Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.1
第40卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第1期
2019年1月15日

目 次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警 $PM_{2.5}$ 成因分析及效果评估 …… 吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦(1)
长三角地区重点源减排对 $PM_{2.5}$ 浓度的影响 …… 于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析 …… 戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东(24)
京津冀及周边地区 $PM_{2.5}$ 时空变化特征遥感监测分析 …… 陈辉, 厉青, 李营, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉(33)
MODIS C006 气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性 …… 王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响 …… 赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳(55)
天津夏季边界层低层大气中 PAN 和 O_3 的输送特征分析 …姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹(67)
成都冬季 $PM_{2.5}$ 化学组分污染特征及来源解析 …… 吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健(76)
郑州市冬季大气 $PM_{2.5}$ 传输路径和潜在源分析 …… 段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹(86)
常州春季 $PM_{2.5}$ 中 WSOC 和 WSON 的污染特征与来源解析 …… 李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东(94)
天津隧道机动车 VOCs 污染特征与排放因子 …… 孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征 …… 梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝结颗粒物在 WFGD、WESP 中的转化特性 …… 杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性 …… 阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放 …… 张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀(135)
SCR 装置对焦炉煤气燃烧废气中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的协同脱除 …… 任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义 …… 桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟(149)
夏季闽江 CDOM 的空间分布与降解特征 …… 程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈苇, 杨丽阳(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体 CDOM 三维荧光光谱平行因子分析 …… 朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏(164)
基于 UV-vis 及 EEMs 解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量 DOM 的光谱特征及来源 …… 周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性 …… 李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面 CO_2 交换通量及其影响因素 …… 罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用 …… 李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征 …… 李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例 …… 丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量 …… 李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源 …… 苗迎, 孔祥胜, 李成展(239)
沈抚新城地下水中 PAHs 的污染特征及健康风险评价 …… 张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁垠涛, 于晓华(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险 …… 付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭(256)
原水性质对新型含 Ca^{2+} 复合混凝剂混凝过程的影响 …… 曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用 …… 李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国(273)
MoS_2/BiOI 复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能 …… 张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星 …… 倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖(293)
不同类型 LDHs 负载改性麦饭石对Cr(Ⅵ)吸附性能 …… 张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能 …… 邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化 …… 唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设(318)
不同外电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应 …… 胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响 …… 崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶(336)
进水 C/P 对 SNEDPR 系统脱氮除磷性能的影响 …… 甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明(343)
不同污泥龄(SRT)对 SNEDPR 系统脱氮除磷影响 …王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆(352)
后置短程反硝化 AOA-SBR 工艺实现低 C/N 城市污水的脱氮除磷 …… 巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行 …… 李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰(369)
低温 SNAD 颗粒污泥工艺启动方式 …… 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性 …… 严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响 …… 冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊(392)
紫色土 N_2O 排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应 …… 黄容, 高明, 王蓥燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征 …… 张双双, 靳振江, 贾远航, 李强(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测分析 …… 孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化 …… 贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估…… 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志辉, 韩科, 阮心玲(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响 …… 杨伟光, 王美娥, 陈卫平(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价 …… 林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征 …… 许议元, 何天容(461)
Cd、Zn 交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响 …… 郭俊姆, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹(470)
不同浓度镧处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响 …… 王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析 …… 王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成(488)
6 种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响 …… 邹亚丹, 徐攀攀, 张哲, 李富云, 李锋民(496)
一种负载功能型微生物的营养缓释填料的制备及性能评价 …… 冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟(504)
《环境科学》征订启事(113) 《环境科学》征稿简则(238) 信息(93, 262, 342)

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第 40 卷 第 1 期 2019 年 1 月
Vol. 40, No. 1 Jan., 2019

硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化

贾欠欠[1], 李伟[1*], 王亚男[1], 段晋明[1], 刘玉灿[2]

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 烟台大学土木工程学院, 烟台 264005)

摘要: 自然界中砷(As)主要被吸附在铁氧矿物上, 吸附态砷从铁氧矿物释放至水体是水中砷污染的主要来源. 在此过程中, 微生物起着至关重要的作用. 本研究的目的是探究加入硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio vulgaris* DP4 对吸附态砷迁移转化的影响. 结果表明, 0 h 两体系砷释放量均为 0 μmol·L^{-1}. 与对照组相比, 前 84 h DP4 促进了吸附态五价砷[As(Ⅴ)]的脱附, 在 13 h 砷的释放量达到最大值 12.6 μmol·L^{-1}, 占初始总吸附量(16 μmol·L^{-1})的 79%, 是对照组(1.5 μmol·L^{-1})的 8.4 倍. 而在 84 h 之后, DP4 体系的砷浓度低于非生物对照组, 表明溶解态砷被再次固定. 此过程中, 砷的释放量与氧化还原电位(Eh)显著相关(P = 0.001). XRD 结果表明, 在 DP4 作用下针铁矿的结晶度降低了 50%, 且结晶度越低, 吸附能力越强, 这可能是后期砷被再次固定的原因之一. 同时 SEM-EDS 表明 DP4 使得针铁矿发生团聚, 部分被转化为硫铁矿. As 的 XANES 结果表明固相中没有硫化砷生成, 这进一步证明固相中生成的主要是硫铁矿, 它对砷的再吸附导致了后期 DP4 体系中溶解态砷的浓度低于非生物对照组. 此外, 在固相中检测出了 19% 的As(Ⅲ), 而液相中并未检测出溶解态的As(Ⅲ), 据此推测硫酸盐还原菌原位还原了吸附态As(Ⅴ).

关键词: *Desulfovibrio vulgaris* DP4; 吸附态砷; 迁移转化; 针铁矿; 原位还原; 硫酸盐还原菌

中图分类号: X172 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)01-0430-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201806094

Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria

JIA Qian-qian[1], LI Wei[1*], WANG Ya-nan[1], DUAN Jin-ming[1], LIU Yu-can[2]

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: In the natural environment, arsenic (As) is mainly adsorbed on iron oxide minerals. The release of adsorbed arsenic from iron oxide minerals to the water is the main source of arsenic pollution. Microbes play a crucial role for this process. The purpose of this study was to investigate the effect of the sulfate-reducing bacteria *Desulfovibrio vulgaris* DP4 on the transformation and mobilization of As. The experimental results show that the released As concentration of the two systems is 0 μmol·L^{-1} at 0 h. Compared with the control, DP4 promotes the desorption of As(Ⅴ) before the 84 h incubation process. The released As concentration reaches the maximum value of 12.6 μmol·L^{-1} at 13 h, accounting for ~79% of the initial total adsorbed As (16 μmol·L^{-1}). The maximum released As concentration is ~8.4 times higher than that of the control (1.5 μmol·L^{-1}). After 84 hours, the concentration of the released As in the DP4 system is lower than the abiotic control, which suggests that the released As is readsorbed on the solid surface. During the incubation process, the As mobility is significantly correlated with Eh. The XRD results show that the crystallinity of the solid samples in the DP4 system decreases by ~50%. In general, a lower crystallinity of the adsorbent indicates a higher adsorption capacity. This may be one important reason for the As readsorption after 84 h. In addition, the SEM shows that goethite is agglomerated by DP4 and the EDS results indicate that goethite is partially transformed to an Fe-S mineral. Based on XANES, arsenic-sulfur minerals were not detected in the solid phase, which further confirms the SEM-EDS results, that is, that Fe-S minerals formed in the solid phase, rather than As_2S_3(AsS). The released As was readsorbed on the secondary iron mineral, resulting in a lower dissolved As concentration in the DP4 system than in the abiotic control. Furthermore, 19% As(Ⅲ) was detected in the solid phase while dissolved As(Ⅲ) was not determined during the incubation process. The results suggest that sulfate-reducing bacteria may directly reduce adsorbed As(Ⅴ) to As(Ⅲ).

Key words: *Desulfovibrio vulgaris* DP4; adsorbed arsenic; transformation; goethite; *in situ* reduction; sulfate reducing bacteria(SRB)

水体砷(As)污染严重威胁人类健康[1]. 水体砷的污染主要来源于吸附态砷的释放[2]. 自然界中砷主要是吸附在铁氧化物上, 如针铁矿、水铁矿、赤铁矿等[3~6]. 铁相溶解和砷形态转变是促进吸附态砷释放至水体的主要因素[7, 8].

微生物在砷的迁移转化过程中起着至关重要的作用, 它们通过改变吸附载体和吸附态砷的赋存形态及价态影响砷的迁移转化[9, 10]. 近年来, 人们发现硫酸盐还原菌(SRB)介导的硫酸盐还原过程间接参与了砷的生物地球化学循环[11~14]. 生物产生的负二价硫(S^{2-}), 可将五价砷[As(Ⅴ)]还原为三价

收稿日期: 2018-06-11; **修订日期**: 2018-07-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373123); 陕西省教育厅专项科研基金项目(16JK1447); 山东省自然科学基金项目(ZR2017BEE016)

作者简介: 贾欠欠(1992~), 女, 硕士, 主要研究方向为硫还原菌介导的砷去除机制, E-mail:1549456516@qq.com

* 通信作者, E-mail:liwei@xauat.edu.cn

砷[As(Ⅲ)]，As(Ⅲ)与 S^{2-} 生成硫化砷(AsS/As_2S_3)沉淀从而固定砷[15]. 关于砷的还原过程是原位固相还原还是砷释放之后再还原还存在争议[16~18]. Ohtsuka 等[16]的研究发现，吸附在铁氧化物表面的As(Ⅴ)可被直接还原为As(Ⅲ). 相反，Huang 等[17]在水溶液中证明As(Ⅴ)先从氧化铁中解吸，然后被 *Shewanella putrefaciens* 菌株 CN-32 还原成As(Ⅲ). Luo 等[18]认为吸附在固体表面的As(Ⅴ)的还原是可以忽略的，或至少比溶解的As(Ⅴ)在水相中的还原要慢得多. 此外，能否生成硫化砷沉淀与 S/As 浓度比、pH、Eh 密切相关[19~23]. S^{2-}/As 浓度比越高越有可能生成硫化砷沉淀，但 S^{2-} 若进一步增加，As_2S_3 沉淀可能由于砷-硫络合物的形成而变得可溶[18]；pH 值与水中砷含量呈正相关性，在中性或偏酸性时有利于As(Ⅲ)存在[24]；Eh 越高，砷越容易被吸附，Eh 持续下降会导致砷释放增加，但在强还原条件下能生成硫化砷矿物[21]. 近年来，微生物菌群介导下的吸附态砷的迁移转化研究非常多[18,25~28]. 而关于单一硫酸盐还原菌介导下砷的迁移转化机制的研究是较少的[18].

另一方面，硫酸盐还原菌产生的 S^{2-} 还可还原固相铁矿物至二价铁，从而形成二次铁矿-硫化铁矿. 硫化铁矿可再次吸附释放出来的 As[29,30]. Couture 等[31]的研究发现，硫化铁矿对As(Ⅴ)的吸附能力大于原始铁矿物，此过程会再次固定溶解态砷；对于As(Ⅲ)，硫化铁矿的吸附能力不如原始铁矿物. 与此同时，固相铁的还原溶解会促进砷的释放[7,23]. 因而，二次铁矿再次固定砷还是促进砷的释放取决于铁矿物的变化. 在 SRB 作用下，铁氧化物会如何转变，这种转变对吸附态砷又会产生怎样的影响，还有待研究.

本文的目的是结合液相溶解态砷和固相吸附态砷的形态转化，研究 SRB 对吸附态砷的迁移转化过程，以期为自然界中吸附态砷的释放机制提供理论依据.

1　材料与方法

1.1　实验药品

氢氧化钾(KOH，优级纯)、磷酸氢二胺[$(NH_4)_2HPO_4$，分析纯]、磷酸氢二钾(K_2HPO_4，分析纯)、硝酸铁[$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]、浓盐酸(HCl，优级纯)、乳酸钠($C_3H_5O_3Na$，化学纯)均由国药集团化学试剂(北京)有限公司生产. 硼氢化钾(KBH_4，原子荧光专用)购自天津南开允公合成技术有限公司，氢氧化钠(GR，97%，片状)购自阿拉丁公司，改良巴尔斯氏培养基基础购自山东拓普生物工程有限公司.

1.2　实验菌株

本研究选用的菌种为本实验室分离的菌株 *Desulfovibrio vulgaris* DP4，能在厌氧条件下以乳酸根作为电子供体，硫酸根作为电子受体供其生长.

1.3　培养基的制备

菌株生长培养基为改良巴尔斯氏培养基，称取改良巴尔斯氏培养基基础 10 g 于 1 L 去离子水(加热煮沸 30 min 并充氮气直至冷却)中使其完全溶解，分装后各充 10 min 氮气再次除氧，121℃高压灭菌 30 min，冷却至常温. 每 100 mL 添加 1 支 S2211(含 0.35 g 乳酸钠和 0.05 g 磷酸氢二钾)，混匀，备用.

1.4　针铁矿的制备

参照 Schwertmann 等[32]修正的方法，称取 48.5 g 的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，24.6 g 的 KOH 分别装于 200 mL 和 100 mL 的塑料杯中. 将 KOH 溶液逐滴加入至 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 中，并不断搅拌. 接着将上述混合液稀释至 400 mL. 水浴加热 70℃，持续 60 h 后，用乙醇清洗两遍. 最后在真空干燥箱 60℃下干燥 2 h 即可.

1.5　实验方法

称量 100 mg 的针铁矿于 50 mL 的离心管中，加入 2 mL 配制好的 1 μmol·L^{-1}的As(Ⅴ)溶液并用超纯水定容到 50 mL，盖上盖子放置转盘 12 h 使其吸附. 将其取下进行12 000 r·min^{-1}、5 min 离心，取上清液保存，然后用超纯水清洗 3 次去除未吸附的砷，最终针铁矿上的吸附态砷浓度为 1.2 g·kg^{-1}，接近实际高砷污染土壤中的砷浓度[33]. 最后用封口膜包裹进行灭菌. 对保存在 -80℃冰箱中的 DP4 菌种在厌氧箱中进行活化，在接入 2% 的 DP4 保存菌液于 100 mL 的新鲜培养基中，然后放置于30℃下恒温培养. 所有实验操作均是在厌氧箱(N_2环境，氧气含量低于 0.1 mg·L^{-1})中完成. 将 100 mg 已灭过菌并吸附了砷的针铁矿加入到 100 mL 培养基中. 将上述活化菌体分别接种到里面，对照组没有接入任何菌体，所有处理包括对照组都进行 3 组平行样，30℃下恒温培养. 在加入菌体 0、5、13、24、29、35、48、60、72、83、96、120、144、168 h 时采集混悬液 0.22 μm，过滤测定液相中As(Ⅲ)和As(Ⅴ)，在未加入菌体0、6、12、24、48、55、72、84、96、120、144、168 h 采集混悬液 0.22 μm，过滤测定液相中As(Ⅲ)和As(Ⅴ)，并分别在取样同时检测体系中的 Eh 及 pH. 培养结束后，将溶液离心，在厌氧箱中倒掉上清液，收集沉淀物，

用冷冻干燥机(LGJ 冷冻干燥机，北京松源华兴科技发展有限公司)干燥后保存，一部分用于 X 射线衍射(XRD，德国 Bruker 公司)分析和场发射扫描电镜(FE-SEM，SU-8 000，Hitachi)观察. 另一部分用于 X 射线吸收近边结构[XANES，台湾同步辐射光源(NSRRC)]分析.

1.6 溶液样品的分析与测定

将定期采集的混悬液用 0.22 μm 的滤膜过滤后，采用高效液相色谱-原子荧光光谱仪(AFS-8130，吉天，中国)测定溶液中的砷形态和含量. HPLC-AFS 对As(Ⅲ)和As(Ⅴ)的检出限分别为 0.7 $\mu g \cdot L^{-1}$和 1.7 $\mu g \cdot L^{-1}$. 溶液中 Eh 的测定使用氧化还原电位测定仪(Thermo Scientific，美国). 溶液中 pH 的测定使用 pH 测定仪(Mettler Toledo，上海).

1.7 实验表征

1.7.1 X 射线衍射分析(XRD)

固体样品 XRD 表征使用德国 Bruker 公司 D8 Focus 型多晶 X 射线衍射仪，采用 Cu 靶陶瓷 X 光管. 样品置于单晶硅片上铺平，厚度为 0.5 mm，扫描范围为 2θ 从 15°～90°. 数据分析使用 MDI Jade 6 软件，利用粉末衍射联合会国际数据中心(JCPDS-ICDD)提供的各种物质标准粉末衍射资料(PDF)进行对照分析. 相对结晶度用样品的衍射峰面积与参比样衍射峰面积的百分比值表示[34]，用实验室制备的针铁矿作为参比样.

1.7.2 FE-SEM 表征

SEM 表征使用 Hitachi 公司 SU-8000，冷场发射枪，加速电压：0.5 ～30 kV，分辨率：1.5 nm(15 kV)，5 nm(1 kV)，能谱可鉴定的元素成分：Be-U，分辨率：137 eV.

1.7.3 X 射线吸收近边结构(XANES)

固体样品在真空下冷冻干燥，密封在两层卡普顿胶带之间进行分析. 在台湾同步辐射装置(NSRRC)的 01C1 波束线上采集了 As 的 K 边(11 867 eV)从 －150 ～300 eV 的 XANES 光谱. 同时分析了 Na_3AsO_4、Na_3AsO_3、As_2S_3 和 Goethite-As(Ⅴ)标品. 在 IFEFFIT 计算机软件包中用 Athena 程序对光谱进行分析，进行能量标定、多次扫描平均、背景减法、归一化和线性拟合. 在拟合过程中不允许能量转移，单个砷形态的权重被限制在 0～1 之间，所有组分之和被限制为 1.

1.8 数据分析

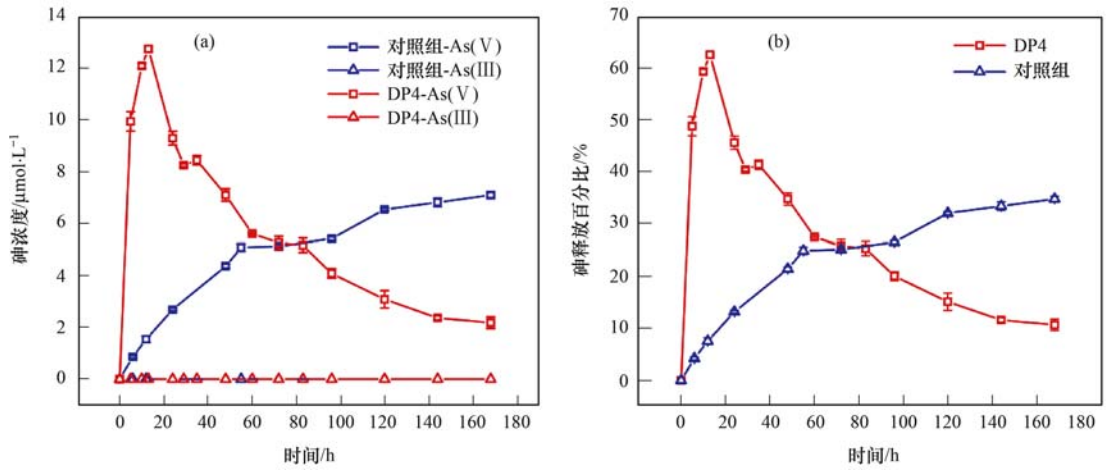
本研究数据分析采用软件 SPSS Statistics (version 20.0，IBM)和 OriginPro 8 进行，独立样品 t 检验用于判定处理与对照之间是否存在显著差异. 当 $P<0.05$ 时，认为是显著相关.

2 结果与讨论

2.1 砷的释放及还原

As 的形态及浓度变化如图 1(a)所示，未加菌的对照组中As(Ⅴ)逐渐释放进水体，最终在 60 h 后达到大概 6 $\mu mol \cdot L^{-1}$后趋于稳定. 然而在 DP4 中，第 13 h 砷的释放量达到最大值(12.6 $\mu mol \cdot L^{-1}$)，占总吸附量的 79%，是对照组第 13 h 释放量(1.5 $\mu mol \cdot L^{-1}$)的 8.4 倍. 13 h 之后，As(Ⅴ)浓度逐渐降低，84 h 后 DP4 体系中的 As(Ⅴ)的浓度低于空白对照. 作者推测初期砷大量释放是由于铁矿物和吸附态砷形态的改变造成吸附态五价砷的释放，此过程与体系中 pH、Eh 的变化密切相关[21, 35]. 后期砷的再次固定可能是由于砷硫矿物的生成或新生的二次铁矿对砷的再吸附[23, 36]，为了验证这个猜测，其后对固相进行了表征.

另一方面，对照组和 DP4 中，溶解态砷的形态



(a)两个体系中As(Ⅴ)、As(Ⅲ)随时间的变化；(b)砷释放的百分比随时间的变化

图 1 菌株 DP4 处理下 As 浓度及形态的变化

Fig. 1 Change of As concentrations and species as a function of the incubation time mediated by DP4

主要是以As(Ⅴ)为主，没有检测到As(Ⅲ)的存在. 出现这种现象有两种可能，一是 DP4 还原了溶解态 As(Ⅴ)至As(Ⅲ)后，As(Ⅲ)又全部吸附至固相；二是菌株 DP4 不能还原溶解态砷. 对于第一个可能性，因为 As(Ⅴ)在针铁矿上的吸附力要强于 As(Ⅲ)，在溶液中有大量 As(Ⅴ)的情况下，As(Ⅲ)不可能全部再吸附到固相中[37]. 因此，推测在该实验体系中，DP4 没有还原溶解态砷. 这一现象与之前的研究结果相悖. 在之前的研究工作中，DP4 与吸附态 As(Ⅴ)共存时，会释放出 As(Ⅲ)，即 DP4 可将As(Ⅴ)还原为As(Ⅲ)，并释放入水体[18]. 造成此差异可能的原因是吸附载体的不同，之前的研究中 As 是吸附在稳定的二氧化钛上，而此体系中是吸附在铁氧化物上. 此结果说明铁氧化物的存在可能阻碍了砷还原的过程[23].

2.2　pH 和 Eh 的变化

pH 值随时间的变化如图 2 所示，在非生物对照中，pH 值保持在 7.60 左右，几乎没有变化. 加入菌株 DP4 的实验中，溶液中的 pH 值从最初的 7.63 增加到 7.80. 这是由于 DP4 将乳酸根氧化生成乙酸，生成 CO_2，增加了溶液的碱度造成的[38]. Smedley 等[8]发现地下水中的砷浓度与 pH 值成正相关性的规律，从酸性到中性条件下基本没有吸附态砷释放；当 pH 值增加，特别是 pH >8.50 时，显著促进砷的释放. 在该实验体系中，pH 值随时间的波动在 7.60 ~ 7.80 之间变化，对砷释放量的影响不大，因而在该实验体系中，pH 值并非影响砷释放的主要因素.

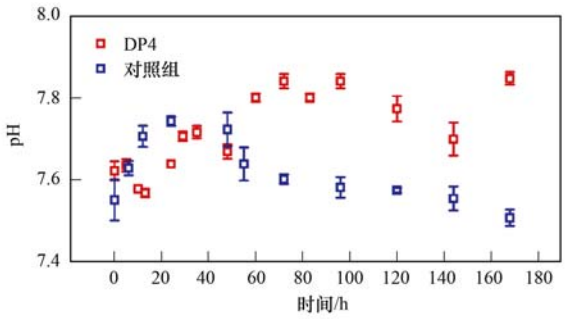
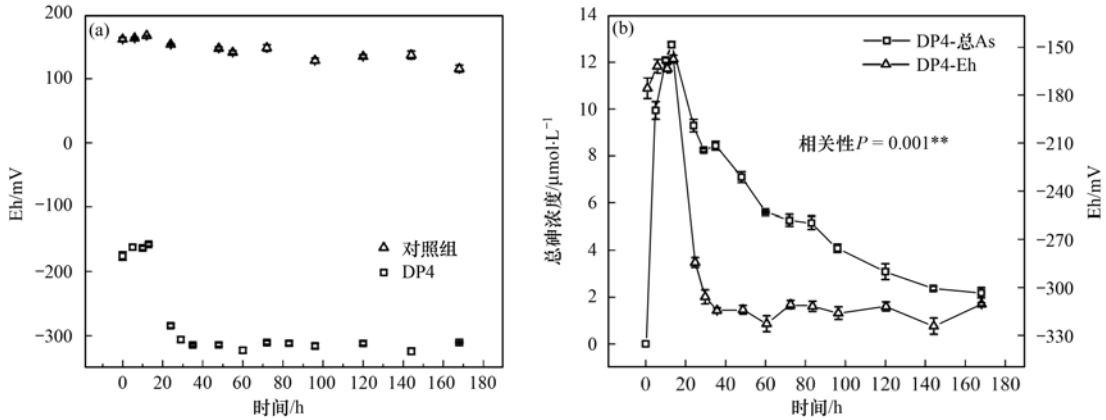


图 2　pH 随时间的变化

Fig. 2　Change of the pH as a function of the incubation time

Eh 值随时间的变化如图 3(a)所示，在对照组中，Eh 值维持在 110 ~ 160 mV 之间，基本处于稳定环境. 而 DP4 中，在前 13 h，Eh 从 -175.7 mV 上升到 -157.4 mV 左右，在 13 h 之后，Eh 从 -157.4 mV 降低到 -311 mV 左右. Cruz 等[38]发现加入 SRB 后，Eh 从原来的(230 ± 50) mV 降低到(-310 ± 50) mV，与本实验结果一致.

有趣的是，加入菌株 DP4 体系中，总砷的浓度同 Eh 的变化显著相关($P = 0.001$)，因而推测 Eh 可能对砷的释放影响较大[图 3(b)]. Carraro 等[21]的研究也发现，在氧化条件下，砷较易被吸附；当 Eh 在 -100 mV 和 -215 mV 之间，吸附态砷易被释放；当 Eh 小于 -215 mV 时，溶解态砷被再次固定，生成砷-硫矿物或者与硫铁矿共沉淀[21, 36]. 此体系中，DP4 中的 Eh 低于 -215 mV，是否生成了砷-硫矿或硫铁矿，为此对固相进行了研究.



(a)两个体系中 Eh 随时间的变化；(b)DP4 体系总砷浓度及 Eh 随时间的变化

图 3　菌株 DP4 处理下 Eh 和总砷浓度随时间的变化

Fig. 3　Change of Eh and the concentrations of total dissolved As as a function of the incubation time mediated by DP4

2.3　固相的变化

首先通过 XRD 对吸附载体针铁矿的形态结构变化进行表征，如图 4 所示，其相对结晶度变化如表 1 所示. 两体系中有晶形结构的铁相仍以针铁矿为主. 不同之处在于，对照组 XRD 谱图中针铁矿的峰强度相较初始针铁矿变化不大(109%)，说明培养基本身对针铁矿的结晶度影响不大. 而 DP4 中的针铁矿的峰强度相较初始针铁矿有显著降低(50%)，说明在 DP4 作用下，针铁矿向无定形铁矿转化. 一般而言，矿物结晶度越低，吸附砷能力越

强[39]. 这可能是 DP4 中在 13 h 后溶解态砷再次固定至固相的原因[图 1(a)].

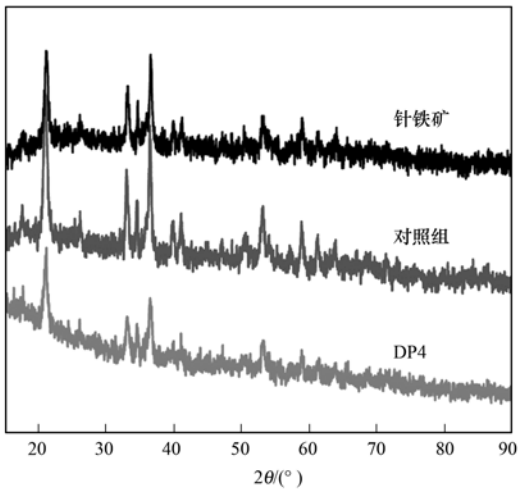


图 4 固体样品的 XRD 谱图

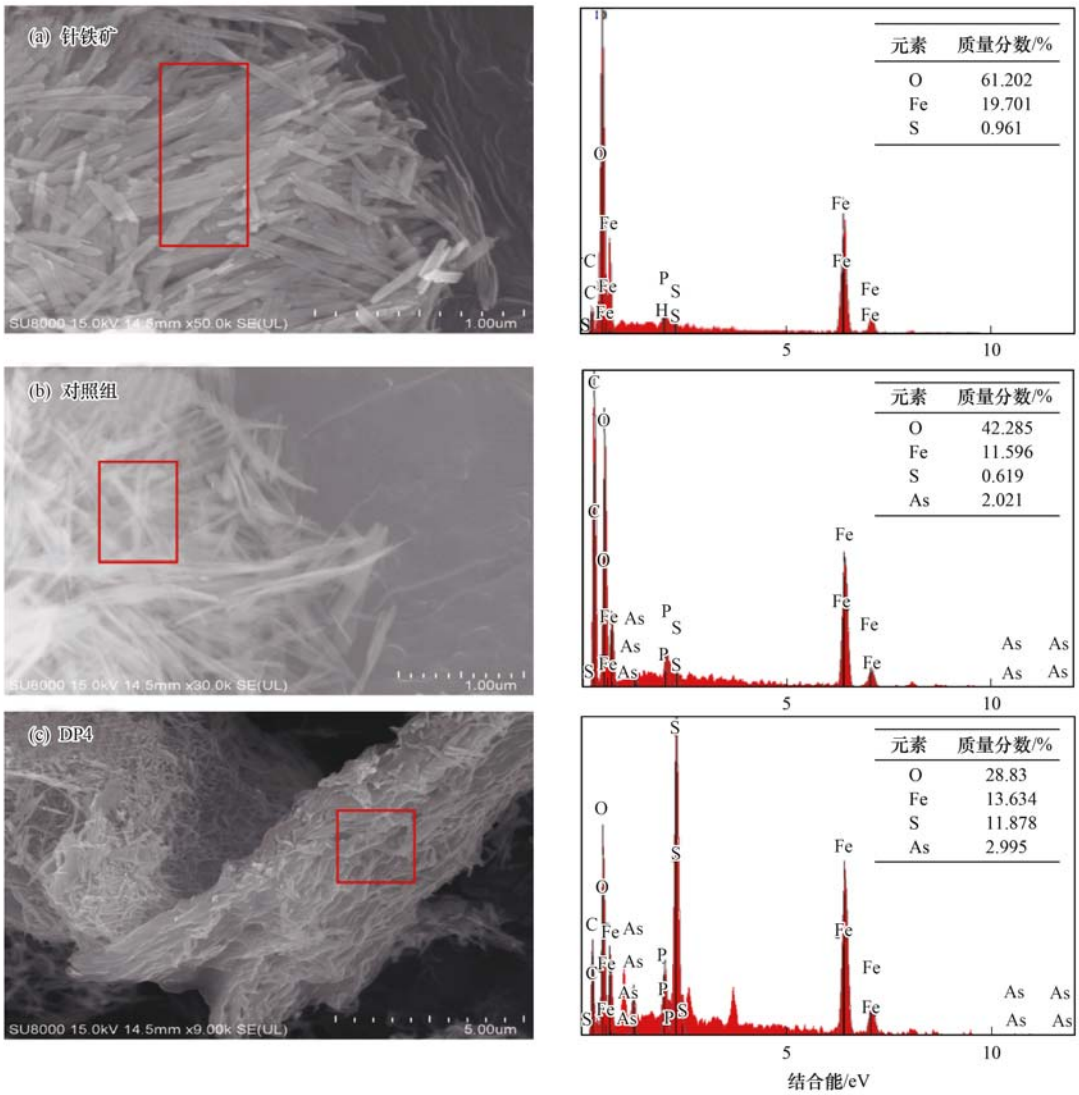
Fig. 4 XRD spectra of solid samples

表 1 固体样品相对于初始针铁矿的相对结晶度

Table 1 Relative crystallinity of solid samples

项目	对照组	菌株 DP4
相对结晶度/%	109	50

进一步通过扫描电子显微镜 SEM(图 5)对固相形貌变化进行表征, 发现在菌株 DP4 作用下, 针铁矿会发生团聚, 可能是由于微生物分泌物的黏蛋白诱导的[40]. 此外, 通过 SEM-EDS 的结果分析中发现, 初始针铁矿[图 5(a)]和对照组[图 5(b)]固相中, 元素组成以铁(Fe)和氧(O)为主, 元素硫(S)的原子含量均低于 1%, 与针铁矿分子式[FeO(OH)]一致. 然而, 在加入 DP4 的体系中, S 的原子含量显著增多(12%), 可能是生成硫化砷或者硫化铁. 如果生成的只是硫化砷, 根据吸附态砷的含量(1.2 $g \cdot kg^{-1}$)和其方程式 As_2S_3/AsS, 其固相硫的原子含量应为 0.08% 左



图中红色方框部分是做 EDX 的部分

图 5 两体系的固体样品及原始样品的 SEM 图及 EDX 分析结果

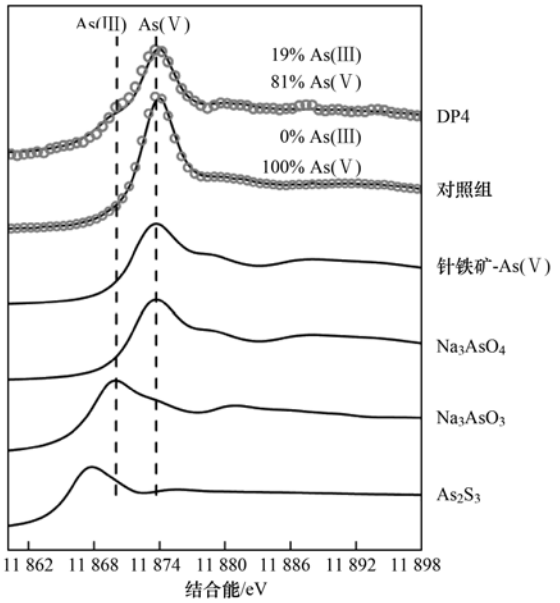
Fig. 5 SEM images and EDX of solid samples of the two systems and the original sample

右. 由此可见，DP4 中高达 12% 的硫含量，主要是由于硫铁矿的生成.

2.4　固相上砷的形态及结合

为了进一步验证固相中是否生成了硫化砷沉淀，As K-edge XANES 光谱用于分析固体上砷的形态，结果如图 6 和表 2 所示. 对照组中，固体中 As(Ⅴ)含量占 100%，与初始针铁矿吸附状态一致. 在 DP4 的体系中，没有检测到硫化砷的存在. 之前的研究结果表明，只有 As(Ⅲ)/S(摩尔比，下同)≥0.22 时才会生成砷-硫矿物，当 As(Ⅲ)/S < 0.03 时则不会生成硫化砷矿物[18]. 而在本实验研究中 As(Ⅲ)/S 低于 0.03，所以没有砷化硫生成. 另一方面，有研究也表明[23]，S^{2-} 优先与铁相反应生成硫化铁(即 FeS 或 FeS_2)作为二次沉淀物，之后，As(Ⅲ)则可与新生成的二次沉淀物通过吸附或共沉淀被再次固定. 因此，在本实验体系中，硫化砷的生成不仅受 As(Ⅲ)/S 摩尔比的限制，铁相的存在也是阻碍其生成的重要原因之一.

此外，虽然没有检测到溶解态 As(Ⅲ)(图 1)，固相中却存在 19% 的 As(Ⅲ). 因而推测 DP4 可以原位固相还原 As(Ⅴ). 之前关于微生物与吸附态砷还原的相互作用研究中，液相固相均检测到还原的 As(Ⅲ)，因而较难判断微生物是否原位还原吸附态砷[18, 19, 41]. 而关于单一 SRB 作用下是原位固相还原还是溶解态还原鲜有提及. 本实验第一次提供了直接证据证明了硫还原菌可以原位还原吸附态 As(Ⅴ)至 As(Ⅲ)的过程.



圆点是原始数据，实线是线性拟合

图 6　固相上砷 K 边的 XANES 分析

Fig. 6　Observed and linear combination-fitted XANES spectra for the K edge of As for solid samples

表 2　固相上砷的 XANES 光谱的线性组合拟合结果[1)]

Table 2　Linear fit results for the XANES spectra for arsenic in the solid phase

项目	对照组	DP4
针铁矿-As (Ⅴ)	100(8.6)	81(7.8)
Na_3AsO_3	0	19(5.3)
As_2S_3	0	0
R-factor	0.002 7	0.014 2
Chi-square	0.145 8	0.558 6
Reduced Chi-square	0.001 8	0.006 7

1)括号内的数值表示拟合数值的波动误差；R-factor < 0.02 表示拟合结果合理；Reduced Chi-square = Chi-square/($N_{idp} - N_{var}$) = (N_{idp}/N_{pts}) . $\sum_i \frac{[(data_i - fit_i)/\varepsilon_i]^2}{N_{idp} - N_{var}}$，式中，$N_{idp}$ 表示模型拟合中的独立点数，N_{pts} 表示数据点总数，N_{var} 表示拟合中的变量数，ε_i 表示不确定性

3　结论

(1)本文研究了硫酸盐还原菌 DP4 介导下，对吸附在针铁矿上的砷的迁移转化的影响. 结果发现，前期 DP4 促进了砷的释放，而后期抑制了砷的释放，砷的释放与氧化还原电位显著相关.

(2)砷的释放量减少不是由于与 S 耦合生成硫化砷物质沉淀，而是再次吸附到二次铁矿上.

(3)吸附载体针铁矿形态的改变是影响砷再次吸附的关键因素. 在 DP4 作用下，针铁矿的结晶度降低了 50%，且发生明显团聚.

(4)由于溶解态中没有检测到 As(Ⅲ)的存在，而固相中却检测到 19% 的 As(Ⅲ)，推测 DP4 能原位固相还原 As(Ⅴ).

参考文献：

[1] Mitchell V L. Health risks associated with chronic exposures to arsenic in the environment[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2014, **79**(1): 435-449.

[2] Jing C Y, Liu S Q, Meng X G. Arsenic remobilization in water treatment adsorbents under reducing conditions: Part I. Incubation study[J]. Science of the Total Environment, 2008, **389**(1): 188-194.

[3] Maillot F, Morin G, Juillot F, *et al*. Structure and reactivity of As(Ⅲ)-and As(Ⅴ)-rich schwertmannites and amorphous ferric arsenate sulfate from the Carnoulès acid mine drainage, France: comparison with biotic and abiotic model compounds and implications for As remediation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, **104**: 310-329.

[4] Mohan D, Pittman C U Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **142**(1-2): 1-53.

[5] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(5): 517-568.

[6] Pichler T, Veizer J, Hall G E M. Natural input of arsenic into a coral-reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe(Ⅲ) oxyhydroxides[J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(9): 1373-1378.

[7] Yang C L, Li S Y, Liu R B, *et al*. Effect of reductive dissolution of iron (hydr) oxides on arsenic behavior in a water-sediment

system: first release, then adsorption [J]. Ecological Engineering, 2015, **83**: 176-183.
[8] Ma J, Guo H, Lei M. Disparity of adsorbed arsenic species and fractions on the soil and soil colloids [J]. Procedia Earth & Planetary Science, 2017, **17**: 642-645.
[9] Muehe E M, Scheer L, Daus B, *et al*. Fate of arsenic during microbial reduction of biogenic versus Abiogenic As-Fe(Ⅲ)-mineral coprecipitates [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(15): 8297-8307.
[10] Langumier M, Sabot R, Obame-Ndong R, *et al*. Formation of Fe(Ⅲ)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria [J]. Corrosion Science, 2009, **51**(11): 2694-2702.
[11] Ye L, Liu W J, Shi Q T, *et al*. Arsenic mobilization in spent nZVI waste residue: effect of *Pantoea* sp. IMH [J]. Environmental Pollution, 2017, **230**: 1081-1089.
[12] Sun J, Quicksall A N, Chillrud S N, *et al*. Arsenic mobilization from sediments in microcosms under sulfate reduction [J]. Chemosphere, 2016, **153**: 254-261.
[13] Guo H M, Liu Z Y, Ding S S, *et al*. Arsenate reduction and mobilization in the presence of indigenous aerobic bacteria obtained from high arsenic aquifers of the Hetao basin, Inner Mongolia[J]. Environmental Pollution, 2015, **203**: 50-59.
[14] Polizzotto M L, Harvey C F, Sutton S R, *et al*. Processes conducive to the release and transport of arsenic into aquifers of Bangladesh [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, **102**(52): 18819-18823.
[15] Rittle K A, Drever J I, Colberg P J S. Precipitation of arsenic during bacterial sulfate reduction[J]. Geomicrobiology Journal, 1995, **13**(1): 1-11.
[16] Ohtsuka T, Yamaguchi N, Makino T, *et al*. Arsenic dissolution from Japanese paddy soil by a dissimilatory arsenate-reducing bacterium *Geobacter* sp. OR-1 [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(12): 6263-6271.
[17] Huang J H, Voegelin A, Pombo S A, *et al*. Influence of arsenate adsorption to ferrihydrite, goethite, and boehmite on the kinetics of arsenate reduction by *Shewanella putrefaciens* strain CN-32 [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(18): 7701-7709.
[18] Luo T, Tian H X, Guo Z, *et al*. Fate of Arsenate adsorbed on Nano-TiO_2 in the presence of sulfate reducing bacteria [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(19): 10939-10946.
[19] ThomasArrigo L K, Mikutta C, Lohmayer R, *et al*. Sulfidization of organic freshwater flocs from a minerotrophic peatland: speciation changes of iron, sulfur, and arsenic [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(7): 3607-3616.
[20] Rodriguez-Freire L, Moore S E, Sierra-Alvarez R, *et al*. Arsenic remediation by formation of arsenic sulfide minerals in a continuous anaerobic bioreactor [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2016, **113**(3): 522-530.
[21] Carraro A, Fabbri P, Giaretta A, *et al*. Effects of redox conditions on the control of arsenic mobility in shallow alluvial aquifers on the Venetian Plain (Italy)[J]. Science of the Total Environment, 2015, **532**: 581-594.
[22] Rodriguez-Freire L, Sierra-Alvarez R, Root R, *et al*. Biomineralization of arsenate to arsenic sulfides is greatly enhanced at mildly acidic conditions [J]. Water Research, 2014, **66**: 242-253.
[23] Fan L J, Zhao F H, Liu J, *et al*. The As behavior of natural arsenical-containing colloidal ferric oxyhydroxide reacted with sulfate reducing bacteria [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **332**: 183-191.
[24] Smedley P L, Nicolli H B, Macdonald D M J, *et al*. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(3): 259-284.
[25] Stuc kman M Y, Corrigan L N, Lenhart J J. Biotic arsenic release from spent adsorbents under anaerobic landfill conditions [J]. Applied Geochemistry, 2017, **78**: 321-333.
[26] Moon H S, Kim B A, Hyun S P, *et al*. Effect of the redox dynamics on microbial-mediated As transformation coupled with Fe and S in flow-through sediment columns [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **329**: 280-289.
[27] Le Pape P, Battaglia-Brunet F, Parmentier M, *et al*. Complete removal of arsenic and zinc from a heavily contaminated acid mine drainage via an indigenous SRB consortium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **321**: 764-772.
[28] Xu L Y, Wu X, Wang S F, *et al*. Speciation change and redistribution of arsenic in soil under anaerobic microbial activities [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **301**: 538-546.
[29] Kim M J, Nriagu J, Haack S. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan[J]. Environmental Pollution, 2002, **120**(2): 379-390.
[30] Savage K S, Tingle T N, O'Day P A, *et al*. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California [J]. Applied Geochemistry, 2000, **15**(8): 1219-1244.
[31] 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.
[32] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization (2nd ed.) [M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000.
[33] 刘杰, 张程程. 破解土壤砷污染困局[J]. 瞭望, 2008, (32): 17-18.
[34] 尹建军, 邢伟静, 李玉波, 等. ZSM-5 分子筛结晶度及晶粒大小的影响因素[J]. 分子催化, 2012, **26**(2): 162-168.
[35] Johnston S G, Burton E D, Keene A F, *et al*. Arsenic mobilization and iron transformations during sulfidization of As(Ⅴ)-bearing jarosite[J]. Chemical Geology, 2012, **334**: 9-24.
[36] Serrano J, Leiva E. Removal of arsenic using acid/metal-tolerant sulfate reducing bacteria: a new Approach for bioremediation of high-arsenic acid mine waters[J]. Water, 2017, **9**(12): 994.
[37] Amstaetter K, Borch T, Larese-Casanova P, *et al*. Redox transformation of arsenic by Fe(Ⅱ)-activated goethite (α-FeOOH)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(1): 102-108.
[38] Cruz Viggi C, Pagnanelli F, Cibati A, *et al*. Biotreatment and bioassessment of heavy metal removal by sulphate reducing bacteria in fixed bed reactors[J]. Water Research, 2010, **44**(1): 151-158.
[39] Jambor J L, Dutrizac J E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide[J]. Chemical Reviews, 1998, **98**(7): 2549-2585.
[40] Mathoera R B, Kok D J, Visser W J, *et al*. Cellular membrane associated mucins in artificial urine as mediators of crystal adhesion: an in vitro enterocystoplasty model[J]. The Journal of Urology, 2001, **166**(6): 2329-2336.
[41] Burton E D, Johnston S G, Kocar B D. Arsenic mobility during flooding of contaminated soil: the effect of microbial sulfate reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(23): 13660-13667.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 1

Jan. 15, 2019

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of $PM_{2.5}$ During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016 ····· LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, *et al.* (1)

Effects of Emission Reductions of Key Sources on the $PM_{2.5}$ Concentrations in the Yangtze River Delta ····· YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, *et al.* (11)

Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai ····· DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, *et al.* (24)

Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the $PM_{2.5}$ Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing ····· CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, *et al.* (33)

Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region ····· WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, *et al.* (44)

Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong ····· ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, *et al.* (55)

Transport Characteristics of PAN and O_3 in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer ····· YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, *et al.* (67)

Analysis of Pollution Characteristics and Sources of $PM_{2.5}$ Chemical Components in Chengdu in Winter ····· WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, *et al.* (76)

Transport Pathways and Potential Sources of $PM_{2.5}$ During the Winter in Zhengzhou ····· DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, *et al.* (86)

Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in $PM_{2.5}$ During Spring in Changzhou ····· LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, *et al.* (94)

Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel ····· SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, *et al.* (104)

Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles ····· MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, *et al.* (114)

Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP ····· YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, *et al.* (121)

Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant ····· RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, *et al.* (126)

Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing ····· ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, *et al.* (135)

Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment ····· REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, *et al.* (143)

Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin ····· GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, *et al.* (149)

Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer ····· CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, *et al.* (157)

Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary ····· ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, *et al.* (164)

Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs ····· ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, *et al.* (172)

Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir ····· LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, *et al.* (185)

Water-Air Interface CO_2 Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors ····· LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue (192)

Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application ····· LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, *et al.* (200)

Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiwuli Stream, Chaohu Lake Basin ····· LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, *et al.* (211)

Distribution and Bioavability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu ····· DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, *et al.* (219)

Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section) ····· LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, *et al.* (228)

Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City ····· MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan (239)

Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin ····· ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, *et al.* (248)

Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing ····· FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, *et al.* (256)

Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics ····· QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, *et al.* (263)

Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water ····· LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, *et al.* (273)

Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS_2/BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities ····· ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, *et al.* (281)

Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water ····· NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, *et al.* (293)

Adsorption of Cr(Ⅵ) in Water by Maifanite Modified with Different LDHs Coatings ····· ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, *et al.* (300)

Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water ····· XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, *et al.* (310)

Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese ····· TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, *et al.* (318)

Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage ····· HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, *et al.* (327)

Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitritation in the O/A-F/F Mode ····· CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, *et al.* (336)

Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System ····· ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, *et al.* (343)

Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System ····· WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, *et al.* (352)

Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process ··· GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, *et al.* (360)

Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules ····· LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, *et al.* (369)

Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature ····· LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, *et al.* (376)

Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest ····· YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, *et al.* (383)

Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields ····· FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, *et al.* (392)

Response of the Soil N_2O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil ····· HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, *et al.* (401)

Community Structure of CO_2-fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas ····· ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, *et al.* (412)

Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China ····· SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, *et al.* (421)

Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria ····· JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, *et al.* (430)

Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter ····· WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, *et al.* (437)

Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang ····· YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping (445)

Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin ····· LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, *et al.* (453)

Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake ····· XU Yi-yuan, HE Tian-rong (461)

Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in *Sedum aizoon* ····· GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, *et al.* (470)

Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress ····· WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, *et al.* (480)

Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region ····· WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, *et al.* (488)

Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity ····· ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, *et al.* (496)

Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation ····· FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, *et al.* (504)