

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O₃ 浓度变化 王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)

南京北郊黑碳气溶胶的来源解析 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何镓祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)

电镀厂周边大气 PM₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价 赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)

广西玉林市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析 黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)

青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征 张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)

大气环境分区管理: 以广东省为例 杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)

基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例 温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁潇蕾, 苗松 (57)

基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 模拟 王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)

程河流域非点源污染负荷估算及其控制对策 陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)

陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)

天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价 张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)

西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响 王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)

以 HKUST-1 为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)

黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险 姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)

淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征 周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)

磷酸盐对铁锰复合氧化物膜去除地表水中氨氮的影响 卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)

K₂S₂O₈ 强化 g-C₃N₄ 薄膜光电催化降解 Cu(CN)₂ 并同步回收 Cu 党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)

以 HKUST-1 为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)

氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能 马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)

铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)

水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)

阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响 任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)

典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征 赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)

水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响 许雯佳, 戚小英 (202)

环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性 戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)

AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟 曹特特, 王林, 李咏梅 (219)

磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)

碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)

容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响 吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)

DNBF-O₃-GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物 钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)

交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)

纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响 周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)

高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用 韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)

浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析 刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)

去除城市生活污水中有机络合态金属强化其厌氧生物制气 卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)

污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价 王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)

初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH₄ 和 N₂O 通量日变化特征 杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)

3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响 武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)

有机替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N₂O 排放的影响 侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)

拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³C-CO₂ 脉冲标记 陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)

陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征 兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)

不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响 邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)

秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响 徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)

县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估 李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)

基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测 曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)

沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析 李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)

磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)

控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响 封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)

典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异 李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)

松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征 张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)

硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响 代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)

长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响 王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)

海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较 张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈焯, 付璐璐, 王勋功 (438)

鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系 袁丽娟, 廖且根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)

畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征 张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)

烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响 章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)

《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态

马玉玲¹, 马杰^{1,2*}, 陈雅丽¹, 雷梅³, 郭华明⁴, 翁莉萍¹, 李永涛^{1,2}

(1. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 3. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 4. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 采用吸附实验, 通过吸附动力学和吸附等温模型, 研究了水铁矿及其胶体对 As(III) 和 As(V) 的吸附能力. 在此基础上, 使用连续提取和 As 化学形态提取技术分别对水铁矿及其胶体固相上吸附 As 的结合形态和化学形态进行提取分析. 吸附动力学研究以及 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温模型拟合结果表明, 水铁矿及其胶体对 As 的吸附为多层吸附, 且易于进行. 水铁矿胶体对 As(III) 和 As(V) 的吸附量分别为 194.8 g·kg⁻¹ 和 107.3 g·kg⁻¹, 而水铁矿对 As(III) 和 As(V) 的吸附能力分别为 155.2 g·kg⁻¹ 和 104.4 g·kg⁻¹, 均低于水铁矿胶体. 水铁矿及其胶体吸附的 As 以专性吸附 As、无定形铁氧化物结合 As 和晶型铁氧化物结合 As 形式存在, 胶体上未形成残渣态 As. 因此, 水铁矿胶体吸附 As 的牢固程度低于吸附 As 后形成残渣态 As 的水铁矿, 且所吸附的 As 容易重新释放到环境中, 增加环境风险. 水铁矿单独存在时不具有将 As(V) 还原为 As(III) 的能力.

关键词: 砷; 水铁矿胶体; 吸附; 结合形态; 化学形态

中图分类号: X131.2; X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2018)01-0179-08 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.201706248

Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid

MA Yu-ling¹, MA Jie^{1,2*}, CHEN Ya-li¹, LEI Mei³, GUO Hua-ming⁴, WENG Li-ping¹, LI Yong-tao^{1,2}

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 4. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to investigate the adsorption kinetics and adsorption isotherms of As(III) and As(V) on ferrihydrite and its colloid. A sequential extraction technique and As speciation extraction were used to assess the chemically bound fractions of As and As species in solids, respectively. The kinetic and isotherm data showed that the adsorption was multilevel and readily occurred. The adsorption of As(III) and As(V) on the ferrihydrite colloid was 194.8 g·kg⁻¹ and 107.3 g·kg⁻¹, respectively, which was higher than that on ferrihydrite (155.2 g·kg⁻¹ and 104.4 g·kg⁻¹). The specifically adsorbed As, amorphous oxide bound As, and crystalline oxide bound As were the major fractions of adsorbed As on ferrihydrite and its colloid. The residual As was adsorbed on the ferrihydrite surface instead of on the ferrihydrite colloid. Therefore, As adsorption on ferrihydrite was much stronger than that on ferrihydrite colloid. The ferrihydrite and ferrihydrite colloid could not reduce As(V) to As(III).

Key words: arsenic; ferrihydrite colloid; adsorption; fraction; speciation

砷(As)是 200 多种矿物的组成成分, 而天然矿物释放是环境中 As 的来源之一. 此外, 工业废弃化学品的无序处置、含 As 矿物冶炼和含 As 农业投入品的使用也会导致土壤和水体的 As 污染^[1]. As 对人体有很强的毒害作用, 长期暴露于高砷环境可能诱发癌症、神经问题、婴儿先天性缺陷、以及糖尿病等疾病^[2]. 进入到土壤环境中的 As, 一部分会被土壤吸附固定; 一部分则会随土壤溶液迁移至水体, 对环境安全和人类健康造成威胁^[3]. 据统计, 2013 年全球大约有 1.4 亿人饮用的地下水中 As 含量超过 WHO 标准(10 μg·L⁻¹); 而在中国人数大约为 1 900 万^[4].

As 在自然环境中主要以三价砷[As(III)]和五

价砷[As(V)]两种价态存在. 在表层土壤等氧化环境中, As(V) 占据主导, 可稳定地被土壤固相吸附^[5]. 而在地下含水层等厌氧条件下, As(III) 大量存在, 这种化学形态不容易被含水层固相吸附^[6]. 而 As 的移动性和生物有效性还与其在固相上的结合形态密切相关^[7]. 通常, As 的结合形态可分为: 水溶态、非专性吸附态、专性吸附态、无定形氧化物结合态、晶型氧化物结合态和残渣态. 水溶态、非专性吸附和专性

收稿日期: 2017-06-26; 修订日期: 2017-07-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0800304); 国家自然科学基金项目(U140120253); 中国博士后科学基金项目(2017M610532); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项; 天津市自然科学基金项目(17JCNJC08100)

作者简介: 马玉玲(1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: ponymyl@163.com

* 通信作者, E-mail: majie@scau.edu.cn

吸附 As 的环境行为受 pH 影响较大,并且容易被植物吸收,进而通过食物链危害人类健康. 无定形氧化物结合态和晶型氧化物结合态 As 可与土壤中 Fe、Al、Ca 矿物结合形成络合或螯合物^[8]. 虽然这些物质相对稳定,但在一定环境条件下也可以被释放. 残渣态 As 最为稳定,迁移性最小^[9].

铁氧化物广泛存在于土壤、水体和沉积物中,因其具有表面羟基含量高、带可变电荷、比表面积大、吸附能力强的特点,控制着许多污染物的形态、迁移和转化^[10]. 其中,水铁矿因其无定形的表面性质和与其他铁矿物相比更大的比表面积,使其具有很强的对 As 吸附能力^[11]. 作为一种常见的胶体物质,水铁矿胶体颗粒普遍存在于包括地表水、土壤孔隙水和地下水在内的水环境介质中^[12]. 和其他胶体一样,水铁矿胶体可携带包括 As 在内的污染物从而促进污染物的运移^[13~15]. 然而,通过磷酸根的交流^[16]或还原性溶解^[17],水铁矿容易将表面吸附的 As 重新释放,而 As 的释放能力和释放量又受 As 与固相结合形态分布控制^[16]. 因此,阐明水铁矿胶体对 As 的吸附机制和吸附形态有助于了解 As 在自然环境中的迁移、转化、生物可利用性及其归宿.

本文通过吸附动力学和吸附等温模型,研究水铁矿和水铁矿胶体对 As 的吸附能力. 并在此基础上,通过连续提取技术和 As 化学形态提取对比研究水铁矿及其胶体上 As 吸附形态的差异,以期 As 的地球化学行为,特别是胶体促进下 As 在土壤和地下水环境中的运移提供数据支撑.

1 材料与方法

1.1 水铁矿材料的制备

水铁矿 (2-line) 的制备方法如下: 将 40 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500 mL 的 Milli-Q 超纯水中; 然后,用 NaOH ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 将 pH 调至 7.5,充分振荡后过滤,收集沉淀物质,用 Milli-Q 超纯水振荡清洗至上清液电阻率小于 $10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 所得到的水铁矿固体经冷冻干燥后,用球磨机粉碎,备用^[18].

1.2 水铁矿胶体制备、浓度和基本表征

水铁矿胶体悬浊液的制备方法 (以 Stocks 定律为基础) 如下. 先称取 0.8 g 水铁矿置于三角瓶中,加入 500 mL Milli-Q 超纯水并充分搅拌后,超声 60 min. 悬浊液静置 24 h 后,吸取上清液过 $1.2 \mu\text{m}$ 滤膜,储存备用. 胶体浓度根据其吸光度确定^[14],使用可见光分光光度计 (UV5100B, METASH) 在 420 nm 波长下测量. 水铁矿样品形貌结构、矿物成分和比表面积分别使用扫描电镜 (SEM, LEO 1530VP)、X 射线衍射仪 (XRD, Bruker-AXS) 和比表面积分析仪 (NOVA 4200e) 观察和分析.

1.3 吸附实验

分别使用 NaAsO_2 (Sigma-Aldrich) 和 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) 配制 As(III) 和 As(V) ($500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的标准储备液. 吸附动力学实验在 25°C 条件下进行,在 50 mL 的振荡瓶中分别加入 0.005 g 水铁矿固体和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水铁矿胶体,使实验中二者质量保持一致. 向振荡瓶中加入 As 溶液使最终的 As 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液体积为 25 mL,初始 pH 为 7.0. 将振荡瓶放置于恒温振荡器中,在 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡. 分别在 0.25、0.5、1、2、4、8、12、16、24、36、48、72 和 96 h 取样. 吸附等温实验中,初始的 As(III) 和 As(V) 浓度为 10、20、50、100 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,振荡时间为 24 h,其他条件与吸附动力学实验保持一致. 吸附实验取样后,将混合物离心 (2000 g),过 $0.1 \mu\text{m}$ 滤膜,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 酸化 ($\text{pH} < 2.0$),24 h 内分析 As 浓度.

1.4 吸附 As 结合形态提取

吸附在固相介质上 As 的结合形态采用 Wenzel 等^[16]的 5 步连续提取法提取,具体步骤见表 1. 为保证 As 结合形态提取有足够固体量,单独进行吸附等温实验,在 As(III) 和 As(V) 初始浓度不变 ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的基础上,将溶液体积设置为 500 mL,并相应增加水铁矿和水铁矿胶体的实际质量 (0.1 g). 吸附实验和结合形态提取的 As 含量,使用原子荧光光谱仪 (海光, AFS-9800) 测定.

表 1 固相 As 形态的连续提取

Table 1 Sequential extraction of solid As fractions

| 形态 | 提取液 | 振荡条件 | 清洗 |
|--|---|--|--|
| 非专性吸附态 (As_{F1}) | $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 4 h, 20°C | |
| 非专性吸附态 (As_{F2}) | $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 16 h, 20°C | $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, |
| 无定型铁氧化物结合态 (As_{F3}) | $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 4 h, 20°C , 避光, pH 3.25 | 10 min, 避光, pH 3.25 |
| 晶型铁氧化物结合态 (As_{F4}) | $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ | 30 min 水浴, $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, pH 3.25 | $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 10 min, 避光, pH 3.25 |
| 残渣态 (As_{F5}) | $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | 微波消解 | |

1.5 吸附 As 化学形态提取

固相吸附 As 的化学形态提取使用 Giral 等^[19]的方法. 在微波消解罐内加入样品和 10 mL 提取液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸), 在 80 W 功率下微波消解 10 min (MARS6, CEM). 样品消解后冷却至室温, 用 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液稀释 20 倍, 过 $0.1 \mu\text{m}$ 滤膜待测.

As 化学形态采用高效液相色谱-原子荧光联用测定 (PSA-10.825, PS Analytical). 使用 PRP-X100 (Hamilton) 阴离子交换柱和保护柱 (SAX, Phenomenex) 分离提取液中不同的 As 形态, $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液 (pH 6.0) 作为流动

相, 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 水铁矿及其胶体的基本性质

水铁矿的 XRD 衍射谱图如图 1 (a), 谱图中无明显尖锐峰, 仅在 2θ 位置 35° 和 62° 处有两个比较明显的宽峰. 可见所合成水铁矿结晶度差, 为无定形晶体, 与水铁矿的 XRD 标准图谱^[18]一致. 图 1 (b) 为水铁矿胶体扫描电镜图像, 其中显示水铁矿胶体呈现出颗粒状形貌. 水铁矿的比表面积为 $277.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与 Liao 等^[20]的测定结果 ($240.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相似.

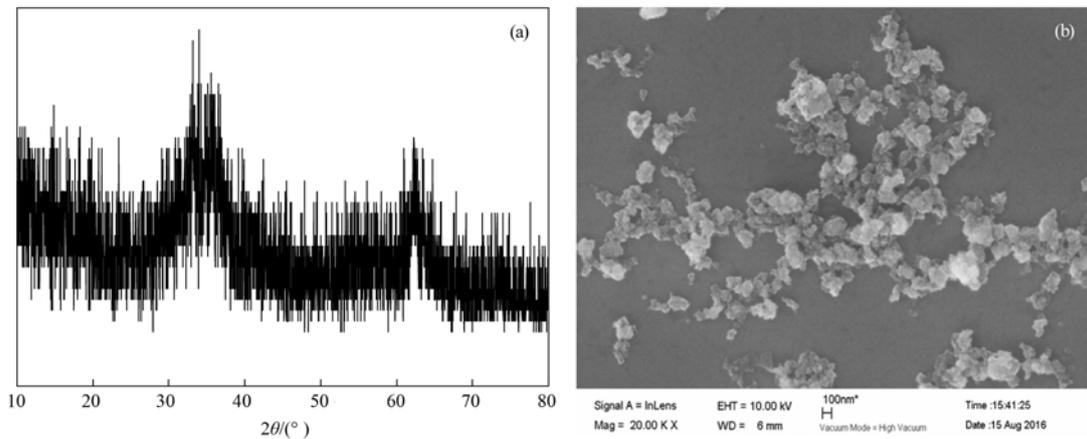


图 1 水铁矿的 XRD 谱图和扫描电镜图

Fig. 1 XRD spectrogram and SEM image of ferrihydrite

2.2 水铁矿及其胶体对 As 的吸附动力学

为分析动力学吸附机制, 使用假一级动力学^[21]和假二级动力学模型^[22]拟合吸附动力学数据. 模型公式(1)和公式(2)如下. 拟合曲线如图 2, 拟合参数如表 2.

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

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

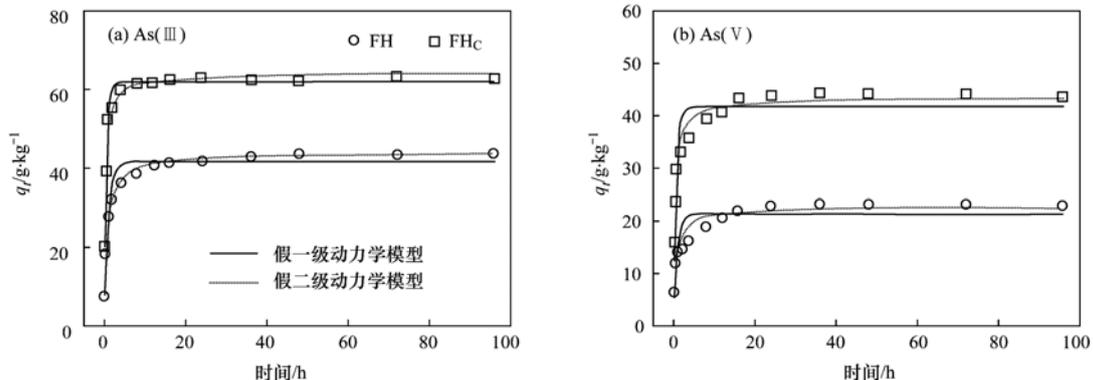


图 2 吸附时间对水铁矿 (FH) 及其胶体 (FH_c) 吸附 As 的影响以及吸附动力学拟合

Fig. 2 Effect of contact time on the As adsorption by ferrihydrite and ferrihydrite colloid and fitting of adsorption kinetics

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 (h) 时的吸附量; k_1 (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.

实验结果表明, 在最初 2 h 内, 水铁矿及其胶体对 As 的吸附量均快速增加. Pierce 等^[23]在研究水铁矿对 As(III) 的吸附动力学中也得到相似的结果, 反应开始 2 h 后吸附完成最终平衡量的 99%. 达到

平衡时各项吸附量排序为:水铁矿胶体-As(Ⅲ) > 水铁矿-As(Ⅲ) > 水铁矿胶体-As(V) > 水铁矿-As(V)。对于相同化学形态的 As,水铁矿胶体由于更大的比表面积,可以比水铁矿多吸附 $20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。比较同种化学形态的 As 在两种介质上的吸附量得出,As(Ⅲ)分别较As(V)高约 $20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

模型拟合结果表明,水铁矿及其胶体的 As 吸附平衡浓度差别不大。水铁矿和水铁矿胶体对 As(Ⅲ)的吸附用两种模型拟合的效果都比较好,拟合的相关系数 R^2 在 $0.955 \sim 0.985$ 之间;而它们对

As(V)的吸附用假二级吸附动力学模型拟合效果 (R^2 值在 $0.915 \sim 0.970$ 之间)较假一级动力学模型 (R^2 值在 $0.772 \sim 0.849$ 之间)好。假二级吸附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^[24]。孙林等^[25]也发现对水铁矿吸附As(Ⅲ)和As(V)的数据拟合过程中,假二级动力学模型明显优于假一级动力学模型。这表明水铁矿及其胶体对 As 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^[26]。

表 2 假一级和假二级吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters for the pseudo-first-order and pseudo-second-order models

| 项目 | 假一级动力学模型 | | | | 项目 | 假二级动力学模型 | | | |
|-----------------------------------|----------|----------|------------------------|------------------------|--|----------|----------|------------------------|------------------------|
| | FH-As(Ⅲ) | FH-As(V) | FH _C -As(Ⅲ) | FH _C -As(V) | | FH-As(Ⅲ) | FH-As(V) | FH _C -As(Ⅲ) | FH _C -As(V) |
| $Q_e/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 41.6 | 21.4 | 61.9 | 41.6 | $q_e/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 43.7 | 22.6 | 64.1 | 43.9 |
| k_1/h^{-1} | 1.0 | 1.1 | 1.8 | 1.4 | $k_2/\text{kg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ | 0.03 | 0.07 | 0.04 | 0.05 |
| R^2 | 0.955 | 0.772 | 0.973 | 0.849 | R^2 | 0.985 | 0.915 | 0.957 | 0.970 |

2.3 As 浓度对水铁矿及其胶体吸附 As 的影响

本文利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型描绘液相 As 浓度的增长对吸附过程的影响。Langmuir 模型假设吸附是单层的且吸附点位有限,而 Freundlich 假设多层吸附^[24]。非线性的 Langmuir 和 Freundlich 模型公式如式(3)和(4)。

$$Q_e = \frac{Q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (3)$$

$$Q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中, Q_e 为吸附介质的吸附平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);

Q_m 为单层最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_e 为溶液中剩余的 As 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); b 是 Langmuir 模型吸附能相关常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); K_f 为吸附能力常数 [$(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}) \cdot (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{-n}$]; n 为 Freundlich 模型吸附能相关常数,当 $n > 1$ 时,As 容易吸附在吸附介质上^[27]。拟合参数见表 3。

水铁矿和水铁矿胶体对 As 的吸附以及等温模型拟合如图 3。Langmuir 和 Freundlich 吸附等温拟合参数列于表 3 中。水铁矿及其胶体对 As 的吸附能力远高于土壤黏粒、针铁矿、赤铁矿^[28]、含水

表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters for As adsorption 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 | | | |
|-----------------------------------|-----------------|----------|------------------------|------------------------|---|-------------------|----------|------------------------|------------------------|
| | FH-As(Ⅲ) | FH-As(V) | FH _C -As(Ⅲ) | FH _C -As(V) | | FH-As(Ⅲ) | FH-As(V) | FH _C -As(Ⅲ) | FH _C -As(V) |
| $b/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ | 0.097 | 0.031 | 0.136 | 0.227 | $K_f/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}) \cdot (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{-n}$ | 34.35 | 11.07 | 45.97 | 34.23 |
| $Q_m/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 155.2 | 104.4 | 194.8 | 107.3 | n | 3.2 | 2.4 | 3.1 | 3.8 |
| R^2 | 0.876 | 0.979 | 0.962 | 0.978 | R^2 | 0.998 | 0.987 | 0.957 | 0.968 |

层沉积物^[17]。孙林等^[25]指出水铁矿吸附能力明显高于磁铁矿和纤铁矿。同土壤胶体对 As 的吸附能力大于土壤一样^[29, 30],水铁矿胶体 [Q_m -As(Ⅲ)和 Q_m -As(V)分别为 $194.8 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $107.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$]对 As 的吸附能力也大于水铁矿 [Q_m -As(Ⅲ)和 Q_m -As(V)分别为 $155.2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $104.4 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$],这主要是由于胶体有更大的比表面积。而且当水铁矿分散于溶液中时,其结构中的吸附水很容易羟基化解离,使其表面单配位—OH位点密度更高^[31]。然而,

上述吸附能力的差距并不是很大,这可能是由于水铁矿对 As 吸附能力极强,故吸附点位利用率的提高幅度有限^[10]。其他研究结果也表明当As(Ⅲ)初始浓度大于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水铁矿的吸附率可达到 90% ^[32, 33]。与土壤及其胶体对As(V)具有更强的吸附能力不同^[11],As(Ⅲ)更容易被水铁矿和水铁矿胶体吸附。这可能是由于As(Ⅲ)优先结合双配位羟基,而As(V)则优先结合三配位羟基所造成^[34]。另一种解释是,As(Ⅲ)在无定形铁(氢)氧

化物上既存在内层配位,又可形成外圈型表面络合物,而As(V)在无定形铁(氢)氧化物上只形成内层表面配位体^[35],造成了As(III)吸附量更大。

Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温模型拟合所得的相关系数 R^2 近似,多大于 0.95。在之前的研究中,有学者认为使用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合效果均较好^[32];也有学者认为,由于水铁矿微

孔发达且表面具有更高的不均一性,水铁矿吸附 As 更符合 Freundlich 曲线^[32,36]。因此,用吸附等温模型辨别水铁矿及其胶体对 As 的吸附类型比较困难。但从对 As 的吸附量和配位体交换的吸附模式^[37]上可以判断,水铁矿及其胶体对 As 的吸附应该为多层吸附,且 n 值在 2.40 ~ 3.76 (>1)之间,表明吸附较容易进行。

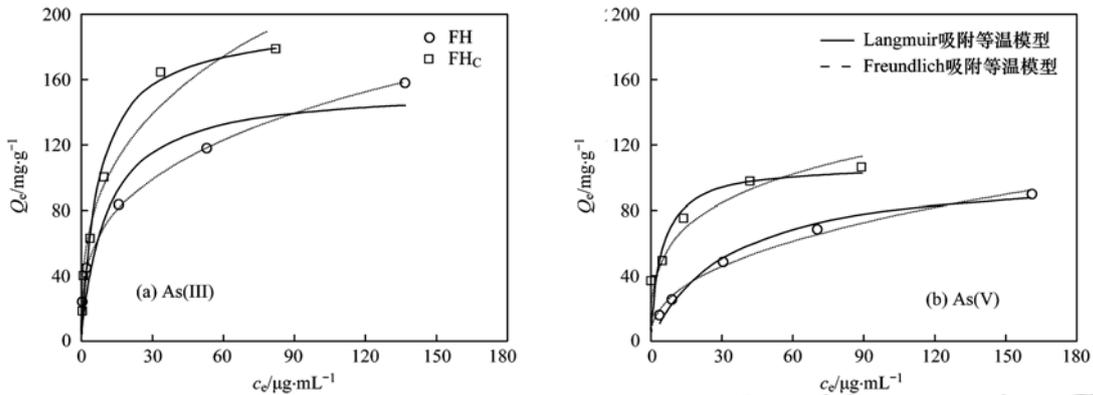


图3 As 浓度对水铁矿 (FH) 及其胶体 (FH_c) 吸附 As 的影响以及吸附等温拟合

Fig. 3 Effects of As concentration on As adsorption by ferrihydrite and ferrihydrite colloid and fitting of adsorption isotherm

2.4 水铁矿及其胶体吸附 As 的结合形态

吸附等温实验后,使用 5 步连续提取法对水铁矿及其胶体上 As 的结合形态进行提取,以及 As 化学形态的提取,结果如图 4。水铁矿及其胶体上没有检出非专性吸附态 As,这一结果与针铁矿上只有少

量离子交换态 As 相似^[38],而此类不稳定形态的 As 在地下含水层沉积物、土壤和土壤胶体上所占的比例却比较高,约为 20% ~ 65%^[17,30]。水铁矿及其胶体所吸附的 As 结合形态主要为专性吸附态和无定形铁氧化物结合态,分别占 20% 和 60%。两种形态

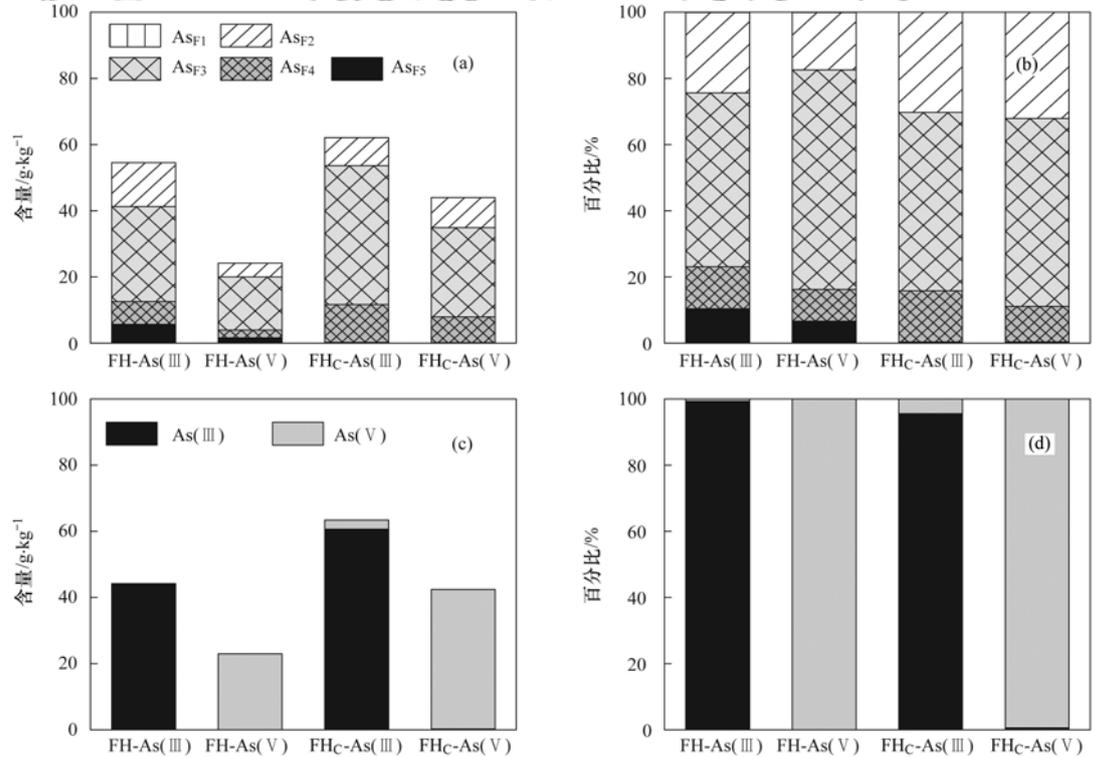


图4 水铁矿 (FH) 及其胶体 (FH_c) 吸附 As 的结合形态和化学形态

Fig. 4 Fractions and speciation of As adsorbed on ferrihydrite and ferrihydrite colloids

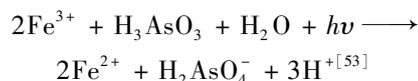
比例之和与针铁矿上吸附 As 十分近似,但针铁矿上可被 PO_4^{3-} 取代的 As (专性吸附) 比例更高 (>60%)^[39]. 晶型铁氧化物结合态 As 在水铁矿胶体上的量和比例 (~15% ~ 20%) 都高于水铁矿 (~10% ~ 15%). 在土壤、湿地沉积物和河流沉积物中,专性吸附态和无定形铁氧化物结合态 As 的比例都比较高^[16,39,40],可见水铁矿可能在其中扮演重要的角色. 水铁矿上形成少部分残渣态 As (约 8% ~ 10%),比例高于针铁矿吸附的 As,但低于砷黄铁矿、雌黄和无定形硫化砷^[39]. 由于其相对较大的团聚结构,水铁矿未能在提取晶型铁矿物结合态 As 的过程中被完全溶解,这部分未被溶解的水铁矿吸附的 As 即为残渣态 As. 而水铁矿胶体由于其纳米级的结构溶解比较完全,因此水铁矿胶体上没有形成残渣态 As. 这说明水铁矿胶体吸附 As 的牢固程度低于其水铁矿^[24].

实验结果表明水铁矿及其胶体对 As 有一定的赋存能力. 然而,这种对 As 的赋存并不是特别牢固. 已有研究表明,低氧条件下 Fe(III) 的还原微生物会利用 Fe(III) 作为电子受体氧化有机物质,从而将 Fe(III) 还原^[41-44]. 随着 Fe(III) 被还原,可溶的 Fe(II) 会催化水铁矿、纤铁矿等低结晶铁氧化物再结晶,生成更具热力学稳定性的铁 Fe(III) 氧化物如赤铁矿、针铁矿^[42,45],以及混合 Fe(II)/Fe(III) 矿物如磁铁矿、菱铁矿等^[46]. 随着结晶度增加,铁氧化物表面积减少,从而导致可吸附 As 位点减少^[47],因此增加了无定形铁结合态 As 重新释放到环境中的风险. 而吸附更多无定形结合态 As 的水铁矿胶体,由于更高的迁移和反应性能,其释放 As 的风险会更大.

2.5 水铁矿及其胶体吸附 As 的化学价态

在 As(III) 处理实验中,有小部分 As(III) 被氧化为 As(V),其量和比例在水铁矿胶体上更大,但比例仍然低于 5%. 而在 As(V) 的吸附实验中,基本无法检测到 As(III) 的存在. 也有研究表明吸持于铁氧化物的 As(V) 直接被还原量极低^[48]. 类似地, Oscarson 等^[49] 在无氧的条件下将无定型铁(氢)氧化物和 As(III) 混合 72 h 后,发现二者之间没有明显的氧化还原反应. 表明水铁矿单独存在不具有将 As(V) 还原的能力. 除无定型铁矿物有相似结果外,最近一些针对针铁矿、磁铁矿的研究 (pH = 7, 24 h, 无氧) 也得出相似结论^[50,51]. 一些光化学反应的研究为铁矿物表面小部分 As(III) 的氧化提供了可能的解释,Raham 等^[52] 提出了可溶性 Fe(III) 的

光化学还原反应可作为媒介,引起 As(III) 的快速氧化反应:



Wang 等^[54] 的研究也指出针铁矿介导的 As(III) 的光氧化反应对环境系统中 As(III) 的转化具有显著作用. 当铁氧化物与胡敏酸共存时,胡敏酸和 As(III) 之间存在对活性物质如羟基自由基的竞争,胡敏酸的亲和力高于 As(III),因而胡敏酸的存在会抑制 As(III) 的光氧化反应^[55],从而降低 As(III) 的氧化量和氧化速度. 不仅如此, Onanguema 等^[56] 证实了在有氧的中性条件下,有可溶性 Fe(II) 存在时,As(III) 可被磁铁矿和水铁矿氧化为 As(V),这种氧化可以解释为芬顿反应,即 Fe(II) 被分子氧氧化导致了羟基自由基或其他高度氧化剂的形成 (如 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 H_2O_2). 不过,在中性条件下, O_2 对 As(III) 的氧化动力学过程是极其缓慢的^[57]. 本实验为水铁矿(胶体)和 As 两相体系,没有有机物参与,并且在避光条件下进行吸附实验. 因此,在短时间内没有很强的 As(III) 氧化. 但由于吸附和提取过程没有在厌氧条件下进行,有可能造成少量 As(III) 被氧化.

3 结论

(1) 水铁矿及其胶体对 As(III) 的吸附速度和吸附量均高于 As(V),吸附易于进行,且为多层吸附. 水铁矿胶体对 As 的吸附能力 [Q_m -As(III) 和 Q_m -As(V) 分别为 $194.8 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $107.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$] 强于水铁矿 [Q_m -As(III) 和 Q_m -As(V) 分别为 $155.2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $104.4 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$].

(2) 水铁矿胶体吸附的 As 结合形态主要为专性吸附态、无定形铁氧化物结合态和晶型铁氧化物结合态,这些 As 可能会通过水铁矿的还原性溶解而解吸. 且由于水铁矿胶体上未形成残渣态 As,因而吸附 As 的牢固程度低于水铁矿. 对于 As 的化学形态,水铁矿单独存在时不具有将 As(V) 还原为 As(III) 的能力.

参考文献:

- [1] Bissen M, Frimmel F H. Arsenic-a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility [J]. Clean-Soil, Air, Water, 2003, 31(1): 9-18.
- [2] Kleinert S, Muehe E M, Posth N R, et al. Biogenic Fe(III) minerals lower the efficiency of iron-mineral-based commercial filter systems for arsenic removal[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(17): 7533-7541.

- [3] Bissen M, Frimmel F H. Speciation of As(III), As(V), MMA and DMA in contaminated soil extracts by HPLC-ICP/MS [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000, **367**(1): 51-55.
- [4] He J, Charlet L. A review of arsenic presence in China drinking water [J]. Journal of Hydrology, 2013, **492**(10): 79-88.
- [5] Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, *et al.* Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(5): 976-981.
- [6] Saxena V K, Kumar S, Singh V S. Occurrence, behaviour and speciation of arsenic in groundwater [J]. Current Science, 2004, **86**(2): 281-284.
- [7] Devesa-Rey R, Paradelo R, Díaz-Fierros F, *et al.* Fractionation and bioavailability of arsenic in the bed sediments of the Anllóns River (NW Spain) [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2008, **195**(1-4): 189-199.
- [8] Penrose W R, Woolson E A. Arsenic in the marine and aquatic environments: analysis, occurrence, and significance [J]. Critical Reviews in Environmental Control, 1974, **4**(1-4): 465-482.
- [9] Wang S L, Mulligan C N. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: a review [J]. Environment International, 2008, **34**(6): 867-879.
- [10] 杨凯光. 三种铁(氢)氧化物对砷酸盐的吸附解吸研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [11] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(3): 344-349.
- [12] Kretzschmar R, Schäfer T. Metal retention and transport on colloidal particles in the environment [J]. Elements, 2005, **1**(4): 205-210.
- [13] Denaix L, Semaili R M, Douay F. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition [J]. Environmental Pollution, 2001, **114**(1): 29-38.
- [14] Roy S B, Dzombak D A. Chemical factors influencing colloid-facilitated transport of contaminants in porous media [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(3): 656-664.
- [15] Wang D J, Paradelo M, Bradford S A, *et al.* Facilitated transport of Cu with hydroxyapatite nanoparticles in saturated sand: effects of solution ionic strength and composition [J]. Water Research, 2011, **45**(18): 5905-5915.
- [16] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **436**(2): 309-323.
- [17] Ma J, Guo H M, Lei M, *et al.* Arsenic adsorption and its fractions on aquifer sediment: effect of pH, arsenic species, and iron/manganese minerals [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, **226**(8): 260.
- [18] Schwertmann U, Cornell R M, Schwertmann U, *et al.* Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [19] Giral M, Zagury G J, Deschênes L, *et al.* Comparison of four extraction procedures to assess arsenate and arsenite species in contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(5): 1890-1898.
- [20] Liao P, Li W L, Wang D J, *et al.* Effect of reduced humic acid on the transport of ferrihydrite nanoparticles under anoxic conditions [J]. Water Research, 2017, **109**: 347-357.
- [21] 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.
- [22] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.
- [23] Pierce M L, Moore C B. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution [J]. Environmental Science & Technology, 1980, **14**(2): 214-216.
- [24] 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.
- [25] 孙林, 王寅, 司友斌. 三种铁氧化物对As(III)和As(V)的吸附研究 [J]. 土壤通报, 2016, **47**(1): 198-206.
- [25] Sun L, Wang Y, Si Y B. Comparison of adsorption of As(III) and As(V) by three iron oxides [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2016, **47**(1): 198-206.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Garcia-Sanchez A, Alvarez-Ayuso E, Rodriguez-Martin F. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils [J]. Clay Minerals, 2002, **37**(1): 187-194.
- [29] Ma J, Guo H M, Lei M, *et al.* Blocking effect of colloids on arsenate adsorption during co-transport through saturated sand columns [J]. Environmental Pollution, 2016, **213**: 638-647.
- [30] Ma J, Guo H M, Lei M. Disparity of adsorbed arsenic species and fractions on the soil and soil colloids [J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2017, **17**: 642-645.
- [31] 王小明, 孙世发, 刘凡, 等. 铁(氢)氧化物悬液中磷酸盐的吸附-解吸特性研究 [J]. 地球化学, 2012, **41**(1): 89-98.
- [31] Wang X M, Sun S F, Liu F, *et al.* The P adsorption-desorption characteristics on ferrihydrite and crystalline Fe oxides suspension [J]. Geochimica, 2012, **41**(1): 89-98.
- [32] 崔慧瑛, 梁成华, 杜立宇, 等. 水铁矿对As(III)的吸附性能的研究 [J]. 浙江农业学报, 2012, **24**(3): 490-493.
- [32] Cui H Y, Liang C H, Du L Y, *et al.* Study on characteristics of adsorption of As(III) by ferrihydrite [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2012, **24**(3): 490-493.
- [33] 周超. 两种铁氧化物矿物对As(III)的吸附-解吸及氧化特性研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
- [34] Sun X H, Doner H E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR [J]. Soil Science, 1996, **161**(12): 865-872.
- [35] Goldberg S, Johnston C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements,

- vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **234**(1): 204-216.
- [36] 陈雯, 刘玲, 周建伟. 三种氧化铁吸附水环境中砷的试验研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(1): 63-67.
Chen W, Liu L, Zhou J W. Experimental study on adsorption of arsenic in aqueous system with three iron oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **32**(1): 63-67.
- [37] Koopal L K. Mineral hydroxides: from homogeneous to heterogeneous modelling [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, **41**(14): 2293-2305.
- [38] Fendorf S, Eick M J, Grossl P, *et al.* Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(2): 315-320.
- [39] Guo H M, Ren Y, Liu Q, *et al.* Enhancement of arsenic adsorption during mineral transformation from siderite to goethite: mechanism and application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(2): 1009-1016.
- [40] Keon N E, Swartz C H, Brabander D J, *et al.* Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(13): 2778-2784.
- [41] Kim E J, Yoo J C, Baek K. Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: sequential extraction and mineralogical investigation [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **186**: 29-35.
- [42] Zachara J M, Kukkadapu R K, Fredrickson J K, *et al.* Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB) [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2002, **19**(2): 179-207.
- [43] van Geen A, Rose J, Thorl S, *et al.* Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II: evidence from sediment incubations I [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, **68**(17): 3475-3486.
- [44] Liu H, Wei Y, Sun Y H. The Formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **226**(1): 135-140.
- [45] Pedersen H D, Postma D, Jakobsen R. Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**(16): 4116-4129.
- [46] Cornell R M, Schwertmann U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses* (2nd ed.) [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [47] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(18): 4182-4189.
- [48] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2530-2537.
Zhong S X, Yin G C, Chen Z L, *et al.* Influencing mechanism of Eh, pH and iron on the release of arsenic in paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2530-2537.
- [49] Oscarson D W, Huang P M, Defosse C, *et al.* Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments [J]. *Nature*, 1981, **291**(5810): 50-51.
- [50] Planer-Friedrich B, Suess E, Scheinost A C, *et al.* Arsenic speciation in sulfidic waters: reconciling contradictory spectroscopic and chromatographic evidence [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, **82**(24): 10228-10235.
- [51] Planer-Friedrich B, Wallschläger D. A critical investigation of hydride generation-based arsenic speciation in sulfidic waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(13): 5007-5013.
- [52] Rahman M A, Hasegawa H. Arsenic in freshwater systems: influence of eutrophication on occurrence, distribution, speciation, and bioaccumulation [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(1): 304-314.
- [53] McCleskey R B, Nordstrom D K, Maest A S. Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, **19**(7): 995-1009.
- [54] Wang Y J, Xu J, Zhao Y, *et al.* Photooxidation of arsenite by natural goethite in suspended solution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(1): 31-38.
- [55] Lafferty B J, Ginder-Vogel M, Sparks D L. Arsenite oxidation by a poorly-crystalline manganese oxide. 3. Arsenic and manganese desorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(21): 9218-9223.
- [56] Ona-Nguema G, Morin G, Wang Y H, *et al.* XANES evidence for rapid arsenic(III) oxidation at magnetite and ferrihydrite surfaces by dissolved O₂ via Fe²⁺-mediated reactions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(14): 5416-5422.
- [57] Gorny J, Billon G, Lesven L, *et al.* Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **505**: 423-434.

CONTENTS

| | | |
|---|--|---------|
| Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015 | WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i> | (1) |
| Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing | XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> | (9) |
| Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants | ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> | (18) |
| Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi | HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i> | (27) |
| Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea | ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i> | (38) |
| Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province | YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i> | (49) |
| Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing | WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i> | (57) |
| Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model | WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i> | (68) |
| Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed | CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i> | (77) |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir | YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> | (89) |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin | ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i> | (99) |
| Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China | WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i> | (109) |
| Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Groundwater in Beijing | CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> | (117) |
| Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River | YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i> | (123) |
| Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China | ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i> | (130) |
| Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment | ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i> | (137) |
| Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate | DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> | (145) |
| Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation | PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i> | (152) |
| Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions | MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i> | (161) |
| Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal | ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i> | (170) |
| Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid | MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> | (179) |
| Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol | REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i> | (187) |
| Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater | ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i> | (195) |
| Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor | XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i> | (202) |
| Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor | DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i> | (212) |
| Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation | CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i> | (219) |
| Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System | GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> | (227) |
| Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant | LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> | (232) |
| Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process | LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i> | (239) |
| Combined Process of DNBf-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal | ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i> | (247) |
| Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge | SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> | (256) |
| Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor | ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> | (263) |
| Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion | HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i> | (269) |
| Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin | LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i> | (276) |
| Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge | LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i> | (284) |
| Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation | WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i> | (292) |
| Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter | YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> | (300) |
| Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District | WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i> | (310) |
| Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System | HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i> | (321) |
| Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling | CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> | (331) |
| Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi | LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i> | (339) |
| Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions | ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> | (348) |
| Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration | XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i> | (355) |
| Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale | LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i> | (363) |
| Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals | ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> | (371) |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area | LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i> | (379) |
| Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash | ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i> | (389) |
| Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures | FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i> | (399) |
| Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System | LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i> | (406) |
| Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream | ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i> | (415) |
| Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation | DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i> | (422) |
| Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil | WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i> | (430) |
| Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies | ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i> | (438) |
| Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake | YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i> | (450) |
| Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures | ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i> | (460) |
| Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators | ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i> | (467) |