

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.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)
华北地区大气细颗粒物 (PM _{2.5}) 年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应	杨伟, 姜晓丽 (2995)
郑州市民运会期间大气 PM _{2.5} 改善效果评估	王申博, 姜亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)
成都夏冬季 PM _{2.5} 中水溶性无机离子污染特征	冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)
川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析	雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)
四川省典型行业挥发性有机物源成分谱	徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)
成都市工业挥发性有机物排源成分谱	周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)
郑州市典型工业企业 VOCs 排放特征及风险评估	齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)
阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响	牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)
典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)
华北地区典型重工业城市夏季近地面 O ₃ 污染特征及敏感性	欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)
稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性	顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运霞 (3095)
苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析	卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)
轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征	谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日超, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)
非超低与超低排放煤电机组启动过程 NO _x 排放特征对比分析	李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)
邢台市区道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别	宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)
叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响	魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)
关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源	赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)
岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析	田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)
木沥河流域氮素污染及其污染源解析	齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)
辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析	齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)
鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应	王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾琰杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)
象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析	王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)
乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献	张慧, 王世亮, 余杨 (3204)
连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征	李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)
茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险	吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)
金盆水库沉积物铁锰释放规律	路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)
城市湖泊沉积物微塑料污染特征	王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)
西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析	刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)
海水中的红毒素与营养盐对微藻的复合影响	王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)
梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律	温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)
宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析	徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)
分层型水库藻类垂直演替的水质与细菌种群调控	闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾克宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)
长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响	毕薇薇, 叶胜, 于建全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)
供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型	刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)
碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制	崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)
弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁 (GO-nFe ⁰ /WMF) 对水中Cr(VI) 的去除特性及机制	计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)
一硫代砷在针铁矿上的吸附及影响因素	廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)
生物滤池快速启动 ANAMMOX 运行策略及菌群特征	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)
低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响	张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)
羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响	邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)
低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性	高春娣, 张娜, 韩微, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)
我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化	董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)
城镇河流 CO ₂ 及 CH ₄ 排放与市政排水管网污水输入的关联影响	李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)
控释尿素对黄河故道沙性潮土 N ₂ O 排放的影响	姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)
我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放	张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)
不同母质发育土壤 Cd 环境行为对水分管理模式的响应差异	黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)
锰基改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤团聚体结构以及 Cd 含量特征的影响	孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)
钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响	曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)
叶面喷施 2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响	杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)
《环境科学》征订启事 (3011) 《环境科学》征稿简则 (3084) 信息 (3174, 3185, 3391)	

一硫代砷在针铁矿上的吸附及影响因素

廖丹雪^{1,2}, 单慧媚^{1,2*}, 张进贤^{1,2}, 彭三曦³, 黄健^{1,2}, 陈辉^{1,2}, 赵超然^{1,2}, 曾春芽^{1,2}

(1. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004; 3. 桂林理工大学地球科学学院, 桂林 541004)

摘要:以一硫代砷酸盐(monothioarsenate, MTA)为研究对象,查明其在针铁矿上的吸附特征,分析砷酸盐、亚砷酸盐、胡敏酸(humic acid, HA)、硝酸盐和磷酸盐对针铁矿吸附MTA的影响并识别作用机制。结果发现:①当溶液中仅有一种砷形态时,MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上的吸附平衡时间分别为8、2和4 h,吸附过程均符合假二级动力学模型,平衡吸附量(q_e)分别为2 129.851、3 291.838和1 788.767 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;当溶液中两种砷形态(砷酸盐与MTA,或亚砷酸盐与MTA)共存时,MTA在针铁矿上的吸附过程仍符合假二级动力学模型,但 q_e 显著减少,分别为1 236.941 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和1 532.287 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,主要原因是砷酸盐和亚砷酸盐均能与MTA竞争吸附位点。②MTA在针铁矿上的 q_e 随着HA浓度(10~50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的增加而逐渐降低,因为HA大量的官能团抢占了针铁矿表面吸附点位,从而抑制了MTA的吸附;③当溶液中添加磷酸盐时,MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上的 q_e 显著降低,分别为492.802、815.782和303.714 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这是因为P与As存在竞争性吸附;当添加硝酸盐时,溶液中电子受体数量和Eh增加从而使得3种砷形态的 q_e 均增大,分别为2 211.030、3 444.023和1 835.537 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

关键词:一硫代砷(MTA); 针铁矿; 胡敏酸(HA); 吸附作用; 影响因素

中图分类号:X131.2; X523 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2020)07-3337-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202001132

Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite

LIAO Dan-xue^{1,2}, SHAN Hui-mei^{1,2*}, ZHANG Jin-xian^{1,2}, PENG San-xi³, HUANG Jian^{1,2}, CHEN Hui^{1,2}, ZHAO Chao-ran^{1,2}, ZENG Chun-ya^{1,2}

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Security in Karst Areas, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The adsorption kinetic of monothioarsenate (MTA) on goethite was characterized in this study, and batch experiments were then designed to further explore the effects of arsenate, arsenite, humic acid (HA), nitrate, and phosphate on the adsorption of MTA on goethite, and to identify the adsorption mechanism. The results showed that: ① When a single arsenic species was present in a solution, the adsorption equilibrium times of MTA, arsenate, and arsenite on goethite were 8, 2, and 4 h, respectively. The adsorption experimental data of these three arsenic species were well fitted to a pseudo-second-order kinetic model. The equilibrium adsorption capacities (q_e) of MTA, arsenate, and arsenite on goethite were 2 129.851, 3 291.838, and 1 788.767 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. When MTA coexisted with arsenate or arsenite in a solution, MTA adsorption on goethite continued to be well fitted to a pseudo-second-order kinetic model. The value of q_e for MTA was significantly reduced to 1 236.941 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ when MTA coexisted with arsenate, and to 1 532.287 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ when MTA coexisted with arsenite, due to the fact that arsenate and arsenite competed for adsorption sites with MTA. ② With an increase in HA concentration (10-50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), the q_e of MTA decreased gradually, due to the fact that a large number of functional groups in HA preempted the surface adsorption sites of goethite with MTA. ③ When phosphate was added into the MTA solution, the q_e values of MTA, arsenate, and arsenite on goethite were reduced greatly, to 492.802, 815.782, and 303.714 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, which was caused by the competitive adsorption of P and As. When nitrate was added into the MTA solution, the number of electron receptors and Eh of the solution increased, leading to the q_e values of MTA, arsenate, and arsenite on goethite increasing to 2 211.030, 3 444.023, and 1 835.537 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively.

Key words: monothioarsenate (MTA); goethite; humic acid (HA); adsorption; influencing factors

砷是一种类金属物质,广泛存在于自然界中,主要来源于矿物、农药等,通过地下水、土壤和大气等介质进行迁移^[1]。由于地质构造运动、岩石风化作用以及人类活动,使得一些地区含水层出现砷含量超标的情况,目前地下水砷污染已成为环境热点问题之一。我国干旱内陆盆地、湿润河流三角洲和山阴地区地下水中砷的质量浓度均较高,部分地区如河

套盆地、呼和浩特盆地等地下水中均发现高质量浓

收稿日期:2020-01-14; 修订日期:2020-02-16

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); 广西科技基地和人才专项(2018AD19142); 桂林理工大学科研启动项目(GLUTQD2016047)

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

度的砷和硫化物^[2~4].

砷在地下水中主要以砷酸盐和亚砷酸盐的形态存在^[5],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^[6].根据硫取代砷酸盐中氧的个数,硫代砷酸盐可分为一至四硫代砷酸盐.我国云南腾冲地热系统温泉中硫代砷酸盐为主要砷形态^[7,8].Suess等^[9]的研究发现富铁的地下水中也存在硫代砷酸盐这一重要的砷形态.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中以亚砷酸盐为主,硫代砷酸盐次之,硫代砷酸盐又以一硫代砷酸盐(monothioarsenate,MTA)为主.

砷在地下水中的分布和迁移主要受到吸附作用的影响.其中,含铁矿物对As具有强吸附性,从而固定As并降低其生物有效性与毒性^[11,12].目前,利用铁氧化物吸附和去除地水中的砷已经被广泛应用于污染场地的修复^[13].与此同时,水环境中化学成分的差异导致吸附作用存在变化,这些变化使得砷在地下水环境中的行为更加复杂.研究显示,溶解性有机质(DOM)会使As和Fe的循环变得复杂^[14],可显著影响金属氧化物表面对砷的吸附,形成As-DOM二合络合物或借助金属桥形成As-X-DOM三合络合物,Fe是目前发现的在As-DOM络合中最有效的金属桥^[14~19].其中,胡敏酸(humic acid,HA)作为一种重要的DOM,因表面具有丰富的活性官能团,易与营养元素和污染物相互作用形成稳定的络合物,受到广泛关注^[20~23].Du等^[24]的研究表明,部分吸附在水铁矿表面的As(V)被后添加的HA取代,重新回到溶液中.此外,人类活动造成的地下水氮磷污染,使得高砷地下水地区出现砷氮和砷磷复合污染现象.硝酸盐污染,在世界许多地区已成为一个严重的环境问题^[25],受污染亚硝酸盐的饮用水会使人体内癌变、婴儿出现“蓝婴综合症”^[26].世界许多地区如智利^[27]和希腊^[28]的地下水也有砷和硝酸盐共存的报道,Shakya等^[29]开展批实验和柱实验,通过添加不同浓度(50~150 mg·L⁻¹)的硝酸盐,探究铁对As的去除影响.还有研究证明了土壤沉积物中的硝酸盐降低了砷的迁移性^[30].李梦莹等^[31]研究阳宗海沉积物中砷浓度,发现周边多项人类活动产生含磷污水排入湖泊,造成水体的砷磷复合污染.Zhao等^[32]利用 α -FeOOH吸附砷,且砷、磷先后加入顺序不同, α -FeOOH对二者的吸附量不同.周娟娟等^[33]通过吸附和浸提实验,表明随着磷浓度的增加,砷的吸附量呈下降趋势.Jain等^[34]的研究发现,P的存在导致AsO₄³⁻和AsO₂⁻在针铁矿上的吸附量降低.Planer-Friedrich

等^[35]的研究发现磷酸盐存在的情况下,Fe(II)对MTA的吸附量减少3倍左右.过去,学者们对砷酸盐和亚砷酸盐的吸附作用研究较多,对于硫代砷的吸附行为及其影响机制的认识比较有限.尤其是砷酸盐和亚砷酸盐与硫代砷在地下水环境中行为的相互影响,以及有机质和无机盐等因素对硫代砷在铁氧化物上吸附过程的影响机制.因此,本文选取MTA作为研究对象,探究砷酸盐、亚砷酸盐、有机质(HA)和无机盐(硝酸盐和磷酸盐)对MTA在针铁矿上吸附过程的影响并分析其作用机制,进一步完善地下水中砷行为的认识,以期为提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 实验试剂及样品

本实验所使用的MTA,因国内外尚无商业化的标准物质,所以需自行制备,具体流程参考Suess^[9]和廖丹雪等^[36]提出的方法.其它试剂包括砷酸盐(Na₂HAsO₄·7H₂O,AR)、亚砷酸盐(NaAsO₂,AR)、磷酸盐(无水NaH₂PO₄,AR,麦克林试剂)和硝酸盐(NaNO₃,AR,西陇科学),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,浓度分别为(1.011 ± 0.016) μmol·g⁻¹和(0.233 ± 0.005) μmol·g⁻¹.

胡敏酸(HA)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,氯化钾(KCl,AR,西陇科学).称取1.00 g HA置于1 L烧杯中,加200 mL 0.01 mol·L⁻¹ KCl溶液,超声15 min,再加0.01 mol·L⁻¹ KCl将体积调至800 mL.用0.01 mol·L⁻¹ KOH和HCl调节溶液pH=9,使HA充分溶解,接着用0.01 mol·L⁻¹ HCl调节溶液pH=7(缓慢滴加,防止HA沉淀).最后,用0.01 mol·L⁻¹ KCl定容至1 L得到1 g·L⁻¹的HA溶液,稀释为20、50和100 mg·L⁻¹,备用.

针铁矿为购买的原矿石,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,然后添加MTA从而获得一定浓度的MTA地下水溶液,现配现用.

1.2 实验设计

1.2.1 吸附实验

称取0.50 g针铁矿置于一系列50 mL的离心管中,分别加入50 mL质量浓度为47 mg·L⁻¹的MTA地下水溶液、砷酸盐地下水溶液和亚砷酸盐地下水溶液作为单一砷形态吸附处理.

称取0.50 g针铁矿置于一系列50 mL的离心管中,分别加入50 mL质量浓度为都为47 mg·L⁻¹

的砷酸盐与 MTA 混合地下水溶液、亚砷酸盐与 MTA 混合地下水溶液,分别作为 MTA 和砷酸盐、MTA 和亚砷酸盐共存吸附处理。

所有实验设计两组平行,溶液初始 pH 调为 7,反应在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 水浴振荡中进行,控制实验温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。在反应 1、2、4、8、12 和 24 h 取样,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后置于 4°C 冰箱保存,待测。

1.2.2 胡敏酸对 MTA 吸附在针铁矿上的影响

称取 0.50 g 针铁矿置于一系列 50 mL 的离心管中,所有离心管中加入 25 mL $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MTA 地下水溶液,再分别加入 25 mL 质量浓度分别为 20、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 储备液,作为 MTA:HA = 1:0.2 处理组、MTA:HA = 1:0.5 处理组和 MTA:HA = 1:1 处理组。

所有实验设计两组平行,溶液初始 pH 调为 7,反应在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 水浴振荡中进行,控制实验温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。在反应 1、2、4、8、12 和 24 h 取样,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后置于 4°C 冰箱保存,待测。

1.2.3 硝酸盐和磷酸盐对 MTA 吸附在针铁矿上的影响

称取 0.50 g 针铁矿置于一系列 50 mL 的离心管中,分别加入 50 mL MTA、砷酸盐、亚砷酸盐与磷酸盐混合的地下水溶液(砷和磷酸盐的质量浓度分别为 $47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),作为 3 种砷形态与磷酸盐竞争吸附处理。同样地,所有实验条件和质量浓度条件不变,把磷酸盐换成硝酸盐,作为 3 种砷形态与硝酸盐竞争吸附处理。

所有实验设计两组平行,溶液初始 pH 调为 7,反应在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 水浴振荡中进行,控制实验温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。在反应 1、2、4、8、12 和 24 h 取样,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后置于 4°C 冰箱保存,待测。

1.2.4 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),色谱柱选择阴离子交换柱 PRP-X100 分离提取砷酸盐、亚砷酸盐和 MTA。溶液 pH 采用便携式多参数数字化分析仪(Hach-HQ30d)进行检测,样品成分分析用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert3 Powder, 荷兰)检测,吸附前后介质的形貌用扫描电镜测试(ZEISS, GEMini300),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。

1.2.5 吸附模型

参考文献[37,38],利用假一级吸附动力学和假二级吸附动力学模型拟合 MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上的吸附动力学数据。假二级动力学模型更适合于描述整个吸附过程,而假一级吸附动力

学模型适合描述吸附的初始阶段^[39]。模型公式(1)和公式(2)如下:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2)$$

式中, $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为平衡吸附量; $q_t (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ 为在时间 $t (\text{h})$ 时的吸附量; $k_1 (\text{h}^{-1})$ 和 $k_2 [\text{kg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}]$ 分别为假一级动力学模型和假二级动力学模型的速率常数。

2 结果与讨论

2.1 3 种砷形态在针铁矿上的吸附特征及相互影响

MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上的吸附量(q_t)随着时间的变化曲线如图 1 所示,吸附平衡时间分别为 8、2 和 4 h。利用假一级吸附动力学和假二级吸附动力学模型进行拟合,拟合参数如表 1 所示,相关系数 R^2 在 0.985 8 ~ 0.999 8 之间,吸附速率常数大小为:砷酸盐 > 亚砷酸盐 > MTA。从拟合结果来看,针铁矿对 3 种砷形态的吸附动力学更符合假二级模型。这表明针铁矿对 MTA、砷酸盐和亚砷酸盐存在多种吸附过程,包括液膜扩散、内部扩散和物理化学吸附^[40]。

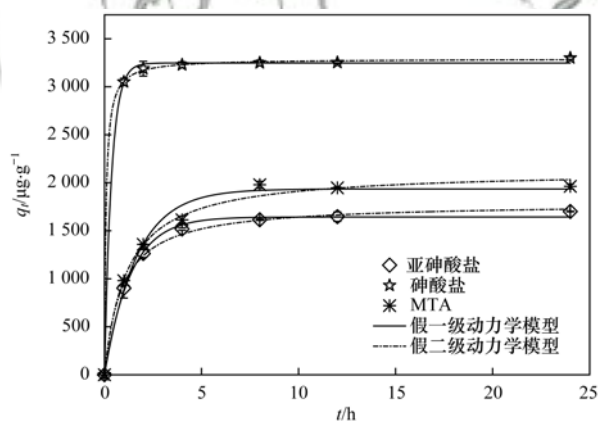


图 1 MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上吸附的动力学拟合曲线

Fig. 1 Kinetic fitting curve of adsorption of arsenate, arsenite, and MTA on goethite

利用假二级模型拟合得到 MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上的平衡吸附量(q_e)分别为 2129.851 、 3291.838 和 $1788.767 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,分析认为导致这种差异的主要原因在于:①由于 MTA ($\text{p}K_a^1 = 3.3$, $\text{p}K_a^2 = 7.2$, $\text{p}K_a^3 = 11.0$) 与砷酸盐 ($\text{p}K_a^1 = 2.3$, $\text{p}K_a^2 = 6.8$, $\text{p}K_a^3 = 11.6$) 的解离常数相似,且 SH 基团体积大于 OH 基团,从而阻碍了表面络合物的形成^[41,42],所以 MTA 在针铁矿上的 q_e 小于砷酸盐;②亚砷酸盐与针铁矿之间发生吸附反应的同时也

发生氧化还原反应,使其在针铁矿上的 q_e 小于 MTA. 如图 2 所示,针铁矿 XRD 谱图发现多处明显的特征峰,主相为 $\text{FeO}(\text{OH})$,同时也出现了尖锐却矮小的其他特征峰,主要为 $\text{Fe}(\text{II})$. 所以,即使亚砷酸盐的吸附速率常数大于 MTA,由于天然针铁矿成分复杂,含有二价铁和三价铁的混合体系,在这一体系中频繁地发生着电子的转移,这就使得亚砷酸盐可以与铁矿之间发生氧化还原反应和吸附反应.

砷酸盐和亚砷酸盐对针铁矿吸附 MTA 的影响如图 3 所示,当溶液中 2 种砷形态(MTA 与砷酸盐或亚砷酸盐)共存时,MTA 在针铁矿上的吸附过程仍符合假二级动力学模型,且 q_e 显著减少,分别为 $1\,236.941\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1\,532.287\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 不同组分

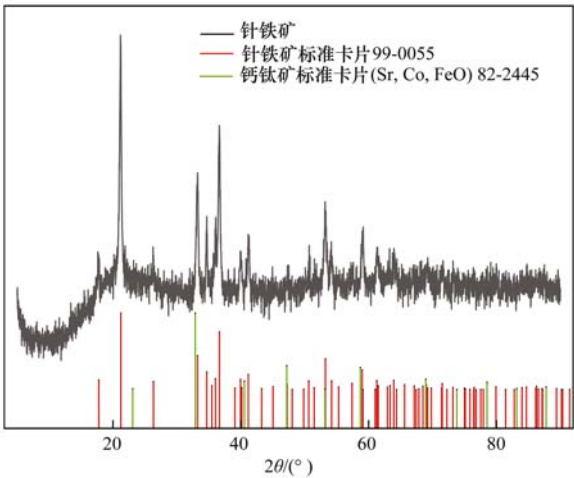


图 2 针铁矿的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD pattern of goethite

表 1 假一级和假二级吸附动力学拟合参数

Table 1 Kinetic parameters for As adsorption on goethite

项目	假一级动力学模型			项目	假二级动力学模型		
	亚砷酸盐	砷酸盐	MTA		亚砷酸盐	砷酸盐	MTA
$q_{e1}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 643.736	3 247.754	1 935.556	$q_{e2}/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 788.767	3 291.838	2 129.851
k_1/h^{-1}	0.750 7	2.773 6	0.609 7	$k_2/\text{kg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	0.000 6	0.004 0	0.000 4
R^2	0.996 2	0.999 2	0.985 8	R^2	0.996 5	0.999 8	0.992 2

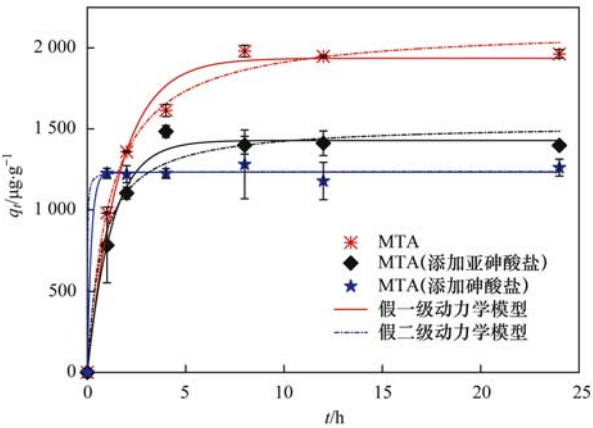


图 3 砷酸盐和亚砷酸盐对针铁矿吸附 MTA 的影响
Fig. 3 Effect of arsenate and arsenite on adsorption of MTA by goethite

体系中 MTA 在铁矿上的 q_e 排序为: $\text{MTA} > \text{MTA} + \text{亚砷酸盐} > \text{MTA} + \text{砷酸盐}$. 表明砷酸盐和亚酸盐与 MTA 共同竞争针铁矿的吸附位点,相较亚砷酸盐来看,砷酸盐的存在对 MTA 吸附在针铁矿上的影响更大. 分析认为,在单一砷形态的溶液体系中,砷酸盐在针铁矿上的 q_e 远大于其余 2 种砷形态,又由于 MTA 与砷酸盐的解离常数相似^[41],所以当溶液中存在砷酸盐时,针铁矿对 MTA 的 q_e 减少得更多. 同样地,如图 4 所示,溶液中的 MTA 也会使砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上 q_e 减少. 其中,砷酸盐在针铁矿上的 q_e 减少得更明显.

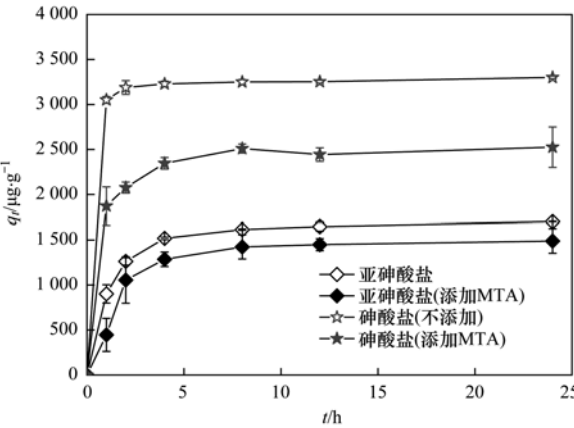


图 4 MTA 对针铁矿吸附砷酸盐和亚砷酸盐的影响
Fig. 4 Effect of MTA on the adsorption of arsenate and arsenite by goethite

2.2 胡敏酸对 MTA 吸附在针铁矿上的影响

如图 5 所示,在相同条件下,添加 HA 导致 MTA 在针铁矿上的 q_e 明显减少,且高质量浓度的 HA 对针铁矿吸附 MTA 的抑制作用强于低浓度组,说明 HA 的存在明显抑制了 MTA 在针铁矿上的吸附.

由于有机质拥有很多带负电荷功能团例如羧酸、酯、酚、醛、酮、氨基、亚硝基、巯基和羟基等,因此易与金属阳离子或金属氧化物形成络合物,降低了铁氧化物对 As 的吸附效果^[43],从而增加 As 的迁移率^[44]. DOM 与 As 的络合形式主要有二合 As-DOM 络合物和三合 As-Fe-DOM 络合物^[45]. HA 在 pH 为 3~11 带负电^[24],当其 As 共存时会争夺可用的

吸附位点,因而对 As 的去除产生抑制作用^[16]. 根据图 6 吸附前后上清液的 $\rho(\text{TOC})$ 的大小可知,体系中 $\rho(\text{HA})$ 明显降低了,表明 HA 与同样带负电的 MTA 共同竞争针铁矿表面的吸附位点从而导致针铁矿吸附 MTA 的量有所下降. 当表面带正电荷的针铁矿靠近带负电荷的 HA 时,其表面双电层在一定程度上重叠形成二元复合物^[46],针铁矿表面的 Fe 与 HA 中羧酸官能团的配位络合是二者化学作用机制^[46~48]. 针铁矿吸附 MTA 前和添加 HA 吸附后的形貌特征如图 7 所示,吸附前介质表面结构比较疏松有序,反应后表面颗粒变得松散. 此外,添加腐殖酸还会使针铁矿降低等电点,因为针铁矿表面被腐殖酸包围,而腐殖酸表面上的羧基,氨基等官能团发生部分电离,降低了等电点^[49,50]. 综上结果及表征分析,认为 HA 与 MTA 竞争吸附在针铁矿表面,且会有部分 HA 抢先占据吸附位点或包裹于矿石表面,从而抑制 MTA 的吸附.

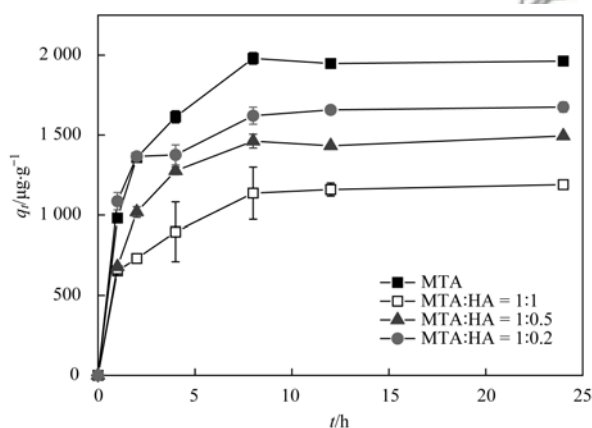


图 5 HA 对针铁矿吸附 MTA 的影响

Fig. 5 Effect of HA on the adsorption by goethite of MTA

2.3 硝酸盐和磷酸盐对 MTA 吸附在针铁矿上的影响

添加磷酸盐或硝酸盐,MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上的吸附量(q_t)随时间的变化曲线如图 8 所示,利用假一级和假二级动力学模型拟合,发现在所有体系中,3 种砷形态在针铁矿上的吸附过程仍

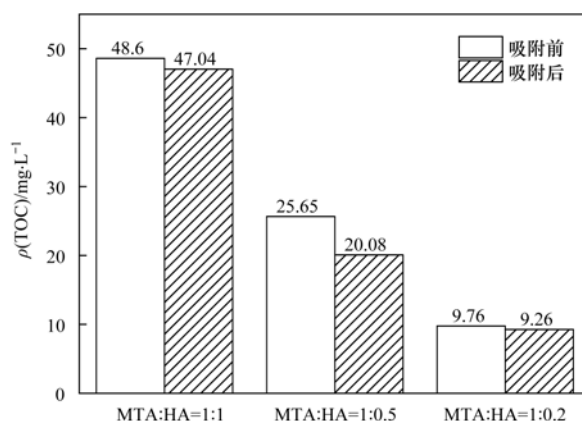


图 6 不同质量浓度 HA 吸附平衡后上清液 $\rho(\text{TOC})$

Fig. 6 Equilibrium concentrations of TOC at different mass concentrations of HA

符合假二级动力学模型,且 q_e 有明显变化. 向溶液中添加磷酸盐时,MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上的 q_e 显著降低,假二级动力学模型拟合得出 q_e 分别为 492.802、815.782 和 303.714 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 添加硝酸盐使 3 种砷形态在针铁矿上的 q_e 略微增加,假二级动力学模型拟合得出 q_e 分别为 2211.030、3444.023 和 1835.537 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 与之前研究相似,地下水中存在磷酸盐时,要去除 MTA,需要投放大量的吸附介质^[35].

由于 As 和 P 有相似的化学性质和解离常数,二者均可吸附在矿物表面,因此当二者同时存在于溶液中时,可在金属氧化物表面发生竞争吸附^[2]. 再者,磷酸盐在水中可形成去质子化的含氧阴离子,其吸附行为与砷相似,通过占据吸附位点来抑制砷的吸附^[34]. 此外,磷酸根离子依据其更强的置换能力将砷酸根离子从双电层的扩散层中和水合氧化物型表面(内层)部分置换出来^[51],从而抑制对 As 的吸附作用. 同样地,由于 As 的置换能力相对较弱,难于置换出吸附在针铁矿表面的磷酸根,使得地下水环境中 P 的浓度减少. 综上,磷酸盐对 MTA 吸附于铁矿物表面的影响与砷酸盐和亚砷酸盐相似,皆存在

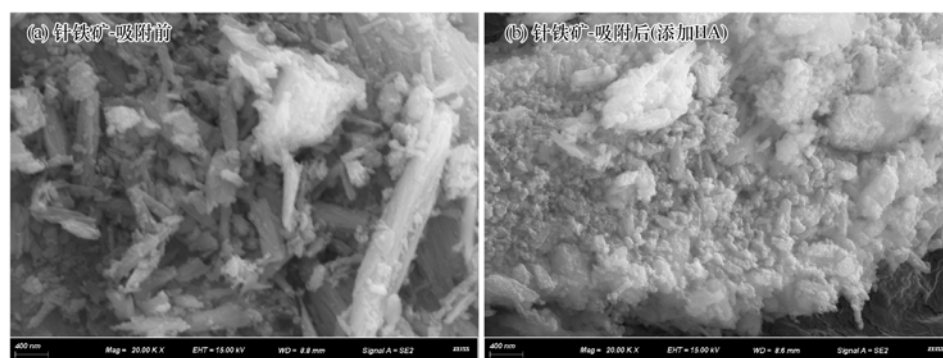


图 7 针铁矿吸附前后的电镜图

Fig. 7 Electron microscopy of goethite (HA) before and after adsorption

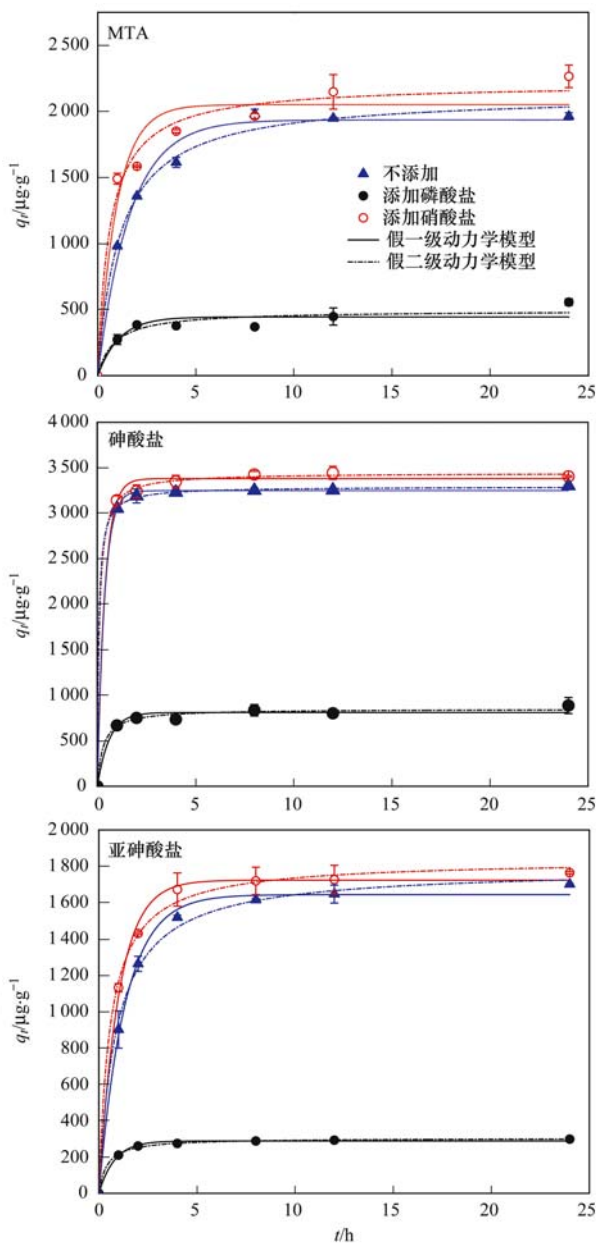


图8 磷酸盐或硝酸盐对针铁矿吸附砷的影响

Fig. 8 Effect of phosphate/nitrate on the adsorption of arsenic by goethite

极大的竞争性. 针铁矿在优先吸附磷酸盐后, 由于吸附位点减少, 所以难以继续吸附 MTA. 当 P 和 As 同时存在时, As 的活性增强从而使得其迁移性增强; 而 P 的活性减弱, 不利于其在土壤或水中迁移.

已有研究表明, 三价铁氧化物的还原溶解过程中受到硝酸盐的抑制, 因为硝酸盐可取代部分 Fe(III) 作为电子受体^[45,52,53]. 这意味在 MTA、砷酸盐和亚砷酸盐的单一砷形态吸附实验中, 硝酸盐的添加增加了溶液中的电子受体, 抑制了铁氧化物的还原溶解, 所以针铁矿可以保留更多的吸附点位, 从而使得 3 种砷形态的吸附量均增大. Wang 等^[54] 的研究表明, 土壤中同时含有 Fe(II) 和硝酸盐, 显著减少了 As(V) 的生物利用度, 而被固定在土壤中.

此外, 溶液低 Eh 会促进砷的迁移率^[45]. 未添加或已添加硝酸盐溶液中 Eh 变化情况如图 9 所示, 添加硝酸盐使溶液 Eh 增加, 从而促进亚砷酸盐、砷酸盐和 MTA 在针铁矿上的吸附.

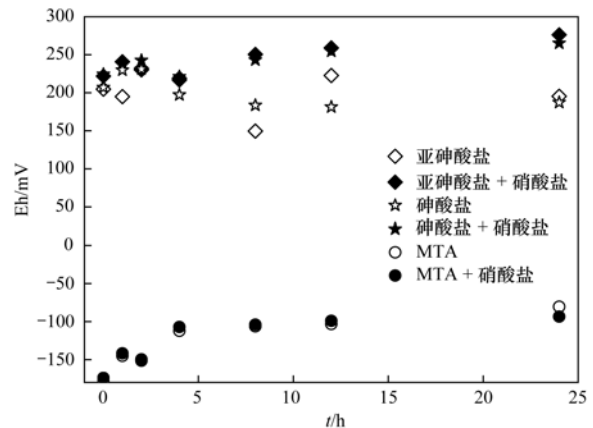


图9 未添加或已添加硝酸盐溶液中 Eh 变化情况

Fig. 9 Changes of Eh in solution with and without nitrate addition

3 结论

(1) 当溶液中仅有 1 种砷形态时, MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在针铁矿上的吸附平衡时间分别为 8、2 和 4 h, 吸附过程均符合假二级动力学模型, 平衡吸附量 (q_e) 分别为 2 129. 851、3 291. 838 和 1 788. 767 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; MTA 和砷酸盐的解离常数相似且 SH 基团体积大于 OH 基团是 MTA 的 q_e 小于砷酸盐的主要原因, 而亚砷酸盐的 q_e 最小是由于其迁移性强且与吸附剂之间发生氧化还原反应和吸附反应等多种反应. 当砷酸盐或亚砷酸盐与 MTA 共存时, MTA 在针铁矿上的 q_e 显著减少, 分别为 1 239. 811 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 1 423. 035 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 二者与 MTA 共同竞争吸附位点是主要原因.

(2) MTA 在铁矿上的吸附受 HA 的显著影响. 添加 HA 时 (10 ~ 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), MTA 在针铁矿上的 q_e 显著减少, 且高质量浓度的 HA 对针铁矿吸附 MTA 的抑制作用强于低浓度组. 原因是 HA 大量的官能团抢占针铁矿表面吸附点位, 阻碍了对 MTA 的吸附.

(3) 磷酸盐和硝酸盐对针铁矿吸附 3 种砷形态的影响不同. 磷酸盐的存在使得 MTA、砷酸盐和亚砷酸盐在铁矿上的 q_e 明显减少, 分别为 492. 802、815. 782 和 303. 714 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, P 与 As 的竞争性是 q_e 减少的主要原因; 而添加硝酸盐, 增加了溶液中的电子受体和溶液 Eh, 抑制了铁氧化物的还原溶解, 使针铁矿能吸附更多的砷, 即 3 种砷形态针铁矿上的吸附量增大, 分别为 2 211. 030、3 444. 023 和

1 835.537 mg·kg⁻¹.

参考文献:

- [1] Meliker J R, Wahl R, Cameron L L, *et al.* Arsenic in drinking water and cerebrovascular disease, diabetes mellitus, and kidney disease in Michigan: a standardized mortality ratio analysis[J]. *Environmental Health*, 2007, **6**(1): 4.
- [2] 郭华明, 王焰新, 李永敏. 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析[J]. *环境科学*, 2003, **24**(4): 60-67.
Guo H M, Wang Y X, Li Y M. Analysis of factors resulting in anomalous arsenic concentration in groundwaters of Shanyin, Shanxi province[J]. *Environmental Science*, 2003, **24**(4): 60-67.
- [3] 郭华明, 倪萍, 贾永锋, 等. 原生高砷地下水的类型、化学特征及成因[J]. *地学前缘*, 2014, **21**(4): 1-12.
Guo H M, Ni P, Jia Y F, *et al.* Types, chemical characteristics and genesis of geogenic high-arsenic groundwater in the world [J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, **21**(4): 1-12.
- [4] 郭华明, 郭琦, 贾永锋, 等. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程[J]. *地球科学与环境学报*, 2013, **35**(3): 83-96.
Guo H M, Guo Q, Jia Y F, *et al.* Chemical characteristics and geochemical processes of high arsenic groundwater in different regions of China [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2013, **35**(3): 83-96.
- [5] 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(武汉), 2008. 8-10.
Deng Y M. Geochemical processes of high arsenic groundwater system at western Hetao basin[D]. Wuhan: China University of Geosciences, Wuhan, 2008. 8-10.
- [6] 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.
- [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] Suess E, Wallschläger D, Planer-Friedrich B. Stabilization of thioarsenates in iron-rich waters [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(11): 1524-1531.
- [10] 潘敖然, 单慧娟, 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] 王兆苏, 陈学萍, 王新军, 等. 水稻土中铁的厌氧生物氧化还原循环对砷的影响[J]. *生态毒理学报*, 2010, **5**(6): 862-867.
Wang Z S, Chen X P, Wang X J, *et al.* The effect of anaerobic redox cycling of iron on arsenic mobility in paddy [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, **5**(6): 862-867.
- [12] Liu C P, Yu H Y, Liu C S, *et al.* Arsenic availability in rice from a mining area: Is amorphous iron oxide-bound arsenic a source or sink? [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **199**: 95-101.
- [13] Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142**(1-2): 1-53.
- [14] Hu S W, Lu Y, Peng L F, *et al.* Coupled kinetics of ferrihydrite transformation and As(V) sequestration under the effect of humic acids: a mechanistic and quantitative study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(20): 11632-11641.
- [15] McDonald S, Bishop A G, Prenzler P D, *et al.* Analytical chemistry of freshwater humic substances [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **527**(2): 105-124.
- [16] Grafe M, Eick M J, Grossl P R. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, **65**(6): 1680-1687.
- [17] Wang S L, Mulligan C N. Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2-3): 721-726.
- [18] Buschmann J, Kappeler A, Lindauer U, *et al.* Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: Influence of pH, type of humic acid, and aluminum [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(19): 6015-6020.
- [19] Lin H T, Wang M C, Li G C. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(11): 1110-1112.
- [20] 王慧, 唐衫, 韩上, 等. 磷对镉离子在针铁矿及针铁矿-胡敏酸复合体表面吸附的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2019, **35**(5): 659-667.
Wang H, Tang S, Han S, *et al.* The Cadmium adsorption on goethite and humic acid coated goethite complexes under phosphate application [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, **35**(5): 659-667.
- [21] Schellekens J, Buurman P, Kalbitz K, *et al.* Molecular features of humic acids and fulvic acids from contrasting environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(3): 1330-1339.
- [22] Hagvall K, Persson P, Karlsson T. Spectroscopic characterization of the coordination chemistry and hydrolysis of gallium (III) in the presence of aquatic organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **146**: 76-89.
- [23] Bolln J, Nijssen M, Bakken S, *et al.* Polyphosphates and fulvates enhance environmental stability of PO₄³⁻ bearing colloidal iron oxyhydroxides [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, **64**(45): 8465-8473.
- [24] Du J J, Jing C Y, Duan J M, *et al.* Removal of arsenate with hydrous ferric oxide coprecipitation: Effect of humic acid [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(2): 240-247.
- [25] Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water—review [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, **123**(4): 371-380.
- [26] Majumdar D, Gupta N. Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders [J]. *Indian Journal of Environmental Health*, 2000, **42**(1): 28-39.
- [27] Téllez R T, Chacón P M, Abarca C R, *et al.* Long-term environmental exposure to perchlorate through drinking water and

- thyroid function during pregnancy and the neonatal period[J]. *Thyroid*, 2005, **15**(9): 963-975.
- [28] Fytianos K, Christophoridis C. Nitrate, arsenic and chloride pollution of drinking water in Northern Greece. Elaboration by applying GIS[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2004, **93**(1): 55-67.
- [29] Shakya A K, Paul S, Ghosh P K. Bio-attenuation of arsenic and iron coupled with nitrate remediation in multi-oxyanionic system: batch and column studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **375**: 182-190.
- [30] Harvey C F, Swartz C H, Badruzzaman A B M, *et al.* Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh[J]. *Science*, 2002, **298**(5598): 1602-1606.
- [31] 李梦莹, 郑毅, 刘云根, 等. 阳宗海湖滨湿地沉积物种和有机质对磷赋存形态的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(11): 2171-2179.
- Li M Y, Zheng Y, Liu Y G, *et al.* Effects of arsenic and organic matter on the speciation of phosphorus in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(11): 2171-2179.
- [32] Zhao H S, Stanforth R. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(24): 4753-4757.
- [33] 周娟娟, 高超, 李忠佩, 等. 磷对土壤 As(V) 固定与活化的影响[J]. *土壤*, 2005, **37**(6): 645-648.
- Zhou J J, Gao C, Li Z P, *et al.* Effect of phosphorus addition on soil arsenic adsorption and mobilization[J]. *Soil*, 2005, **37**(6): 645-648.
- [34] Jain A, Loeppert R H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, **29**(5): 1422-1430.
- [35] 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.
- [36] 廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 等. 一硫代砷酸盐在介质上的吸附特征及机制[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 284-292.
- Liao D X, Shan H M, Peng S X, *et al.* Characteristics and mechanism of monothioarsenate adsorption on sand, sediment, and goethite[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 284-292.
- [37] Cruz C C V, da Costa A C A, Henriques C A, *et al.* Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2004, **91**(3): 249-257.
- [38] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.
- [39] 马杰. 砷在含水介质中迁移转化的胶体效应[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016. 27-28.
- Ma J. Effects of colloids on arsenic transport and transformation in water-bearing media[D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing, 2016. 27-28.
- [40] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **278**(1): 18-25.
- [41] Xiao F, Wang S F, Xu L Y, *et al.* Adsorption of monothioarsenate on amorphous aluminum hydroxide under anaerobic conditions[J]. *Chemical Geology*, 2015, **407-408**: 46-53.
- [42] 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.
- [43] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(13): 2889-2896.
- [44] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, **209**(1): 27-39.
- [45] 林朝君. 硝酸盐、硫酸盐及水溶有机肥对水稻土砷污染的减控作用[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2019. 4-28.
- Lin C J. Controlling effects of nitrate, sulfate and water-soluble organic fertilizer on arsenic pollution in paddy soils[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2019. 4-28.
- [46] 魏世勇, 谭文峰, 刘凡. 土壤腐殖质-矿物质交互作用的机制及研究进展[J]. *中国土壤与肥料*, 2009, (1): 1-6.
- Wei S Y, Tan W F, Liu F. Advances on the study of mineral-humus interactions in soils[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009, (1): 1-6.
- [47] Kovács K, Czech V, Fodor F, *et al.* Characterization of Fe-leonardite complexes as novel natural iron fertilizers[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, **61**(50): 12200-12210.
- [48] Weber T, Allard T, Tipping E, *et al.* Modeling iron binding to organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(24): 7488-7493.
- [49] Zhao Y P, Geng J J, Wang X R, *et al.* Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **361**(1): 247-251.
- [50] 张晶, 郭学涛, 葛建华, 等. 针铁矿-腐殖酸的复合物对泰乐菌素的吸附[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(3): 1145-1151.
- Zhang J, Guo X T, Ge J H, *et al.* Sorption of tylosin by goethite-humic acid complex[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(3): 1145-1151.
- [51] 邹强, 刘芳, 杨剑虹. 紫色土中砷、磷的吸附-解吸和竞争吸附[J]. *应用生态学报*, 2009, **20**(6): 1383-1389.
- Zou Q, Liu F, Yang J H. Adsorption-desorption and competitive adsorption of arsenic and phosphorus in purple soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, **20**(6): 1383-1389.
- [52] Chen X P, Zhu Y G, Hong M N, *et al.* Effects of different forms of nitrogen fertilizers on arsenic uptake by rice plants[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(4): 881-887.
- [53] Zhang J, Zhao S C, Xu Y, *et al.* Nitrate stimulates anaerobic microbial arsenite oxidation in paddy soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(8): 4377-4386.
- [54] Wang X Q, Liu T X, Li F B, *et al.* Effects of simultaneous application of ferrous iron and nitrate on arsenic accumulation in rice grown in contaminated paddy soil[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, **2**(2): 103-111.

CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohe Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)