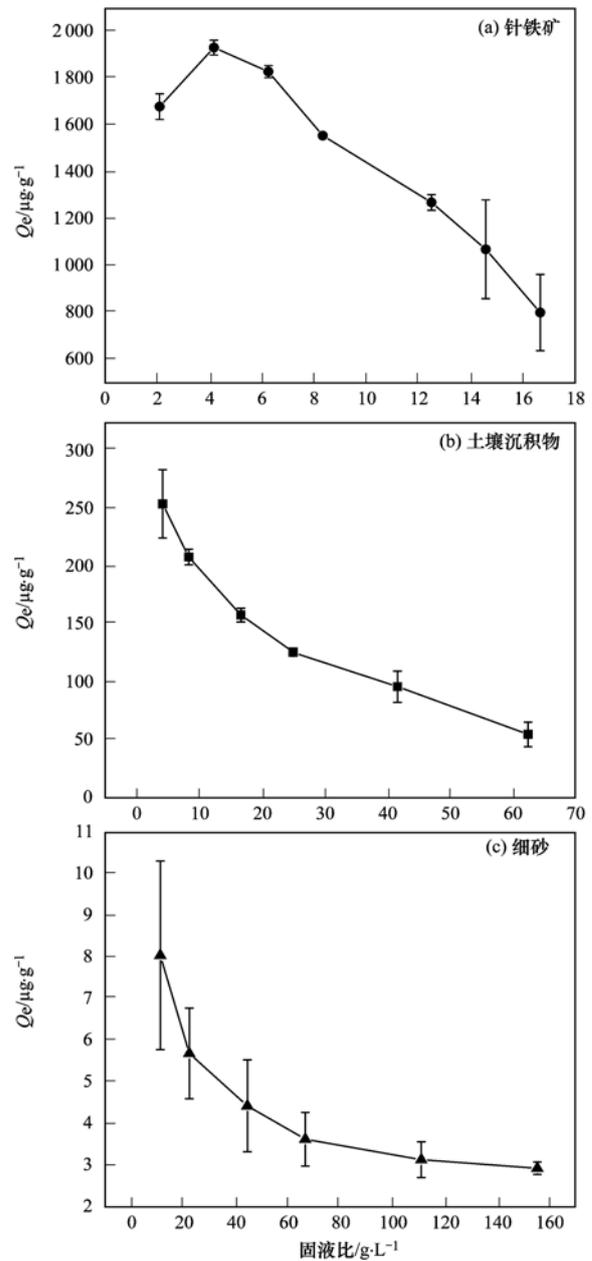


图 8 固液比对吸附 MTA 的影响

Fig. 8 Effect of the solid-liquid ratio on the adsorption of MTA

量与介质比表面积密切相关。此外,细砂的平均孔体积为 $0.5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,远远小于土壤沉积物和针铁矿 ($6.3 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 左右),说明低孔容值不利于 MTA 在介质上扩散进而影响了介质的吸附性能^[30]。

表 3 3 种介质的比表面积

Table 3 Specific surface area of the three media

物质	多点 BET/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$		单点 BET(0.2) ¹⁾ / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$		T 图法外表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$		平均孔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
	反应前	反应后	反应前	反应后	反应前	反应后	
细砂	1.787 1	1.791 6	1.397 6	1.428 30	2.484 2	3.580 6	0.456 0
土壤沉积物	22.435 7	24.483 8	21.809 5	23.094 9	20.144 0	24.328 6	6.426 2
针铁矿	22.352 0	21.778 7	21.209 0	20.061 9	23.365 9	24.141 4	6.226 4

1) 单点 BET 法,表示在 $P/P_0 = 0.2$ 处

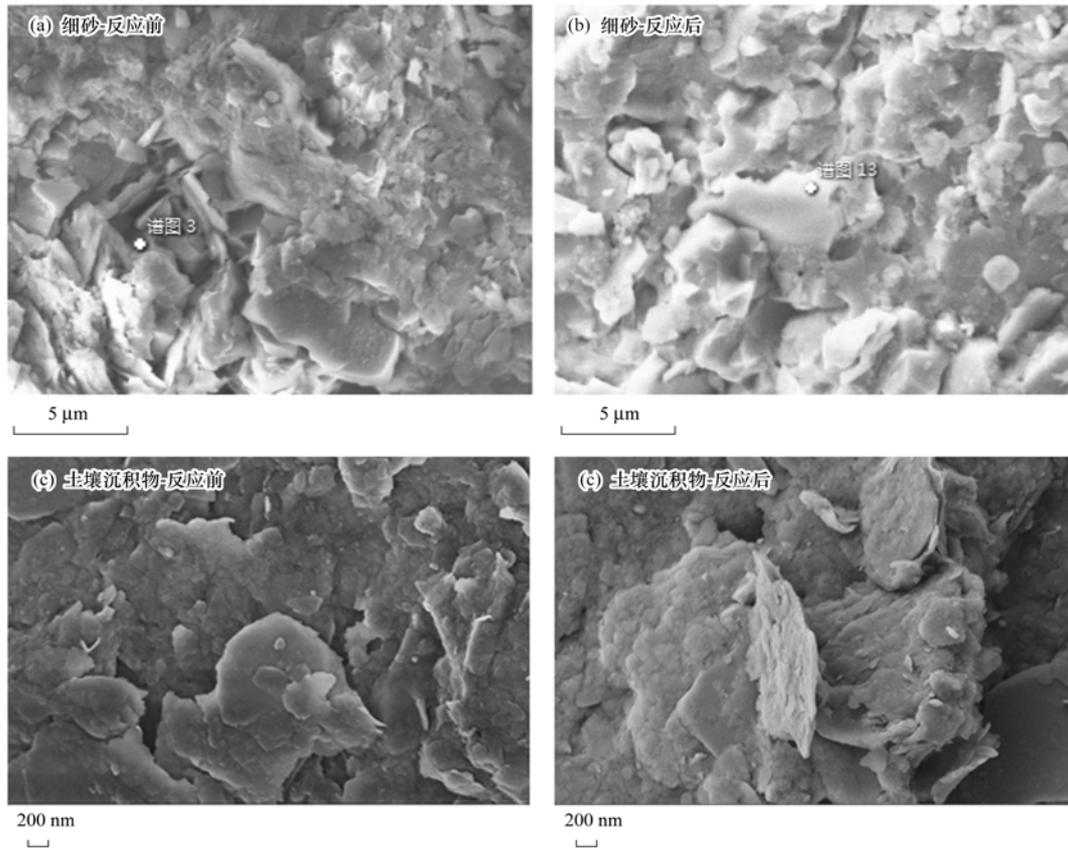


图 9 细砂和土壤沉积物的扫描电镜图

Fig. 9 SEM images of sand and soil sediment

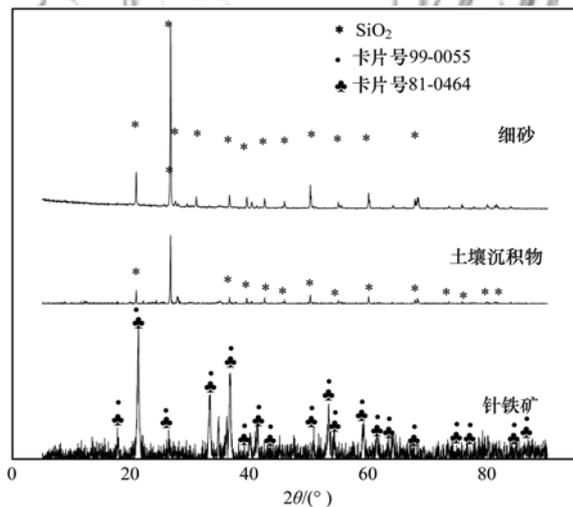


图 10 3 种介质的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of the three media

3 结论

(1) MTA 在细砂、土壤沉积物和针铁矿上的吸附过程符合溶质在多孔介质上吸附的 3 个阶段, 初始阶段吸附速率大, 以外表面吸附为主, 中间阶段吸附速率减小, 转向内部吸附为主, 后期吸附过程基本趋于平衡. MTA 在 3 种介质上达到吸附平衡时间依次为 4、1 和 8 h, Q_e 分别为 97.28、216.25 和 1 954.68 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 值得注意的是, MTA 吸附反应达

到平衡后, 溶液中部分 MTA 会发生形态转化, 形成亚砷酸盐和砷酸盐.

(2) Langmuir 模型对 MTA 在细砂上吸附过程的拟合度最好 ($R^2 = 0.9921$), 而 Freundlich 模型对 MTA 在土壤沉积物和针铁矿上吸附过程的拟合度最优 ($R^2 > 0.95$), 3 种介质吸附性能常数 n 都大于 1, 表明吸附过程为非线性吸附且吸附点位不均匀. 拟合结果显示, 细砂、土壤沉积物和针铁矿对 MTA 的最大吸附量分别为 21.54、277.98 和 2 607.42 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

(3) MTA 在 3 种介质上的 Q_e 受到溶液 pH 的影响, 在中偏碱性 (pH 为 7~9) 的地下水环境下, Q_e 较低. 此外, MTA 在 3 种介质上的 Q_e 也受到固液比影响. 细砂和土壤沉积物对 MTA 的 Q_e 与固液比成反比, 固液比为 $4.17 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 针铁矿对 MTA 的 Q_e 最大.

(4) 通过 XRD、SEM 和 BET 对 3 种吸附介质的表征分析, 吸附介质对 MTA 的吸附能力随 BET 比表面积增大而增大, 虽然土壤沉积物比表面积略大于针铁矿, 但由于针铁矿存在羟基官能团 ($-\text{OH}$) 而导致其吸附能力远远大于土壤沉积物. 细砂的低孔容、低表面积和晶程度高, 使其表面的吸附点位相对较少, 这可能是影响其对 MTA 吸附效果的主要

原因. 土壤沉积物结晶程度高, 从而导致其吸附 MTA 能力低于针铁矿.

参考文献:

- [1] 邓安琪, 董兆敏, 高群, 等. 中国地下水砷健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(9): 3556-3565.
Deng A Q, Dong Z M, Gao Q, *et al.* Health risk assessment of arsenic in groundwater across China[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(9): 3556-3565.
- [2] Shan C, Tong M P. Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide[J]. *Water Research*, 2013, **47**(10): 3411-3421.
- [3] 邓娅敏. 河套盆地西部高砷地下水系统中的地球化学过程研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2008. 8-10.
Deng Y M. Geochemical processes of high arsenic groundwater system at western Hetao basin[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2008. 8-10.
- [4] Planer-Friedrich B, London J, McCleskey R B, *et al.* Thioarsenates in geothermal waters of Yellowstone National Park: determination, preservation, and geochemical importance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(15): 5245-5251.
- [5] Keller N S, Steffánsson A, Sigfússon B. Arsenic speciation in natural sulfidic geothermal waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **142**: 15-26.
- [6] Suess E, Wallschläger D, Planer-Friedrich B. Stabilization of thioarsenates in iron-rich waters [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(11): 1524-1531.
- [7] 庄亚芹, 郭清海, 刘明亮, 等. 高温富硫化物热泉中硫代砷化物存在形态的地球化学模拟: 以云南腾冲热海水热区为例[J]. 地球科学, 2016, **41**(9): 1499-1510.
Zhuang Y Q, Guo Q H, Liu M L, *et al.* Geochemical simulation of thioarsenic speciation in high-temperature, sulfide-rich hot springs: a case study in the Rehai hydrothermal area, Tengchong, Yunnan [J]. *Earth Science*, 2016, **41**(9): 1499-1510.
- [8] Guo Q H, Planer-Friedrich B, Liu M L, *et al.* Arsenic and thioarsenic species in the hot springs of the Rehai magmatic geothermal system, Tengchong volcanic region, China [J]. *Chemical Geology*, 2017, **453**: 12-20.
- [9] 张国庆, 张明美, 王少锋, 等. 含氧溶液中砷毒氧化溶解的 XAFS 研究[J]. 核技术, 2016, **39**(11): 15-20.
Zhang G Q, Zhang M M, Wang S F, *et al.* XAFS study on oxidation dissolution of arsenopyrite in O₂-bearing solution [J]. *Nuclear Techniques*, 2016, **39**(11): 15-20.
- [10] 潘敖然, 单慧媚, 彭三曦, 等. 基于热力学模拟河套平原高砷地下水中硫代砷形态分布特征[J]. 地球科学进展, 2018, **33**(11): 1169-1180.
Pan A R, Shan H M, Peng S X, *et al.* Thermodynamic modeling of thioarsenic species distribution in high As groundwater in Hetao plain [J]. *Advances in Earth Science*, 2018, **33**(11): 1169-1180.
- [11] 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): 179-186.
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): 179-186.
- [12] 吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 改性磁铁矿对水体中砷的吸附特性研究[J]. 岩矿测试, 2017, **36**(6): 624-632.
Wu K M, Guo H M, Wei C J. Adsorption characteristics of arsenic in water by modified magnetite [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, **36**(6): 624-632.
- [13] 刘瑞霞, 王亚雄, 汤鸿霄. 新型离子交换纤维去除水中砷酸根离子的研究[J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 88-91.
Liu R X, Wang Y X, Tang H X. Removal of arsenate by a new type of ion exchange fiber [J]. *Environmental Science*, 2002, **23**(5): 88-91.
- [14] 王建燕, 张传巧, 陈静, 等. 新型铁铜锰复合氧化物颗粒吸附剂As(III)吸附行为与机制研究[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(8): 2575-2585.
Wang J Y, Zhang C Q, Chen J, *et al.* The adsorption of As(III) on a novel granular Fe-Cu-Mn trimetal oxide (GFCM): behavior and mechanism [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(8): 2575-2585.
- [15] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2774-2782.
Zhu S H, Zhao J J, Yin Y J, *et al.* Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2774-2782.
- [16] Couture R M, Rose J, Kumar N, *et al.* Sorption of arsenite, arsenate, and thioarsenates to iron oxides and iron sulfides: A kinetic and spectroscopic investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(11): 5652-5659.
- [17] Planer-Friedrich B, Schaller J, Wismeth F, *et al.* Monothioarsenate occurrence in bangladesh groundwater and its removal by ferrous and zero-valent iron technologies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(10): 5931-5939.
- [18] 王敏黛, 郭清海, 郭伟, 等. 硫代砷化物的合成、鉴定和定量分析方法研究[J]. 分析化学, 2016, **44**(11): 1715-1720.
Wang M D, Guo Q H, Guo W, *et al.* Synthesis, identification and quantitative analysis of aqueous thioarsenates [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, **44**(11): 1715-1720.
- [19] 何明靖, 杨志豪, 魏世强. 5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4604-4610.
He M J, Yang Z H, Wei S Q. Adsorption characterization and the identification of factors influencing five organophosphate esters in water-soil system [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4604-4610.
- [20] Namasivayam C, Senthilkumar S. Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, **37**(12): 4816-4822.
- [21] Wang Y, Shen F, Qi X H. A corn stalk-derived porous carbonaceous adsorbent for adsorption of ionic liquids from aqueous solution [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(39): 32505-32513.
- [22] Yamani J S, Lounsbury A W, Zimmerman J B. Towards a selective adsorbent for arsenate and selenite in the presence of phosphate: assessment of adsorption efficiency, mechanism, and binary separation factors of the chitosan-copper complex [J]. *Water Research*, 2016, **88**: 889-896.
- [23] Zhu N Y, Yan T M, Qiao J, *et al.* Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization [J]. *Chemosphere*, 2016, **164**: 32-40.
- [24] 江湛如, 汤媛媛, 李冰玉, 等. 磁性海藻酸铁介孔碳微球的合成及对水体中砷的去除[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(6): 2382-2392.
Jiang Z R, Tang Y Y, Li B Y, *et al.* Synthesis of magnetic

- alginate mesoporous carbon for the removal of As from water solution [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38** (6): 2382-2392.
- [25] 张梦圆, 马晓国, 黄仁峰, 等. 砷(III)离子印迹聚合物的制备及吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(9): 3010-3017.
Zhang M Y, Ma X G, Huang R F, *et al.* Preparation and adsorption characteristics of Arsenic (III) ion-imprinted polymer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(9): 3010-3017.
- [26] 秦晓鹏, 刘菲, 王广才, 等. 抗生素在土壤/沉积物中吸附行为的研究进展[J]. *水文地质工程地质*, 2015, **42**(3): 142-148.
Qin X P, Liu F, Wang G C, *et al.* Adsorption of antibiotics in soils/sediments: a review [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2015, **42**(3): 142-148.
- [27] 王锐, 牛鹏举, 许海娟, 等. 锰掺杂对针铁矿的结构、表面性质及吸附砷的影响[J/OL]. *土壤学报*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.0948.002.html>, 2018-12-03.
Wang R, Niu P J, Xu H J, *et al.* Effects of Mn-doping on structure, surface properties and selenium adsorption of goethite [J/OL]. *Acta Pedologica Sinica*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20181203.0948.002.html>, 2018-12-03.
- [28] 杨智, 谢先军, 皮坤福. 砷酸盐在针铁矿上的界面作用过程及磷酸盐竞争吸附影响的试验和模拟研究[J]. *安全与环境工程*, 2017, **24**(6): 62-69.
Yang Z, Xie X J, Pi K F. Interfacial interactions between arsenate and goethite under the influence of competitive adsorption of phosphate [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, **24**(6): 62-69.
- [29] 常方方. 包覆型除砷吸附剂制备及其净水性能研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2009.
- [30] 曾辉平, 尹灿, 李冬, 等. 基于铁锰泥的除砷吸附剂性能比较及吸附机理[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(9): 3373-3379.
Zeng H P, Yin C, Li D, *et al.* Performance comparison and adsorption mechanism of arsenic removal adsorbents made of backwashing sludge from biofilter for iron and manganese removal [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(9): 3373-3379.

环 境 科 学

CONTENTS

Spatiotemporal Variations of PM _{2.5} Pollution Evolution in China in Recent 20 Years	SHI Yan, LIU Rui-mei, LUO Yi, <i>et al.</i> (1)
Characteristics of Aerosol Particulate Concentrations and Their Climate Background in Shanghai During 2007-2016	ZHENG Qing-feng, SHI Jun, TAN Jian-guo, <i>et al.</i> (14)
Characteristics and Sources of Elements in PM _{2.5} During Summer for Three Typical Cities in Pingdingshan-Suizhou-Wuhan, Central China	LIU Wei-jie, SHI Ming-ming, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (23)
PM _{2.5} Pollution Characteristics During Winter and Summer in the Hohhot-Baotou-Ordos Region, China	LI Yi-ming, LIU Jia-yuan, SHI Guo-liang, <i>et al.</i> (31)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Heavy Pollution in Shijiazhuang City Around New Year's Day 2019	ZHOU Jing-bo, DUAN Jing-chun, WANG Jian-guo, <i>et al.</i> (39)
Modeling Studies of Source Contributions to PM _{2.5} in Chengdu, China	XU Yan-ling, YI Ai-hua, XUE Wen-bo (50)
Chemical Characteristics of Arsenic in PM _{2.5} in Beijing	SHI Shao-xuan, YANG Yan-rong, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (57)
Pollution Characteristics and Potential Source Contributions of Gaseous Elemental Mercury (GEM) During Summer and Autumn in Ningbo City	YI Hui, LIN Jia-mei, CAI Qiu-liang, <i>et al.</i> (65)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} of Anyang City	SUN You-chang, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (75)
Analysis of Stable Carbon Isotope Characteristics of PM _{2.5} in Summer and Winter Season in Xinxiang City	YAN Guang-xuan, SONG Xin, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i> (82)
Construction and Evaluation on Size Resolved Source Apportionment Methods Based on Particle Size Distribution of Chemical Species	LIANG Yong-li, TIAN Ying-ze, LIU Tong, <i>et al.</i> (90)
Fine Particulate Emission Characteristics of an Ultra-Low Emission Coal-Fired Power Plant	WANG Run-fang, MA Da-wei, JIANG Shao-yi, <i>et al.</i> (98)
Driving Factors of the Significant Increase in Surface Ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, During 2013-2018	YU Yi-jun, MENG Xiao-yan, WANG Zhen, <i>et al.</i> (106)
Characteristic of Surface Ozone and Meteorological Parameters Analysis in Anyang City	YANG Jian, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (115)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds from Vehicles in the Yangtze River Delta in 2017 and the Impact on the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols	WANG Qian, HUANG Ling, WANG Yang-jun, <i>et al.</i> (125)
Exhaust Smoke of Non-Road Vehicles in Typical Cities of Eastern China	LU Jun, HU Qing-yao, YANG Qiang, <i>et al.</i> (133)
Emission Status and Standards of Volatile Organic Compounds from Chinese and Foreign Bulk Petroleum Terminals	HU Wei, REN Bi-qi, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (139)
Secondary Organic Aerosol Mass Yield and Characteristics from 4-ethylguaiaacol Aqueous ·OH Oxidation: Effects of Initial Concentration	ZHUANG Yu, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (146)
Stable Isotope Characteristics and Vapor Source of Precipitation in the South and North Slopes of Wushaoling Mountain	XU Xiu-ting, JIA Wen-xiong, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (155)
Characteristics and Influencing Factors of Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Groundwater in the Permafrost Region of the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, DING Yong-jian, <i>et al.</i> (166)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics of the Lake Balkhash Catchment, Kazakhstan	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, JILILI Abuduwalli, <i>et al.</i> (173)
Effect of a Comprehensive Improvement Project on Water Quality in Urban Lakes: A Case Study of Water Quality Variation in Lihu Lake Over the Past 30 Years	TIAN Wei, YANG Zhou-sheng, SHAO Ke-qiang, <i>et al.</i> (183)
Detection Method, Distribution, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Yellow Sea and the East China Sea	CHEN Xian, ZHANG Cai-jie, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (194)
Occurrence and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Source Water of the Nanjing Section of the Yangtze River	LI Dong, ZHANG Sheng-hu, ZHANG Qin, <i>et al.</i> (205)
Spatial Distribution, Spectral Characteristics, and Sources Analysis of Dissolved Organic Matter from Baiyangdian Lake in Xiong'an New District During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (213)
Spatial Characteristics, Risk Assessment, and Source Analysis of Elements in Surface Sediments from the Baiyangdian Lake	WANG Jing-zhong, LIU Zhou, WEI Hao, <i>et al.</i> (224)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in Surface Sediments of the Songhua River	WANG Huan, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (232)
Occurrence Relationship Between Microplastics and Heavy Metals Pollutants in the Estuarine Sediments of Poyang Lake and the Yangtze River	LI Wen-hua, JIAN Min-fei, LIU Shu-li, <i>et al.</i> (242)
Effect of Ozonation on Microorganism in the Biological Activated Carbon and Disinfection By-Products in the Effluent	LIU Bao-ming, WANG Xi-xi, ZHANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (253)
Refined Assessment of Exposure and Health Risks of Heavy Metals in Water for the Children in Xigu District, Lanzhou	CHEN Yue-fang, SUN Shan-wei, DUAN Xiao-li, <i>et al.</i> (262)
Adsorption of Phosphate on Mg/Fe Layered Double Hydroxides (Mg/Fe-LDH) and Use of Mg/Fe-LDH as an Amendment for Controlling Phosphorus Release from Sediments	WU Jun-lin, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (273)
Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, PENG San-xi, <i>et al.</i> (284)
Substructure Characteristics of Combined Acid-Base Modified Sepiolite and Its Adsorption for Cd(II)	XIE Sha, XU Ying-ming, YAN Cui-xia, <i>et al.</i> (293)
Characteristics of Nitrogen Metabolism by Denitrifying Bacterial Agents in Low Dissolved Oxygen Black Odor Water	ZHAO Zhi-rui, LIU Shuo, LI Duo, <i>et al.</i> (304)
Metagenomic Analysis of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes in a Pharmaceutical and Chemical Wastewater Treatment Plant	CHEN Hong-ling, ZHANG Xing-tao, WANG Qing, <i>et al.</i> (313)
Measurements of Bacterial Community and Biodiversity from Activated Sludge for a Wastewater Treatment Containing Starch	ZHAO Ting-ting, QIAO Kai, WANG Lei, <i>et al.</i> (321)
Process Control and Operation Optimization of PN-SAD Coupling Process Based on SBR-ABR	CHEN Chong-jun, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (330)
Effects of Intermittent Starvation on the Operation of the SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i> (337)
Nitrogen Removal from Mature Landfill Leachate via Denitrification-Partial Nitrification-ANAMMOX Based on a Zeolite Biological Aerated Filter	CHEN Xiao-zhen, WANG Xiao-jun, Karasuta Chayangkun, <i>et al.</i> (345)
Rapid Achievement of Nitrifying Micro-granular Sludge and Its Nitrification Function	LIU Wen-ru, SONG Jia-jun, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (353)
Effect of On/Off Aeration Time Ratio Under High Frequency On/Off Aeration on Performance of Nitrosated Granular Sludge	ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (360)
Occurrence, Distribution, Source, and Health Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Surface Soil from the Shen-Fu Region, Northeast China	XIANG Xin-xin, LU Yin-tao, RUAN Qi-yang, <i>et al.</i> (368)
Vertical Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heterogeneous Unsaturated Zone Under a Coking Plant	MENG Xiang-shuai, WU Meng-meng, CHEN Hong-han, <i>et al.</i> (377)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Mobile Genetic Elements in Beijing Vegetable Base Soils	ZHANG Ru-feng, SONG Yuan, GAO Hao-ze, <i>et al.</i> (385)
Stoichiometric Characteristics of Purple Sloping Cropland Under Long-term Fertilization and Cultivation	DU Ying-ni, LI Tian-yang, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (394)
Ecological Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Subtropical Paddy Soils	SONG Jia-ling, SHENG Hao, ZHOU Ping, <i>et al.</i> (403)
Denitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation in Soil Nitrogen Migration Process in a Farmland of Wanshandang Lake	CHEN Zhi-hao, QIN Yun-bin, DING Bang-jing, <i>et al.</i> (412)
Effects of Straw Biochar on Soil Microbial Metabolism and Bacterial Community Composition in Drip-irrigated Cotton Field	WANG Jing, MA Li-juan, LONG Ze-hua, <i>et al.</i> (420)
Source Appointment of Heavy Metals in Agricultural Soils of the Julong River Basin Based on Positive Matrix Factorization	HUANG Hua-bin, LIN Cheng-ni, HU Gong-qi, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution of Soil Arsenic and Arsenic Enrichment in Crops in the Oasis Region of the Southeastern Tarim Basin	CHEN Yun-fei, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i> (438)
Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-Crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China	MA Hong-hong, PENG Min, LIU Fei, <i>et al.</i> (449)
Effects of Different Amendments on Fractions and Uptake by Winter Wheat in Slightly Alkaline Soil Contaminated by Cadmium and Nickel	ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, <i>et al.</i> (460)
Effect of Different Passivating Agents on the Stabilization of Heavy Metals in Chicken Manure Compost and Its Maturity Evaluating Indexes	LUAN Run-yu, GAO Shan, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (469)
Response of Soil Respiration and Its Components to Nitrogen and Phosphorus Addition in Farming-Withdrawn Grassland in the Semiarid Loess Hilly-Gully Region	ZHOU Jun-jie, CHEN Zhi-fei, YANG Quan, <i>et al.</i> (479)
Subsequent Effects of Slag and Biochar Application on Greenhouse Gas Emissions from Paddy Fields in the Fuzhou Plain	LAN Xing-fu, WANG Xiao-tong, ZHOU Ya-xin, <i>et al.</i> (489)