

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

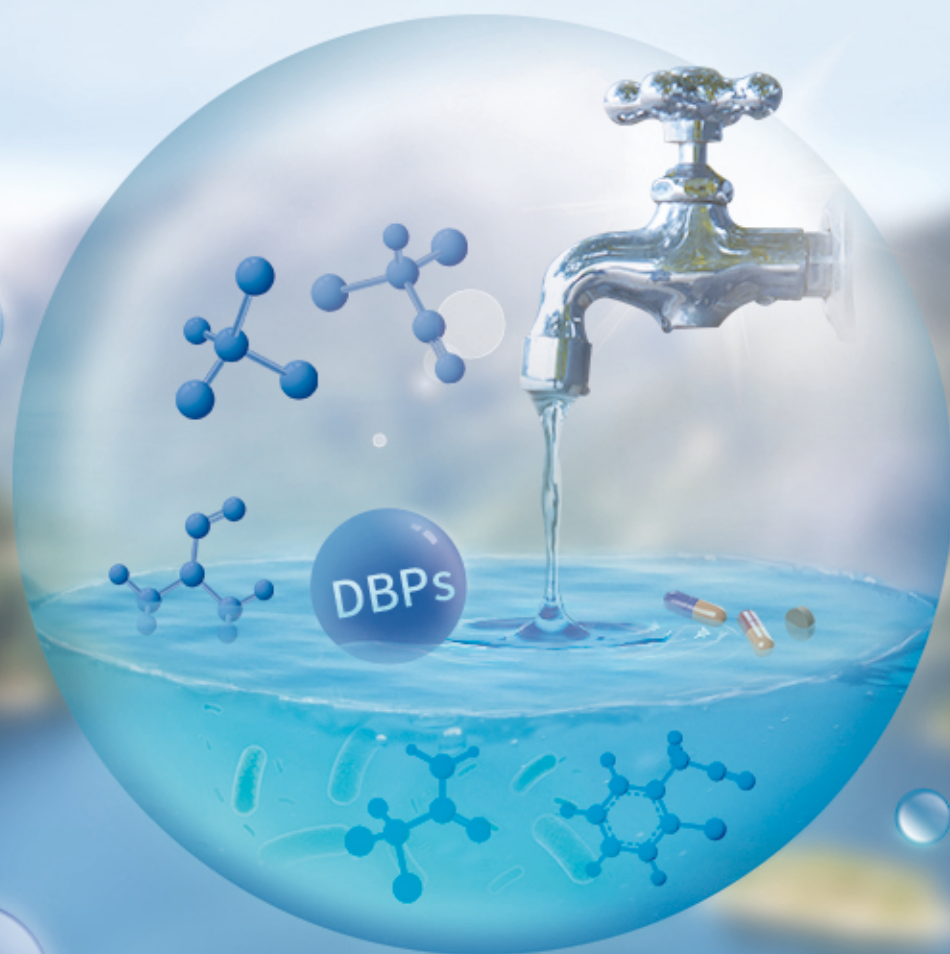
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

饮用水中的消毒副产物及其控制策略

楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年11月

第42卷 第11期
Vol.42 No.11

目次

综述与专论

- 饮用水中的消毒副产物及其控制策略 楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华 (5059)
生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展 徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹 (5086)

研究报告

- 1998~2016 中国八大经济区植被覆盖对 $PM_{2.5}$ 浓度时空分布的影响 杨玉莲, 杨昆, 罗毅, 喻臻钰, 孟超, 李岑 (5100)
COVID-19 疫情期间北京市两次重霾污染过程大气污染物演变特征及潜在源区分析 赵德龙, 田平, 周崑, 肖伟, 盛久江, 王飞, 杜远谋, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (5109)
汾渭平原临汾市 2019 年春节期间大气污染特征与来源解析 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 许安, 苏业旺, 李星谕, 程铖, 石明明, 梁莉莉, 邢新丽, 张家泉, 祁士华 (5122)
石家庄市大气污染物的季节性时空特征及潜在源区 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜, 陈静, 田亮, 贺博文, 沈梦宇 (5131)
天津市冬季空气湿度对 $PM_{2.5}$ 和能见度的影响 丁净, 唐颖潇, 郝天依, 姚青, 蔡子颖, 张裕芬, 韩素芹 (5143)
承德市 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的季节分布特征及来源解析 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 冯亚平, 姚波, 崔建升 (5152)
中国生活源挥发性有机物排放清单 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 卢清, 刘明, 陆海涛, 任璐, 孙西勃, 林奎, 梁明易, 叶代启, 陶澍 (5162)
2011~2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 卢诗文, 田俊泰, 李银松, 侯墨, 梁小明, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (5169)
基于 LHS-MC 青岛市工业源 VOCs 排放清单及不确定性 徐琬莹, 付飞, 吕建华, 李瑞凡, 邵蕊, 和慧, 李淑芬, 左华 (5180)
典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响 王海林, 辛国兴, 朱立敏, 薛松, 聂磊, 郝润 (5193)
沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势 库盈盈, 任万辉, 苏枫棋, 于兴娜 (5201)
天津城区夏冬季典型污染过程中 BTEX 变化特征及其健康风险评估 韩婷婷, 李颖若, 蒲维维, 姚青, 刘敬乐, 吴进, 张楠楠, 李梓铭, 马志强 (5210)
郑州市大气氨排放清单及驱动力分析 计尧, 王琛, 卢轩, 张欢, 尹沙沙 (5220)
基于 GAMs 模型分析成都市气象因子交互作用对 O_3 浓度变化的影响 张莹, 倪长健, 冯鑫媛, 王式功, 张小玲, 张家熙, 李运超 (5228)
长江干流表层水体悬浮物的空间变化特征及遥感反演 李建鸿, 黄昌春, 查勇, 王川, 尚娜娜, 郝维月 (5239)
河北省夏季降雨溶解性有机物光谱特征的空间分布、来源解析及氮素响应 张紫薇, 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 董宛佳, 甄瑞吟, 张馨童, 姚波, 崔建升 (5250)
城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素 朱奔, 陈浩, 丁国平, 孙晓楠, 刘辉, 叶建锋 (5264)
北京城市河流河水和沉积物中微塑料的组成与分布 胡嘉敏, 左剑恶, 李颀, 谢珍雯, 陈磊 (5275)
太湖西岸地表水中极性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 任晓鸣, 于南洋, 韦斯 (5284)
河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征 李玉琼, 童蕾, 严涵, 尤悦, 卢钰茜, 刘慧 (5294)
白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估 王同飞, 张伟军, 李立青, 张美一, 廖桂英, 王东升 (5303)
雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制 张志雄, 王仕琴, 张依章, 冯文钊 (5312)
基于时间序列模型的饮用水源地重金属健康风险分析与预测 姬超, 侯大伟, 谢丽, 孙华, 李发志, 周宇, 邓爱萍, 沈红军, 包广静, 王逸南 (5322)
千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素 高煜, 王国兰, 金梓函, 张军, 耿雅妮 (5333)
巢湖流域丰水期可溶态重金属空间分布及污染评价 何苗, 刘桂建, 吴蕾, 齐翠翠 (5346)
洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估 瞿鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 阚可聪, 毛志刚, 陈辉辉, 曾庆飞 (5355)
成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素 许秋瑾, 赖承钺, 丁瑶, 王照丽, 程中华, 于涛 (5364)
雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰 (5375)
粤港澳大湾区陆源氮污染来源结构与空间分布 董斯齐, 黄翀 (5384)
红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征 房志达, 苏静君, 赵洪涛, 胡炼, 李叙勇 (5394)
减氮条件下不同施肥模式对稻田氮素淋溶流失的影响 姜海斌, 张克强, 邹洪涛, 马璇骏, 渠清博, 谷艳茹, 沈仕洲 (5405)
互花米草入侵对胶州湾湿地土壤磷赋存形态的影响 沙梦乔, 柴娜, 赵洪涛, 刘春井, 丁文超, 谢文霞 (5414)
基于 16S rRNA 高通量测序的北运河水体及沉积物微生物群落组成对比分析 彭柯, 董志, 邱琰茗, 郭道宇 (5424)
硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 赵敏, 张小平, 王梁嵘 (5433)
高锰酸钾改性松木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, Asfandiyar Shahab, 石清亮, 张华 (5440)
混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能 卢予沈, 宗莉, 于惠, 牟斌, 王爱勤 (5450)
负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能 孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党, 张淑娟 (5460)
一体式短程硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程的亚硝酸盐调控 左富民, 郑蕊, 隋倩雯, 钟慧, 陈彦霖, 魏源送 (5472)
生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响 邓华, 高明, 龙翼, 赖佳鑫, 王莹燕, 王子芳 (5481)
紫色土旱坡地不同坡位土壤有机碳组分含量对施肥管理的响应 徐曼, 余添, 王富华, 王丹, 王莹燕, 杨文娜, 高明, 王子芳 (5491)
南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评估 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京 (5500)
城郊农田土壤多环芳烃污染特征及风险评估 张秀秀, 卢晓丽, 魏宇宸, 朱昌达, 潘剑君 (5510)
我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 张保琴, 卢宪波, 张海军, 陈吉平 (5519)
典型矿区周边农业用地农产品安全风险及影响因素 霍彦慧, 王美娥, 谢天, 姜蓉, 陈卫平 (5526)
稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区: 以重庆市某区为例 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 刘安迪, 程先, 符远航, 魏世强, 张进忠 (5535)
镉污染大田条件下不同品种水稻镉积累的特征及影响因素 王宇豪, 杨力, 康愉晨, 陈小红, 彭杰, 李佳欣, 陈文清 (5545)
纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响 李永双, 孙波, 陈菊红, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5554)
《环境科学》征订启事 (5108) 《环境科学》征稿简则 (5151) 信息 (5249, 5263, 5283)

负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能

孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党*, 张淑娟

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

摘要: 针对钛凝胶(titanium xerogel, TAX)对三价砷[As(Ⅲ)]的吸附容量高(254 mg·g⁻¹)但速率慢的问题, 通过浸渍法, 将TAX负载到活性炭、海绵及树脂材料制备负载型吸附剂, 并评价其除砷性能。除海绵外, 活性炭和树脂均能成功负载TAX, 其中活性炭基材料的钛负载量在1.4%左右, 树脂基材料在5%左右。树脂和活性炭的负载均提高了TAX的除砷速率, 且树脂基材料提高的程度更明显。对于初始质量浓度为1.0 mg·L⁻¹的As(Ⅲ)溶液, 树脂基材料(TAX@D201)的吸附速率为0.85 mg·(g·min)⁻¹, 是未负载TAX吸附速率[0.04 mg·(g·min)⁻¹]的21倍。在处理实际含砷地下水的柱实验中, TAX@树脂的有效床体积(BV)达560 BV, 是相同金属负载量载铁树脂材料的2.8倍(199 BV)。本文结果表明将TAX负载于大孔树脂是一条有效的策略, 为TAX应用于含砷地下水的净化提供了新思路。

关键词: 砷(As); 吸附; 钛凝胶吸附剂; 负载; 活性炭; 树脂; 海绵

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5460-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202103066

Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal

SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, WU Bing-dang*, ZHANG Shu-juan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Although the adsorption capacity of titanium xerogel (TAX) for arsenite (As(Ⅲ)) is high (254 mg·g⁻¹), the adsorption rate is slow. Therefore, TAX was loaded onto activated carbon, sponge, and resin to fabricate a supported adsorbent, and the arsenite removal performance was evaluated. Except sponge, activated carbon and resin could successfully load TAX. The results showed that resin and activated carbon loaded TAX improved the As(Ⅲ) removal performance, and more significantly by the resin-based materials. Through wet digestion and adsorption kinetics experiments, the amount of titanium loaded was approximately 1.4% and 5% in the activated carbon-based (TAX@AC) and resin-based (TAX@resin) materials, respectively. For the initial concentration of 1.0 mg·L⁻¹ As(Ⅲ) solution, the adsorption rate constant of TAX@D201 was 0.85 mg·(g·min)⁻¹, which was 21 times higher than that of unloaded TAX [0.04 mg·(g·min)⁻¹]. Columns packed with TAX@resin could effectively lower arsenite concentration for up to 560 bed volumes, which is 2.8 times greater than that of the iron-based composites with the same metal mass. Therefore, loading TAX on macroporous resin is an effective strategy and provides an effective approach for the application of TAX in arsenite-containing groundwater.

Key words: As; adsorption; titanium xerogel adsorbent; load; activated carbon; resin; sponge

砷(As)的毒性大, 威胁人类健康, 是水中优先控制的污染物之一。在水中, 砷主要有两种形态, 三价[As(Ⅲ)]和五价[As(V)], 其中As(Ⅲ)的毒性比As(V)高60倍, 因此As(Ⅲ)的去除受到广泛关注^[1~6]。

吸附法因操作简单、效果突出及成本低等优势, 被广泛应用于除砷研究^[7~12]。据报道, 吸附法除砷的效果主要与其所使用的吸附剂相关^[10]。目前研究较多的吸附剂为金属基材料, 包括铁基和锰基等单一或复合金属氧化物^[8~16]。上述吸附剂在除砷过程中存在系列问题, 包括吸附容量低(<150 mg·g⁻¹)、受溶液pH影响大和吸附前需要将As(Ⅲ)氧化为As(V), 不仅操作复杂, 而且增加了使用成本^[17]。钛基材料因其高效的吸附活性和化学稳定性逐渐受到除砷研究人员的关注^[18,19]。近期, 一种通过溶胶凝胶法制备的新型钛凝胶吸附剂(titanium xerogel, TAX), 具有以下优点: ①吸附容量大, 对As(Ⅲ)吸附容量达254 mg·g⁻¹ (pH 7.0); ②操作简单, 无需预氧化即可实现As(Ⅲ)的高效去

除; ③受水环境(pH和共存离子等)变化影响小^[17]。因而相比较于其他吸附材料, TAX在除砷方面表现出了突出的应用前景。

但目前合成的TAX在应用方面仍存在一些問題。比如机械性能差, 在使用过程中易被水流冲击成为粉末, 难以直接应用于固定床或者其他流通系统, 回收困难。此外, 前期研究表明, TAX吸附砷的位点主要分布在材料表面, 但由于TAX为块状固体, 比表面积小(69.4 m²·g⁻¹), 导致许多吸附位点未暴露, 大大降低了TAX吸附砷的速率^[17]。因此, 为进一步提高TAX的除砷效率, 需要设计一种使TAX暴露更多吸附位点且利于回收的材料制备方案。

负载是提高材料分散性及回收性的方式之一^[1,4,7,9,14~16]。常用的载体为固相材料, 包括活性炭

收稿日期: 2021-03-08; 修订日期: 2021-05-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC0408302); 江苏省重点研发计划社会发展项目(BE2018702)

作者简介: 孙晔洋(1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: amy_yysun@163.com

* 通信作者, E-mail: wubingdang@nju.edu.cn

(activated carbon, AC)、树脂、海绵及黏土材料等^[20~26]。上述材料具有丰富的多孔结构,有利于颗粒材料在其表面及孔道上的分散。TAX 在制备过程中经历了溶胶和凝胶阶段^[17],将多孔载体直接浸渍于溶胶中,然后通过干燥和过滤等过程,有望制得负载型吸附材料。

基于此,本文选用 AC、海绵和树脂为载体,采用浸渍法制备多种负载型钛凝胶吸附剂,通过与未负载材料对比,评估负载型材料的除砷性能,以期为含砷水的净化提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

所有使用的试剂纯度为分析纯,且在使用时未进行过进一步的纯化。钛酸异丙酯、钛酸四丁酯和腐殖酸由上海麦克林生化科技有限公司提供;乙酰丙酮、硫酸钠(Na_2SO_4)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、硅酸钠(Na_2SiO_3)、硝酸钠(NaNO_3)、硝酸(HNO_3)、高氯酸(HClO_4)和氢氧化钠(NaOH)由南京化学试剂有限公司提供;亚砷酸钠和乙醇由中国国药集团化学试剂有限公司提供;树脂、活性炭和海绵由南京贝帝实验仪器有限公司提供。

1.2 负载型钛凝胶吸附剂的制备

将 10 mL 的乙醇和 8.35 mL 的钛酯(钛酸异丙酯或钛酸四丁酯)混合,再添加 1.25 mL 的乙酰丙酮,然后在室温条件下磁力搅拌 30 min,获得均匀澄清的橙黄色溶胶,称为 A 液。将 5 mL 乙醇、3.3 mL 超纯水和 0.1 mL 浓硝酸混合搅匀,得到的酸性水醇混合液,称为 B 液。称取 2.5 g 的活性炭、海绵或树脂载体待用。根据实验需要,有两种制备方式:先将载体加入到 A 液中搅拌 30 min,然后将 B 液倒入上述混合液继续搅拌 30~240 min;或者先将 B 液倒入 A 液中搅拌 30 min,然后将载体加入到混和液中,继续搅拌 30~240 min。将 A 液、B 液和载体材料搅拌后的样品用纱布过滤,然后置于 -38°C 的冻干机上冷冻干燥,所得的含有 TAX 干凝胶的负载型材料记作 TAX@载体。在使用前用超纯水清洗材料表面并自然干燥。

1.3 吸附除砷实验

1.3.1 静态吸附实验

用亚砷酸钠配制成 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 储备液,使用时根据需要逐级稀释。吸附实验在 25°C , pH 为 7.0 ± 0.5 条件下进行,恒温振荡器转速为 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

吸附动力学实验是在盛有 100 mL 的 As(III) ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液中加入 20 mg 未负载或负载(以 TAX 计)的吸附剂,每隔一定时间取样检测溶液中

砷的质量浓度。

吸附等温线实验是在盛有 100 mL 的 As(III) ($10\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液中加入 20 mg 未负载或负载(以 TAX 计)的吸附剂,吸附平衡 72 h 后取样。样品过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后检测溶液中砷的质量浓度。

1.3.2 影响因素实验

本文评估影响因素的方法是,计算并对比相同吸附时间(24 h)内不同条件下(pH、共存离子和有机物)材料的吸附量。具体实验条件如下:考察溶液初始 pH 对吸附效果的影响时,用 HClO_4 或 NaOH ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液调节样品初始 pH 为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0;考察共存离子和有机物的影响时,向溶液中加入干扰离子(对应盐分别为 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaHCO_3 和 Na_2SiO_3)的质量浓度分别为 $100\sim 1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,加入有机物的含量为 $0\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并调节溶液初始 pH 为 7.0;上述实验在 25°C 条件下进行,采用静态吸附实验一致的振荡条件,吸附 24 h 后取样,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜检测砷的质量浓度。

1.3.3 柱吸附实验

柱吸附实验是在规格为直径 12 mm、长度 200 mm 的玻璃柱中进行,玻璃柱底部为石英承托层。所选用的吸附材料为合成的载钛(TAX@D201)和载铁(HFO@D201)树脂。分别量取 5 mL 湿体积的 TAX@D201 和 HFO@D201 树脂加至玻璃柱中。填充时,玻璃柱垂直放置,树脂倒入石英承托层上部,用工具压实。填充后,玻璃柱垂直放置,将包含 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(III)地下水以与空床接触时间(EBCT)为 3 min 的恒定流速流过树脂床,用 50 mL 收集管收集吸附柱流出的水样。每根收集管停留 30 min,以 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (饮用水要求)和 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (农村饮用水要求/工业废水要求)作为穿透点确定地下水的最大过柱体积(BV)。固定床吸附实验中溶液流速由蠕动泵调控。

1.4 检测分析方法

砷和钛的质量浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP 7400 ICP-OES,美国)测定。检测负载材料的载钛量时,首先将材料用硝酸和高氯酸湿法消解,然后再进行质量浓度检测。

TAX@载体的表面形貌及截面元素线性分布由场发射扫描电镜(Nova Nano SEM 450,美国)和透射电子显微镜(JEM-200CX,日本)表征,比表面积和孔径由氮气吸附脱附仪(Nova 3000,美国)测定。

电位滴定采用配备 DG115-SC(Mettler,美国)玻璃电极的全自动电位滴定仪(T50)测定。滴定前,使用标准缓冲溶液校准玻璃电极,通入氮气并搅拌

2 h. 滴定时,称取 0.04 g 材料加入到聚苯乙烯滴定杯中,然后向杯中加入 40 mL 的超纯水,用 NaNO_3 调节溶液离子强度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 然后用 HNO_3 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 将混合体系 pH 滴定至 3.0,平衡 1 h; 接着用 NaOH ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 缓慢将混合体系反滴定 pH 至 11.0 以上. NaOH 的滴定过程由计算机自动控制,保证溶液单位时间内 pH 值的漂移小于 0.005 时滴入下一滴. 滴定杯内的溶液温度用恒温水浴夹套维持在 $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$.

负载材料吸附 $\text{As}(\text{III})$ 前后的 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{As}3\text{d}$ 的光电子能谱由光电子能谱仪 (PHI 5000 VersaProbe, 日本) 测定,并使用 MultiPak 软件和 XPSPEAK41 软件分析谱图分峰变化.

1.5 吸附量及速率的计算方法

材料吸附的吸附量 $Q_e (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 根据公式 (1) 计算:

$$Q_e = V(c_0 - c_e)/m \tag{1}$$

式中, V 为反应体系的体积 (mL), c_0 为 $\text{As}(\text{III})$ 的初始质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为 $\text{As}(\text{III})$ 的平衡质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), m 为吸附剂的投加质量 (mg).

因 TAX 除砷是通过化学吸附,因此采用 Elovich 方程对吸附动力学曲线进行拟合^[17,27]:

$$Q_t = (1/\beta) \ln(1 + \alpha \times \beta \times t) \tag{2}$$

式中, Q_t 为 t 时刻 (min) 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); α 为吸附速率常数 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$]; β 为解吸常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$),与吸附剂表面覆盖程度及化学吸附活化能有关.

此外,也采用 Morris-Weber 方程对材料吸附动力学曲线进行拟合^[17,28]:

$$Q_t = k_i t^{0.5} \tag{3}$$

式中, Q_t 为 t 时刻 (min) 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_i 为不同吸附阶段的速率常数 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$].

1.6 表面羟基位点含量的计算方法

利用原位格氏图 (Gran plots) 计算 TAX@ D201 的滴定平衡点和表面羟基位点密度^[29,30]. 酸性端的

格氏值 ($G_a, \text{pH} < 7.0$) 及碱性端的格氏值 ($G_b, \text{pH} > 7.0$) 计算公式如下:

$$G_a = (V_0 + V_{at} + V_b) \times 10^{-\text{pH}} \tag{4}$$

$$G_b = (V_0 + V_{at} + V_b) \times 10^{\text{pH}-14.0} \tag{5}$$

式中, V_0 为固液相初始总体积 (mL), V_{at} 为酸滴定到体系 pH 为 3.0 时消耗的标准酸液的总体积 (mL), V_b 为碱滴定体系 pH 到 11.0 的过程中消耗的标准碱液的实时累计体积 (mL).

表面羟基位点含量 ($H_s, \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) 的计算如公式 (6) 所示:

$$H_s = \frac{(V_{e2} - V_{e1})_{\text{sample}} \times c_b}{m} - \frac{(V_{e2} - V_{e1})_{\text{blank}} \times c_b}{m} \tag{6}$$

式中, m 为材料质量 (g), V_{e1} 与 V_{e2} 分别为格氏图中酸滴定曲线拟合线性回归方程与横坐标的交点 (L), sample 和 blank 分别为含有树脂体系和空白对照体系, c_b 为所用滴定碱液的浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 不同载体材料的负载效果

2.1.1 活性炭载体

炭基材料因价廉、比表面积大等优势被广泛应用于负载金属材料去除污染物^[20,21]. 本研究中,选取椰壳型和煤烟型 AC 为载体 (结构参数见表 1),通过浸渍法得到的 AC 负载 TAX 材料 (TAX@ AC). 其中,椰壳型 AC 为无固定尺寸的片状固体,烟煤型 AC 为球形颗粒 [图 1(a)].

之前的研究表明,溶胶凝胶法得到的 TAX 为黄色固体^[17],但负载前后 AC 的外观未有明显变化 [图 1(a)]. 通过检测消解负载后 AC 的钛含量,得出 3 种 AC 材料载钛量均在 1.4% 左右 (质量比,以钛计),表明 AC 材料直接浸渍后负载到材料表面及孔道内的 TAX 量较少. 这可能是因为 AC 虽然比表面积大 (表 1),但是平均孔径小 (均在 3 nm 左右,表 1),导致 TAX 比较难以负载到孔道内.

表 1 不同类型 AC 的结构参数和吸附砷性能¹⁾

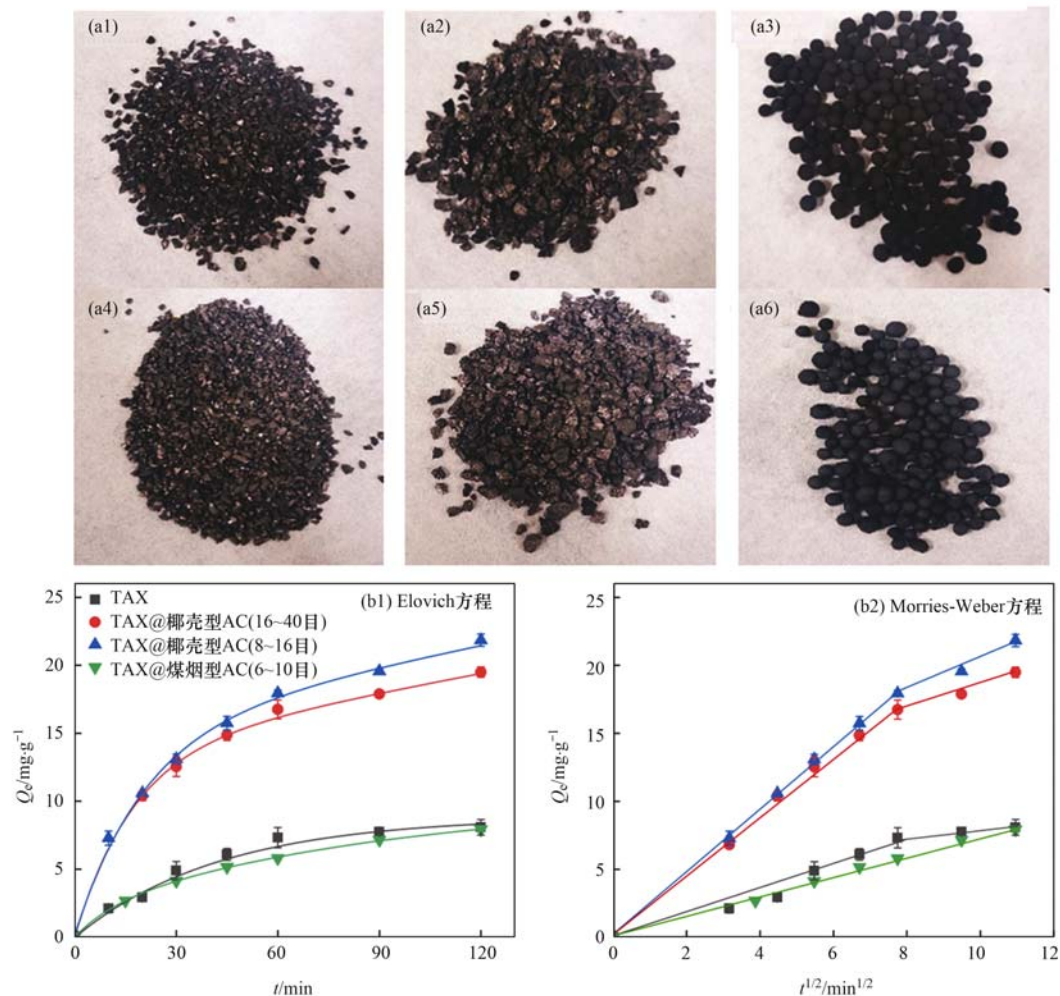
Table 1 Structure characteristic parameters and arsenite removal performance of ACs

AC 类型	粒径/目	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径/nm	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
椰壳型	16 ~ 40	759.4	0.67	3.55	0.27
椰壳型	8 ~ 16	512.7	0.4	3.14	1.15
烟煤型	6 ~ 10	453	0.34	3.04	1.77

1) 吸附量实验条件为 AC: 200 mg, $\text{As}(\text{III})$: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积: 100 mL, pH: 7.0 ± 0.5 , 吸附时间: 24 h

尽管载钛量低,但 TAX@ AC 材料的除砷速率和吸附容量均得到了明显提升. 未负载 TAX 的活性炭对 $\text{As}(\text{III})$ 去除性能差,吸附 24 h 的吸附量小于 2

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1). 而负载 TAX 后,吸附 2 h 后, $\text{As}(\text{III})$ 的吸附量大于 $20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [图 1(b)]. Elovich 方程广泛用于描述非均相吸附体系中化学吸附的动力学过



(a1) ~ (a3) TAX 负载前, (a4) ~ (a6) TAX 负载后, (b) 除砷性能; (a1) 和 (a4) 为 16 ~ 40 目椰壳型活性炭, (a2) 和 (a5) 为 8 ~ 16 目椰壳型活性炭, (a3) 和 (a6) 为 6 ~ 10 目烟煤型活性炭; TAX: 20 mg, TAX@ AC: 20 mg (以 TAX 计), As(Ⅲ): 10 mg·L⁻¹, pH: 7.0 ± 0.5

图 1 活性炭负载 TAX 前后照片及除砷性能

Fig. 1 Photos of activated carbon before and after TAX loaded and arsenite removal performance

程,其拟合结果如图 1(b1) 和表 2 所示. 由拟合的相关系数(R^2)可知, Elovich 方程适用于拟合 TAX 及 TAX@ AC 体系. 根据不同体系的动力学数据(α)可得,被 AC 负载后的 TAX 吸附 As(Ⅲ) 的速率均得到提升: 粒径为 8 ~ 16 目的椰壳型 AC 提升程度最大,是未负载的 5 倍(1.69/0.33); 其次是 16 ~ 40 目的椰壳型 AC,速率提升 3.9 倍(1.30/0.33); 烟煤型 AC 提升程度最小(0.43/0.33).

为进一步分析材料吸附过程中的控制步骤, 本文采用了颗粒内扩散模型 (Morries-Weber 方程)

对吸附数据进行了拟合[图 1(b2)]. 根据报道, 由于吸附过程中出现多个步骤, 因此内扩散模型拟合的结果可能是多线性的^[17,27]. 在本文实验条件下, TAX 及 TAX@ AC 的吸附过程出现了 2 个阶段, 且第一阶段的吸附速率(k_{i1}) 大于第二阶段(k_{i2}). 根据已有研究, 第一阶段是材料的外表面吸附或者瞬时吸附阶段, 第二阶段是逐渐吸附过程, 受颗粒内扩散速率控制^[17,27]. 由拟合结果可知(表 2), TAX 被椰壳型 AC 负载后, 除砷的吸附速率提升了 2.4 ~ 2.6 倍, 第二阶段的吸附速率提升了

表 2 TAX@ AC 吸附 As(Ⅲ) 动力学拟合结果

Table 2 Fitting results of As(Ⅲ) adsorption kinetics by TAX@ AC

吸附剂	Elovich 方程			Morries-Weber 方程		
	$\alpha/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	$\beta/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$k_{i1}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	$k_{i2}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	k_{i2}/k_{i1}
TAX	0.33	0.29	0.972	0.91	0.16	0.17
TAX@ 椰壳型 AC(16~40 目)	1.30	0.14	0.997	2.15	0.57	0.26
TAX@ 椰壳型 AC(8~16 目)	1.69	0.18	0.998	2.34	0.80	0.34
TAX@ 烟煤型 AC(6~10 目)	0.43	0.33	0.996	0.96	—	—

3.6~5.0 倍;而被烟煤型 AC 负载后,吸附速率提升有限,且在本文实验时间内,未观测到明显的分段吸附现象.通过计算的 k_{12}/k_{11} 值可得,负载后提升第二阶段的吸附速率更明显,可能是因为 TAX 分散在材料表面,内扩散过程较未负载 TAX 更容易进行.

基于此,由负载前后材料的吸附速率可得,通过浸渍法用 AC 负载 TAX 有望提高材料的除砷速率.

2.1.2 海绵载体

海绵是一种三维多孔的弹性材料,具有密度低、孔隙率高和成本低等特点,在多种载体材料和吸附材料中脱颖而出^[23].本实验选用了3种不同材质类型的海绵为载体,分别是黄色发泡聚氨酯海绵、白色密胺树脂泡沫海绵及强吸水性能的聚乙烯醇海绵[图2(a)],探究其负载 TAX 及除砷性能.

首先检测了未负载 TAX 海绵的吸附性能.将所筛选的3种海绵放置在初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 As(Ⅲ) 溶液中,静态吸附 24 h 后,溶液中剩余 As(Ⅲ) 质量浓度未有明显变化,表明未负载 TAX 的海绵无明显吸附 As(Ⅲ) 性能.

负载 TAX 前后海绵的照片如图2(a)所示.负载后,海绵颜色由白变黄或黄色加深,表明 TAX 负载成功.但在使用时发现,稍加挤压或者碰撞,便会有 TAX 粉末掉落[如图2(a)中密胺树脂泡沫海绵],因此冷

冻干燥得到的 TAX@ 海绵材料未经水洗直接使用.当将 TAX@ 海绵放入水中,水溶液的 pH 由初始的 7.0 降为 4.8 左右.最重要的是,TAX@ 海绵材料的除砷性能没有提高,其中聚乙烯醇海绵负载后的材料除砷性能反而低于 TAX[图2(b)].因此,海绵材料不适用于浸渍法负载 TAX 的载体.

2.1.3 树脂载体

树脂是一种具有规则孔道的韧性材料,其广泛应用于负载金属材料去除污染物^[22,25,26].常用的载体树脂材料为大孔结构.因此,本研究选取 D001(大孔型强酸性阳离子树脂)、D201(大孔型强碱性阴离子树脂)、D301(大孔型弱碱性阴离子树脂)和 D851(螯合型离子交换树脂)树脂为载体,探究上述树脂负载 TAX 及其除砷性能.所选树脂的具体结构参数见表3.所选择的4种树脂平均孔径在 18~22 nm,均大于活性炭材料.

由图3(a)可知,负载前后树脂的外观发生明显变化.负载后的树脂较负载前,颜色偏黄,接近 TAX 的外观颜色,表明 TAX 成功负载.经过检测材料消解后的钛质量浓度可得,钛的负载量为 3%~5%,高于 AC 上的负载量,这可能与其孔径大有关.

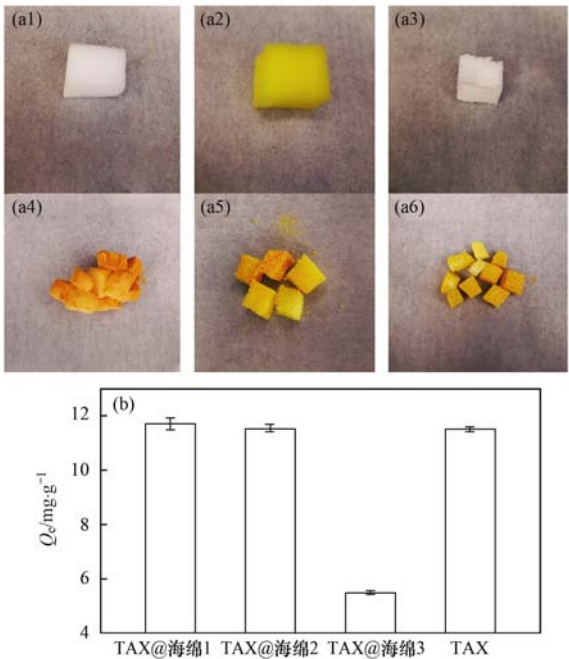
将 TAX@ 树脂放置于含砷(初始质量浓度 $0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的溶液中检测其除砷性能.通过检测静态吸附 24 h 前后溶液中 As(Ⅲ) 的质量浓度,可以得出,所选择的4种树脂未负载 TAX 时对 As(Ⅲ) 几乎无显著去除效果.由表3可知,吸附 24 h 后,未负载 TAX 的树脂对 As(Ⅲ) 的最大吸附量为 $0.19\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.而相同实验条件下,负载 TAX 后的树脂吸附 As(Ⅲ) 1 h 后,对 As(Ⅲ) 的吸附量达 $3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.这表明,单独树脂材料无明显除砷效果,TAX 的负载提升了树脂材料的除砷性能.相应地,由于 TAX 负载到材料表面,TAX 的吸附速率也得到明显的提高[图3(b)].

表3 不同类型树脂的结构表征参数和吸附砷性能¹⁾

Table 3 Structure characteristic parameters and arsenite removal performance of resins

树脂	比表面积 $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容 $/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$	Q_e $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
D001	20.85	0.12	22.08	0.01
D201	46.65	0.07	20.09	0.19
D301	93.42	0.06	26.18	0.01
D851	90.91	0.04	18.58	0.01

1) 吸附量实验条件为 AC: 200 mg, As(Ⅲ): $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积: 100 mL, pH: 7.0 ± 0.5 , 吸附时间: 24 h

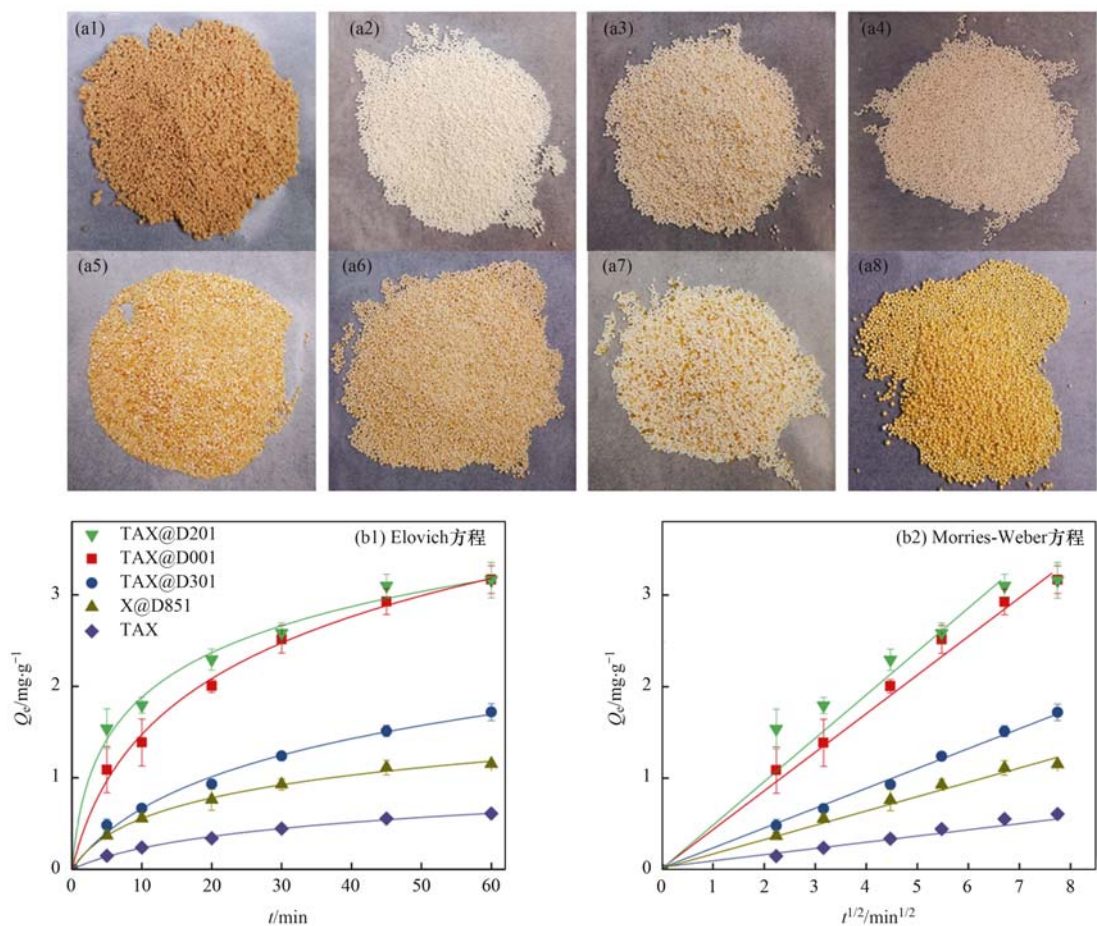


(a1)~(a3) TAX 负载前,(a4)~(a6) TAX 负载后,(a1)和(a4)为密胺树脂泡沫海绵1,(a2)和(a5)为发泡聚氨酯海绵2,(a3)和(a6)为聚乙烯醇海绵3;(b)除砷性能;TAX: 20 mg,TAX@ 海绵: 20 mg(以 TAX 计),As(Ⅲ): $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH: 7.0 ± 0.5

图2 海绵负载 TAX 前后照片及除砷性能

Fig. 2 Photos of sponge before and after TAX loaded and arsenite removal performance

类似于 AC,本文对 TAX@ 树脂吸附砷的数据采用 Elovich 和 Morris-Weber 方程拟合,结果如图3(b1)、图3(b2)和表4所示.拟合的相关系数(R^2)显示,两种拟合方式同样适用于树脂负载的材料.由



(a1) ~ (a4) TAX 负载前, (a5) ~ (a8) TAX 负载后; (a1) 和 (a5) 为 D001 树脂, (a2) 和 (a6) 为 D301 树脂, (a3) 和 (a7) 为 D851 树脂, (a4) 和 (a8) 为 D201 树脂, (b) 除砷性能; TAX: 20 mg, TAX@ 树脂: 20 mg (以 TAX 计), $\text{As}(\text{III}): 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}: 7.0 \pm 0.5$

图3 树脂负载 TAX 前后照片及除砷性能

Fig. 3 Photos of resin before and after TAX loaded and arsenite removal performance

Elovich 拟合结果可得, 相比较于 TAX, 被树脂负载后的材料吸附速率(α)得到明显提升, 提升顺序为: TAX@ D201 > TAX@ D001 > TAX@ D301 $\approx$ TAX@ D851. 根据与未负载 TAX 吸附速率的比值, 树脂负载提升吸附速率较 AC 负载的程度更高, 达 21 倍

(0.85/0.04). 采用颗粒内扩散模型拟合时, 在本实验条件下, 树脂负载的材料只观测到第一阶段吸附过程. 由拟合得到的速率值可知, 被树脂负载后其表面吸附速率得到显著提高, 最高达 5.7 (0.46/0.08) 倍, 也高于 AC 负载的材料.

表4 TAX@树脂吸附As(Ⅲ)动力学拟合结果

Table 4 Fitting results of As(Ⅲ) adsorption kinetics by TAX@ resin

吸附剂	Elovich 拟合参数			Morries-Weber 拟合参数	
	$\alpha/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	$\beta/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$k_{11}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	R^2
TAX	0.04	3.51	0.997	0.08	0.995
TAX@ D201	0.85	1.33	0.993	0.46	0.971
TAX@ D001	0.31	0.91	0.996	0.39	0.992
TAX@ D301	0.12	2.49	0.994	0.23	0.987
TAX@ D851	0.11	1.33	0.997	0.15	0.997

基于以上研究可以得出, 活性炭和树脂适用于浸渍法负载 TAX, 而海绵不适用. 综合钛的负载量 (树脂 > AC)、成本及除砷性能提高的程度 (D201 > D001 > D301 $\approx$ D851), 本文选取 D201 树脂为载体进行负载优化及实际应用性评估等.

2.2 TAX@ D201 制备的优化

浸渍法合成材料的负载量可能受浸渍溶液的组

成、加样顺序和浸渍时间的影响. 因此需要考察浸渍时溶液组成、样品投加顺序及浸渍时间对负载 TAX 材料性能的影响.

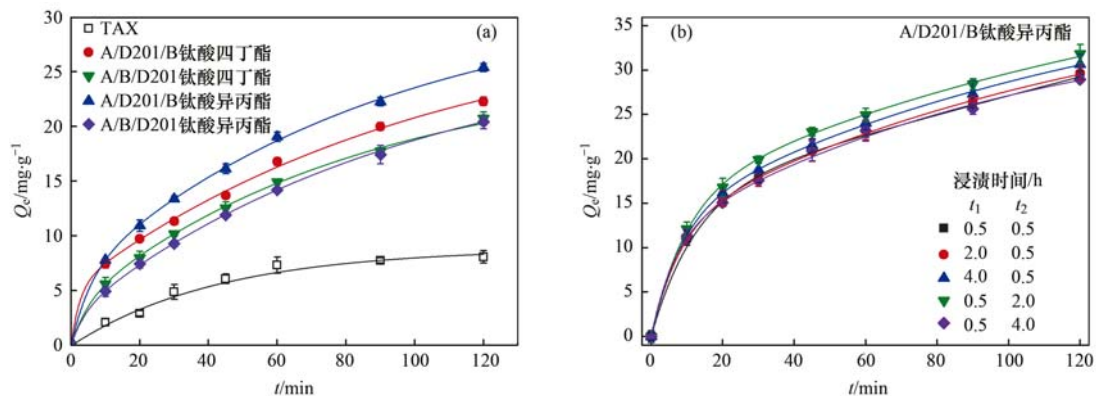
2.2.1 优化钛源和添加顺序

溶胶凝胶法合成 TAX 时, 需要配制 A 液和 B 液^[17]. A 液中使用的有机钛源不同, 得到的溶胶液体黏度不同. 黏度不同的液体进入多孔材料时速

率和量不同,进而可能影响到负载效果. 本文选取了两种黏度的有机钛,即钛酸四丁酯(黏度为 $0.617 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)和钛酸异丙酯(黏度为 $2.11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)为钛源,探究其对负载的影响. 在研究钛源影响的同时,还关注了不同的添加顺序带来的影响:先将载体加入到 A 液中搅拌 30 min ,然后将 B 液倒入上述混合液中继续搅拌 $30 \sim 240 \text{ min}$ (A/D201/B)或者先将 B 液倒入 A 液中搅拌 30 min ,然后将载体加入到混合液中,继续搅拌 $30 \sim 240 \text{ min}$ (A/B/D201).

由图 4(a)可知,钛源及树脂的投加顺序对负载

材料除砷性能均有明显的影响. 钛酸异丙酯为钛源、按照 A/D201/B 加样顺序合成得到的负载材料无论是吸附速率还是吸附量均较大. 这可能和钛酸异丙酯较钛酸四丁酯黏度略高有关, A 液中高黏度的钛酸异丙酯易黏附到树脂表面及孔道内,利于其负载. 但无论使用的是哪种钛源, A/D201/B 加样顺序合成材料的除砷性能均优于 A/B/D201 加样顺序合成材料. 这可能是因为 A 液和 B 液混合后生成的溶胶黏性及尺寸更大. 此时向其中加入树脂,高黏度和大尺寸的溶胶不易进入树脂孔道内部,且易导致活性位点的覆盖,进而影响了除砷性能.



(a) 不同钛源和添加顺序对负载材料除砷性能的影响, (b) 不同浸渍时间对负载材料除砷性能的影响: t_1 为树脂浸渍 A 液的时间, t_2 为加入 B 液后的浸渍时间; TAX: 20 mg , TAX@D201: 20 mg (以 TAX 计), As(III): $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH: 7.0 ± 0.5

图 4 不同制备条件合成 TAX@D201 的除砷性能

Fig. 4 Arsenite removal performance of TAX@D201 under different preparation conditions

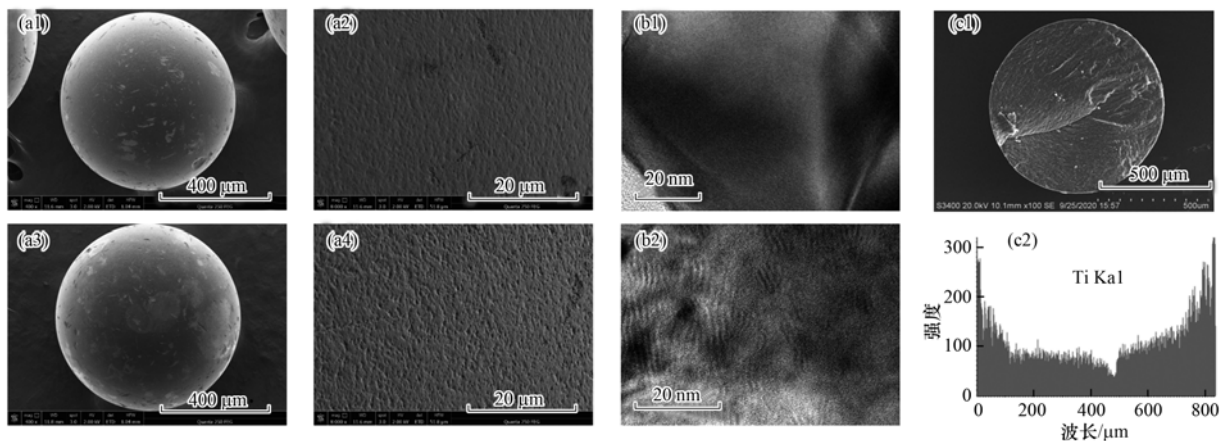
2.2.2 优化浸渍时间

浸渍时间的影响如图 4(b)所示. 结果显示,浸渍时间的影响较小. 当 A 液、树脂和 B 液的加入顺序固定后,无论树脂在 A 液浸渍或者加入 B 液后再浸渍的时间长短,所得到的材料除砷性能相差不明显. 这表明,树脂在 A 液及加入 B 液后各浸渍 0.5 h 即可,

延长浸渍时间对负载材料除砷效果的提升有限.

2.3 TAX@D201 的结构和吸附机制

树脂负载 TAX 前后的 SEM 和 TEM 如图 5 所示. 未负载 TAX 前,树脂球体表面光滑致密[图 5(a)]. 当将树脂浸渍于 TAX 溶胶并清洗干燥后,观察到树脂球体表面被一些块状物质包裹,且包裹物



(a1) 和 (a2) 为树脂负载 TAX 前 SEM 图, (a3) 和 (a4) 为树脂负载 TAX 后 SEM 图, (b1) 和 (b2) 为树脂负载 TAX 前后 TEM 图, (c1) 为负载材料的剖面图, (c2) 为钛元素在负载材料截面的分布图

图 5 树脂负载 TAX 前后的结构表征

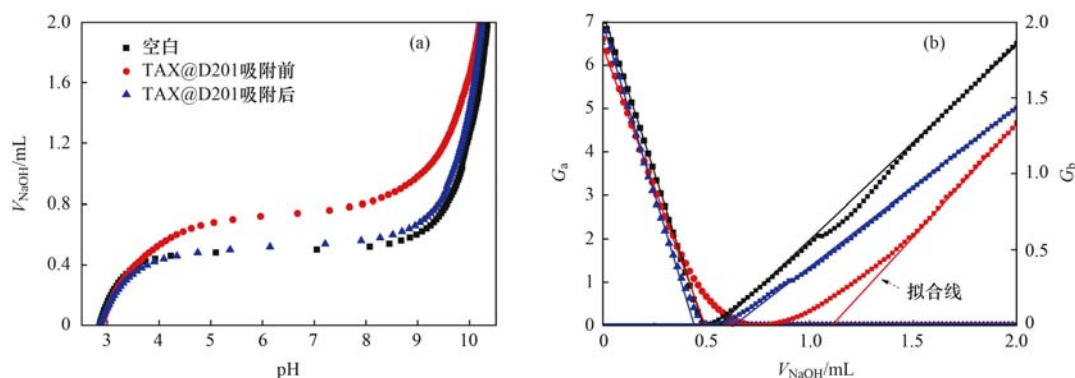
Fig. 5 Structure characterization of resin before and after TAX loaded

的表面较树脂球面粗糙[图 5(a)]. TEM 结果显示, 不仅球体表面, 材料内部表面也观测到了粗糙表面物质的存在[图 5(b)], 说明 TAX 不仅在树脂表面负载, 也通过树脂孔道进入了球体内部. 进一步地, 本文分析了钛元素在树脂内部的分布.

由图 5(c) 可知, 树脂内部的钛元素含量明显低于外侧, 表明 TAX 主要负载在球体外侧及靠近外侧的孔道内, 而内部孔道内负载的 TAX 较少. 这可能归因于 B 液进入靠近外侧的孔道后便形成凝胶, 限制了 TAX 向孔道内进一步地扩散.

除表面形态外, 本文还通过电位滴定的方式探究了 TAX@D201 吸附 As(Ⅲ) 前后表面电荷的变化, 结果如图 6 所示. 在滴定过程中, 加入的 NaOH 首先与过量的 HCl 反应(step 1), 然后再与材料表面的羟基(Ti—OH, 活性位点)反应(step 2), 最后使

悬浮液中 pH 值升高(step 3)^[29,30]. 在同一 pH 值条件下, 吸附前 TAX@D201 所消耗的 NaOH 量明显高于吸附后的材料[图 6(a)]. 而消耗 NaOH 量的差异主要在 step 2, 这表明吸附砷后的 TAX@D201 材料表面羟基的数量变少. 这可能是因为材料表面的羟基位点被砷占据^[17]. 为量化材料表面活性位点数, 酸碱滴定的数据采用 Gran 图解法进一步分析[图 6(b)]. 通过线性拟合, 得出 step 1 中消耗 NaOH 量为 V_{e1} , 超过 V_{e2} 的部分是 step 3 中消耗 NaOH 的量. 结合 Gran 图中滴定的 V_{e1} 和 V_{e2} 的差值, 根据公式(6)可得材料表面的—OH 位点的含量^[29,30]: 吸附前后 TAX@D201 表面的—OH 位点含量分别为 $8.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 由吸附前后材料表面—OH 位点含量数值变化可以推算出, TAX@D201 吸附 As(Ⅲ) 后, 材料表面有 80% 的位点被砷占据.



(a) TAX@D201 吸附前后电位滴定消耗 NaOH 量-pH 图, (b) TAX@D201 酸碱滴定的 Gran 图;

TAX@D201: 20 mg (以 TAX 计), As(Ⅲ): $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH: 7.0 ± 0.5

图 6 TAX@D201 表面羟基含量

Fig. 6 Surface hydroxyl group content of TAX@D201

为进一步阐明 As(Ⅲ) 在负载材料上的吸附过程, 本文采用 XPS 表征并分析了吸附前后负载材料表面化学状态, 结果如图 7 所示. As(Ⅲ) 和 As(V) 标准物质的峰位置分别在 44.4 eV 和 45.4 eV ^[17]. 负载材料吸附前, 材料表面未检测出 As 的信号. 吸附后, 材料表面 As 的信号全部为 As(Ⅲ), 表明负载材料去除砷的过程是直接吸附, 未涉及氧化还原过程. 这与之前的报道结果一致^[17].

为阐明吸附机制, 本文分析了吸附前后材料表面化学状态. 如图 7 所示, 吸附前, 材料表面的 $\text{O}1s$ 光谱被解卷积为 3 个峰, 分别对应 Ti—O—Ti (529.8 eV)、Ti—O—H (531.6 eV) 和吸附氧 (O_{ad} , 532.9 eV)^[17,31,32]. 吸附 As(Ⅲ) 后, 峰的强度发生了明显的变化: Ti—O—H 峰显著减弱, O_{ad} 显著增强, Ti—O—Ti 变化较小. 根据之前的报道, Ti—O—H 峰表明材料表面—OH 基团在 As(Ⅲ) 的吸附过程中起重要作用^[17]. 吸附的 As(Ⅲ) 带来更多的 O 原子,

因此 O_{ad} 峰强度明显增加.

2.4 TAX@D201 的应用评估

2.4.1 pH 的影响

污染物在水中的存在形态和溶液 pH 有关, 因此吸附剂的吸附过程一般受溶液 pH 影响^[1~3]. 初始 pH 的影响结果如图 8(a) 所示. 在 pH 为 $3.0 \sim 11.0$ 的范围内, TAX@D201 对 As(Ⅲ) 的吸附量随着 pH 升高略微增加, 但变化不显著. 这个结果和未负载 TAX 类似, 即吸附 As(Ⅲ) 性能受 pH 变化影响小. 这和 TAX 主要是通过化学吸附除砷有关^[17]. 因此, pH 影响的实验结果也说明负载后 TAX 的除砷机制未发生明显的变化.

2.4.2 共存物质的影响

除 pH 外, 水中共存物质通过竞争吸附位点影响材料的除砷性能^[33~35]. 本文考察了常见的酸根离子[图 8(b)] 和有机物[NOM, 图 8(c)] 对 TAX@D201 吸附砷性能的影响. 相同吸附时间(24 h)内,

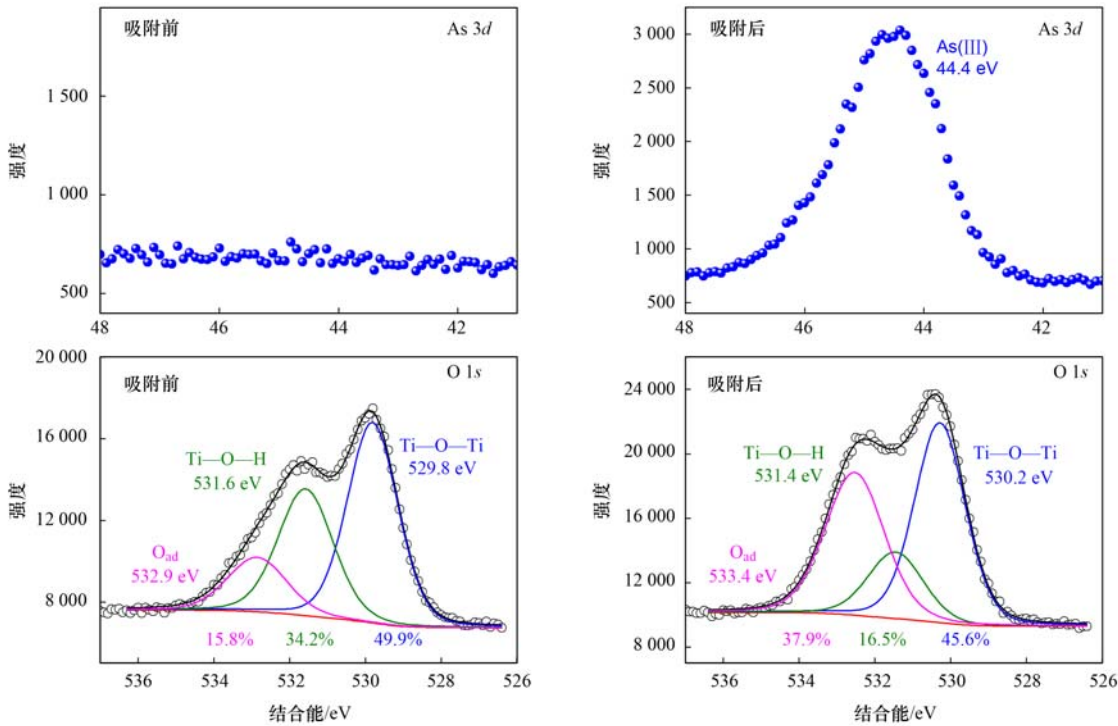
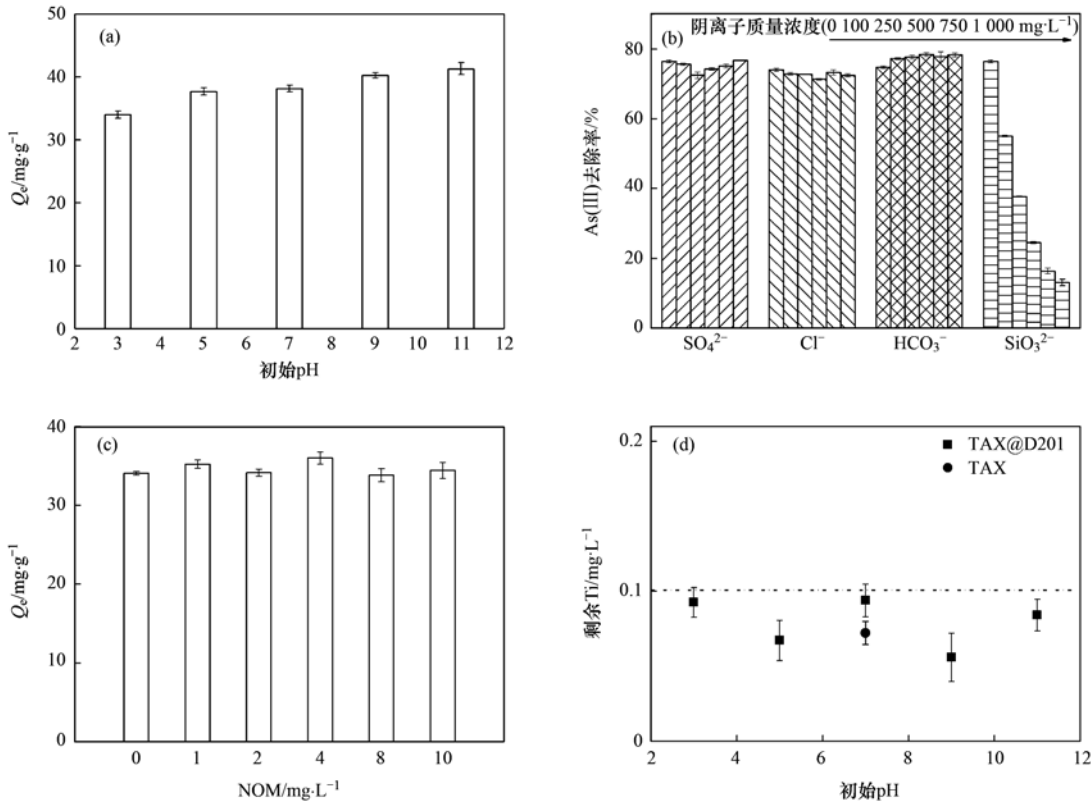


图 7 TAX@D201 吸附As(Ⅲ)前后的 XPS 光谱

Fig. 7 XPS spectra of TAX@D201 before and after As(Ⅲ) adsorption



(a) 初始 pH、(b) 不同浓度共存离子和(c) NOM 对 TAX@D201 材料除砷性能的影响, (d) 吸附后溶液残余钛浓度;

TAX: 20 mg, TAX@D201: 20 mg(以 TAX 计), As(Ⅲ): 10 mg·L⁻¹

图 8 TAX@D201 材料在不同水质条件下的除砷性能

Fig. 8 Arsenite removal performance of TAX@D201 under different water quality conditions

除 SiO_3^{2-} 随着质量浓度的提高明显降低了负载吸附剂的除砷效率外,不同质量浓度水平的 SO_4^{2-} 、 Cl^-

和 HCO_3^- 的影响均可忽略,这表明 As(Ⅲ) 和 TAX 表面的吸附位点之间的亲和力较高.而 SiO_3^{2-} 的抑

制原因可能是其与亚砷酸根结构相似。 SiO_3^{2-} 可以与材料表面的羟基进行配位交换发生特异性吸附, 从而与 $\text{As}(\text{III})$ 竞争 TAX@D201 表面的活性位点, 降低了 $\text{As}(\text{III})$ 的去除效果^[17]。

水中 NOM 对材料除砷性能的影响如图 8(c) 所示。由吸附量结果可知, 不同质量浓度的 NOM 对 TAX@D201 除砷性能影响较小。该结果也与未负载 TAX 结果类似^[17]。这进一步说明, TAX 被负载后, 只提高了除砷速率和容量, 未明显改变其吸附机制。之前的研究表明, TAX 主要通过化学吸附除砷^[17], 常规的脱附方式, 如碱洗, 无法实现吸附材料的再生。因此本文对负载型材料的脱附再生性能未进行深入探究。

2.4.3 材料的二次污染

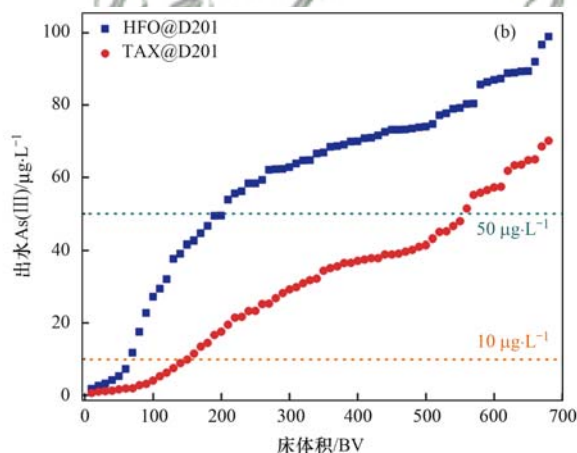
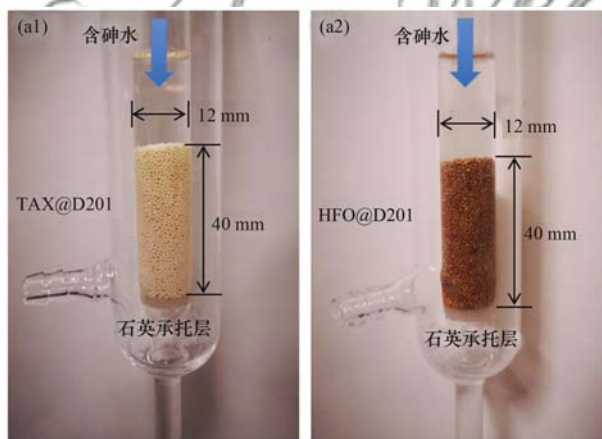
吸附材料使用过程中金属的释放和残留可能造成二次污染, 是影响材料应用性的重要因素之一。尽管钛元素的生物友好性强^[36], 但如果负载材料在使用过程中释放大量的钛元素, 也不利于其实际应用。通过检测负载材料在不同初始 pH (3.0 ~ 11.0) 溶液吸附 7 d 后的上清液, 得出残留的钛离子质量浓度均在 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 与未负载的 TAX 使用过程中释放的钛离子质量浓度接近[图 8(d)]。

除残留钛离子质量浓度外, 本文还检测了吸附前后溶液的 pH。结果表明, TAX@D201 不会改变水的 pH, 吸附 24 h 后水溶液的 pH 仍在 7.0 左右。而未负载的 TAX 材料, 放到溶液中使其 pH 由初始 7.0 降低至 5.0 左右。其原因可能是, TAX 被负载、清洗和干燥的过程中, 材料表面多余的酸等未被完全去除。

以上结果表明, 负载后的 TAX 只释放少量的钛离子, 且对水溶液 pH 影响小, 使用过程中安全性好, 不会造成明显的二次污染。

2.4.4 柱实验性能

载铁材料是目前研究较多的除砷材料之一。为进一步评估 TAX@D201 实际应用性, 本研究选取相同金属量负载 (5%) 的载铁树脂 (HFO@D201) 为对比, 评估 TAX@D201 去除实际含砷地下水性能, 柱实验照片见图 9(a), 砷去除结果如图 9(b) 所示。从中可知, 载钛树脂在实际地下水柱实验中的表现明显优于载铁树脂。TAX@D201 的有效处理体积分别达 158 (以 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为穿透点) 和 560 (以 $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为穿透点) BV, 分别是 HFO@树脂的 2.3 (158/68) 和 2.8 (566/199) 倍。柱吸附实验表明, TAX@D201 对地下水除 $\text{As}(\text{III})$ 有较大的应用潜力。



(a1) TAX@D201 材料填柱照片, (a2) HFO@D201 材料填柱照片, (b) 不同填充材料柱实验的出水砷质量浓度; 树脂: 1.8 g, $\text{As}(\text{III})$: $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} : $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl^- : $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HCO_3^- : $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SiO_3^{2-} : $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- : $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 9 实际含砷地下水柱实验

Fig. 9 Actual arsenite-containing groundwater column experiment

3 结论

(1) 活性炭和树脂适用于浸渍法负载 TAX。根据 Elovich 方程拟合, TAX 被活性炭和树脂负载后, 吸附砷的速率分别最大提高 5 倍和 21 倍。而与活性炭和树脂相比, 海绵不适用于浸渍法负载 TAX。

(2) 载体加入到合成 TAX 原料中的顺序影响材料除砷性能。A 液/树脂/B 液的加样顺序得到材料的除砷性能优于 A 液/B 液/树脂的加样顺序得到的

材料。而相较于添加顺序, 材料的浸渍时间对得到材料性能的影响较小。

(3) 负载型 TAX 应用前景广。首先除砷性能受溶液 pH 影响小, 在 pH 3.0 ~ 11.0 范围内除砷性能接近; 其次除硅酸根明显抑制外, 水中共存的硫酸根、氯离子、碳酸根及有机物的影响可以忽略; 此外, 使用过程中, 残留的钛离子浓度较低, 对溶液 pH 影响小, 没有造成明显的二次污染; 最后实际地下水的柱实验结果表明, 载钛树脂有效处理床体积是

载铁树脂的 2.3 倍,应用潜力更大。

参考文献:

- [1] Fang Z Y, Li Z X, Zhang X L, *et al.* Enhanced arsenite removal from silicate-containing water by using redox polymer-based Fe(III) oxides nanocomposite[J]. *Water Research*, 2021, **189**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116673.
- [2] Kurz E E C, Luong V T, Hellriegel U, *et al.* Iron-based subsurface arsenic removal (SAR): results of a long-term pilot-scale test in Vietnam[J]. *Water Research*, 2020, **181**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115929.
- [3] Yang T, Wu S S, Liu C P, *et al.* Efficient degradation of organoarsenic by UV/chlorine treatment: kinetics, mechanism, enhanced arsenic removal, and cytotoxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(3): 2037-2047.
- [4] Amen R, Bashir H, Bibi I, *et al.* A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: The significance of modification and redox reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **396**, doi: 10.1016/j.cej.2020.125195.
- [5] 张昌延, 何江涛, 张小文, 等. 珠江三角洲高砷地下水赋存环境特征及成因分析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3631-3639.
- Zhang C Y, He J T, Zhang X W, *et al.* Geochemical characteristics and genesis analyses of high-arsenic groundwater in the Pearl River Delta[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3631-3639.
- [6] Ali W, Rasool A, Junaid M, *et al.* A comprehensive review on current status, mechanism, and possible sources of arsenic contamination in groundwater: a global perspective with prominence of Pakistan scenario [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, **41**(2): 737-760.
- [7] Chi Z Y, Xie X J, Pi K F, *et al.* Mineralogical controls on arsenite adsorption onto soils: Batch experiments and model-based quantification [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **767**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144920.
- [8] 曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 等. 基于铁锰泥的除砷颗粒吸附剂制备及其比较[J]. *环境科学*, 2019, **40**(11): 5002-5008.
- Zeng H P, Yu Y P, Lü S S, *et al.* Preparation and comparison of arsenic removal granular adsorbent based on iron-manganese sludge[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 5002-5008.
- [9] 许江城, 康得军, 扬天学, 等. 改性吸附材料处理水体中砷的研究进展[J]. *水处理技术*, 2020, **46**(10): 6-11.
- Xu J C, Kang D J, Yang T X, *et al.* Research progress in the treatment of arsenic in water by modified adsorbent [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, **46**(10): 6-11.
- [10] 李聪, 钟溢健, 解庆林, 等. 不同吸附材料处理水中砷的效应分析[J]. *现代化工*, 2018, **38**(7): 21-25.
- Li C, Zhong Y J, Xie Q L, *et al.* Effect analysis on arsenic removal from water by different adsorption materials[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, **38**(7): 21-25.
- [11] Cuong D V, Wu P C, Chen L I, *et al.* Active MnO₂/biochar composite for efficient As(III) removal: Insight into the mechanisms of redox transformation and adsorption[J]. *Water Research*, 2021, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116495.
- [12] Bi X Y, Zeng C, Westerhoff P. Adsorption of arsenic ions transforms surface reactivity of engineered cerium oxide nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(15): 9437-9444.
- [13] Shi Q T, Jing C Y, Meng X G. Competing interactions of As adsorption and Fe(III) polymerization during ferric coprecipitation treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(13): 7343-7350.
- [14] 李锦, 祖艳群, 李刚, 等. 载钼或铈生物炭吸附水体中 As(V) 的作用机制[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2211-2218.
- Li J, Zu Y Q, Li G, *et al.* Mechanism of As(V) removal from water by lanthanum and cerium modified biochars [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2211-2218.
- [15] Zheng Q, Hou J T, Hartley W, *et al.* As(III) adsorption on Fe-Mn binary oxides: are Fe and Mn oxides synergistic or antagonistic for arsenic removal? [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **389**, doi: 10.1016/j.cej.2020.124470.
- [16] Almasri D A, Rhadfi T, Atieh M A, *et al.* High performance hydroxyliron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **335**: 1-12.
- [17] Zhang C, Wu B D, Pan B C, *et al.* Deep removal of arsenite from water with no need for pre-oxidation or in-line oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **401**, doi: 10.1016/j.cej.2020.126046.
- [18] 马文静, 阎莉, 张建锋. 二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1241-1247.
- Ma W J, Yan L, Zhang J F. Groundwater arsenic and silicate adsorption on TiO₂ and the regeneration of TiO₂ [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1241-1247.
- [19] Yan L, Hu S, Jing C Y. Recent progress of arsenic adsorption on TiO₂ in the presence of coexisting ions: a review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **49**: 74-85.
- [20] Yang X D, Wan Y S, Zheng Y L, *et al.* Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **366**: 608-621.
- [21] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2773-2782.
- Zhu S H, Zhao J J, Yin Y J, *et al.* Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2773-2782.
- [22] 刘艳, 高洋, 赵昕, 等. 凝胶型树脂载纳米水合氧化铁复合材料的制备与除As(V)特性[J]. *高分子学报*, 2018, (7): 939-948.
- Liu Y, Gao Y, Zhao X, *et al.* A gel resin-supported nano-hydrated iron oxide for arsenate sorption from water[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018, (7): 939-948.
- [23] 许婉馨, 杨波, 陈子伦, 等. 聚乙烯醇海绵负载钼催化剂催化还原对硝基苯酚[J]. *环境化学*, 2020, **39**(9): 2576-2583.
- Xu W X, Yang B, Chen Z L, *et al.* Polyvinyl sponge supported Rh catalysts for catalytic reduction of P-nitrophenol [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(9): 2576-2583.
- [24] 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 等. 铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 170-178.
- Zeng H P, Lü S S, Yang H, *et al.* Arsenic (V) removal by granular adsorbents made from backwashing residuals from biofilters for iron and manganese removal [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 170-178.
- [25] Xu H H, Zeng W, Li S S, *et al.* Hydrated zirconia-loaded resin for adsorptive removal of phosphate from wastewater[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **600**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124909.
- [26] Lu Z X, Li X Z, Qi X J. Cobalt-loaded resin can effectively

- remove arsenic in wastewater[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, **21**, doi: 10.1016/j.eti.2021.101354.
- [27] Elovich S Y, Zhabrova G M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1939, **13**: 1761-1764.
- [28] Weber Jr W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, **89**(2): 31-59.
- [29] Fortuin J M H. Method for determination of the equivalence point in potentiometric titrations[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1961, **24**: 175-191.
- [30] Gran G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II [J]. *Analyst*, 1952, **77**(920): 661-671.
- [31] Liu B M, Liu Z X, Wu H X, *et al.* Effective and simultaneous removal of organic/inorganic arsenic using polymer-based hydrated iron oxide adsorbent: Capacity evaluation and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **742**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140508.
- [32] Luo J M, Luo X B, Crittenden J, *et al.* Removal of antimonite (Sb(III)) and antimonate (Sb(V)) from aqueous solution using carbon nanofibers that are decorated with zirconium oxide (ZrO_2) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(18): 11115-11124.
- [33] Peng X, Xi B D, Zhao Y, *et al.* Effect of arsenic on the formation and adsorption property of ferric hydroxide precipitates in ZVI treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(17): 10100-10108.
- [34] Kolařík J, Prucek R, Tuček J, *et al.* Impact of inorganic ions and natural organic matter on arsenates removal by ferrate(VI): understanding a complex effect of phosphates ions [J]. *Water Research*, 2018, **141**: 357-365.
- [35] Zhai H, Wang L J, Hoövelmann J, *et al.* Humic acids limit the precipitation of cadmium and arsenate at the brushite-fluid interface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(1): 194-202.
- [36] Nordberg G F, Fowler B A, Nordberg M. Handbook on the toxicology of metals(4th ed.) [M]. San Diego: Academic Press, 2015.



CONTENTS

Disinfection By-products in Drinking Water and Their Control Strategies: A Review	CHU Wen-hai, XIAO Rong, DING Shun-ke, <i>et al.</i> (5059)
Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar	XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, <i>et al.</i> (5086)
Effect of Vegetation Coverage on the Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentration in China's Eight Major Economic Regions from 1998 to 2016	YANG Yu-lian, YANG Kun, LUO Yi, <i>et al.</i> (5100)
Evolution and Potential Source Apportionment of Atmospheric Pollutants of Two Heavy Haze Episodes During the COVID-19 Lockdown in Beijing, China	ZHAO De-long, TIAN Ping, ZHOW Wei, <i>et al.</i> (5109)
Characteristics and Origin Analysis of Air Pollution During the Spring Festival in Linfen, Fenwei Plain	LIU Wei-jie, HU Tian-peng, MAO Yao, <i>et al.</i> (5122)
Spatio-Temporal Characteristics and Potential Source Areas of Seasonal Atmospheric Pollution in Shijiazhuang	NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Air Humidity on PM _{2.5} Mass Concentration and Visibility During Winter in Tianjin	DING Jing, TANG Ying-xiao, HAO Tian-yi, <i>et al.</i> (5143)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, <i>et al.</i> (5152)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory from Domestic Sources in China	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SHEN Guo-feng, <i>et al.</i> (5162)
Characteristics of Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China from 2011 to 2019	LIU Rui-yuan, ZHONG Mei-fang, ZHAO Xiao-ya, <i>et al.</i> (5169)
VOCs Emission Inventory and Uncertainty Analysis of Industry in Qingdao Based on Latin Hypercube Sampling and Monte Carlo Method	XU Wan-ying, FU Fei, LÜ Jian-hua, <i>et al.</i> (5180)
Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture	WANG Hai-lin, XIN Guo-xing, ZHU Li-min, <i>et al.</i> (5193)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Different Functional Zones of Shenyang, China	KU Ying-ying, REN Wan-hui, SU Cong-cong, <i>et al.</i> (5201)
Characteristics of BTEX and Health Risk Assessment During Typical Pollution Episodes in Summer and Winter in Tianjin Urban Area	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, PU Wei-wei, <i>et al.</i> (5210)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Analysis of the Driving Force in Zhengzhou City	JI Yao, WANG Chen, LU Xuan, <i>et al.</i> (5220)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of O ₃ Concentrations Based on GAMs Model in Chengdu	ZHANG Ying, NI Chang-jian, FENG Xin-yuan, <i>et al.</i> (5228)
Spatial Variation Characteristics and Remote Sensing Retrieval of Total Suspended Matter in Surface Water of the Yangtze River	LI Jian-hong, HUANG Chang-chun, ZHA Yong, <i>et al.</i> (5239)
Spatial Distribution Characteristics of the Spectrum, Source Analysis, and Nitrogen Response of Dissolved Organic Matter in Summer Rainfall in the Hebei Province	ZHANG Zi-wei, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (5250)
Distribution and Influencing Factors of DOM Components in Urban and Suburban Polluted Rivers	ZHU Yi, CHEN Hao, DING Guo-ping, <i>et al.</i> (5264)
Composition and Distribution of Microplastics in the Water and Sediments of Urban Rivers in Beijing	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Di, <i>et al.</i> (5275)
Nontarget Screening and Ecological Risk Assessment of Polar Organic Pollutants in Surface Water on the West Bank of Taihu Lake	LU Xin-yan, WANG Fei, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (5284)
Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone	LI Yu-qiong, TONG Lei, YAN Han, <i>et al.</i> (5294)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake	WANG Tong-fei, ZHANG Wei-jun, LI Li-qing, <i>et al.</i> (5303)
Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area	ZHANG Zhi-xiong, WANG Shi-qin, ZHANG Yi-zhang, <i>et al.</i> (5312)
Analysis and Prediction of Health Risk from Heavy Metals in Drinking Water Sources Based on Time Series Model	JI Chao, HOU Da-wei, XIE Li, <i>et al.</i> (5322)
Spatial Distribution, Risk, and Influencing Factors of River Water-Sediment Heavy Metals in the Lower Reaches of the Qianhe River	GAO Yu, WANG Guo-lan, JIN Zi-han, <i>et al.</i> (5333)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake Basin During the Wet Season	HE Miao, LIU Gui-jian, WU Lei, <i>et al.</i> (5346)
Impact of Enclosure Culture on Heavy Metal Content in Surface Sediments of Hongze Lake and Ecological Risk Assessment	ZI Xin-yuan, ZHANG Ming, GU Xiao-hong, <i>et al.</i> (5355)
Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors	XU Qiu-jin, LAI Cheng-yue, DING Yao, <i>et al.</i> (5364)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula	PENG Hong-xia, HOU Qing-qin, ZENG Min, <i>et al.</i> (5375)
Land-based Nitrogen Pollution Source Structure and Spatial Distribution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DONG Si-qi, HUANG Chong, <i>et al.</i> (5384)
Output Characteristics of Nitrogen and Phosphorus from Non-Point Source Pollution of Typical Land Use in A Micro-Watershed in Hilly Red Soil Region	FANG Zhi-da, SU Jing-jun, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5394)
Effects of Different Fertilization Patterns on Nitrogen Leaching Loss from Paddy Fields Under Reduced Nitrogen	JIANG Hai-bin, ZHANG Ke-qiang, ZOU Hong-tao, <i>et al.</i> (5405)
Effects of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil Phosphorus Forms in the Jiaozhou Bay Wetland	SHA Meng-qiao, CHAI Na, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5414)
Contrasting Analysis of Microbial Community Composition in the Water and Sediments of the North Canal Based on 16S rRNA High-Throughput Sequencing	PENG Ke, DONG Zhi, DI Yan-ming, <i>et al.</i> (5424)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar	ZHAO Min, ZHANG Xiao-ping, WANG Liang-rong, <i>et al.</i> (5433)
Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate	MO Zhen-lin, ZENG Hong-hu, LIN Hua, <i>et al.</i> (5440)
Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II)	LU Yu-shen, ZONG Li, YU Hui, <i>et al.</i> (5450)
Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal	SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, <i>et al.</i> (5460)
Nitrite Regulation During Start-up of Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	ZUO Fu-min, ZHENG Rui, SUI Qian-wen, <i>et al.</i> (5472)
Effects of Biochar and Straw Return on Soil Aggregate and Organic Carbon on Purple Soil Dry Slope Land	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (5481)
Response of Soil Organic Carbon Content in Different Slope Positions to Fertilization Management in Purple Soil Sloping Fields	XU Man, YU Luo, WANG Fu-hua, <i>et al.</i> (5491)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	LAI Shu-ya, DONG Qiu-yao, SONG Chao, <i>et al.</i> (5500)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Farmland Soil	ZHANG Xiu-xiu, LU Xiao-li, WEI Yu-chen, <i>et al.</i> (5510)
Accumulation Characteristics and Dietary Exposure Estimation of Heavy Metals in Vegetables from the Eastern Coastal Region of China	SUN Shuai, GENG Ning-bo, GUO Cui-cui, <i>et al.</i> (5519)
Security Risk and Influencing Factors of Agro-Products in Farmland Soil Around a Typical Mining Smelter	HUO Yan-hui, WANG Mei-e, XIE Tian, <i>et al.</i> (5526)
Cd Pollution and Safe Planting Zoning in Paddy Soils: A Case Study in a District of Chongqing	CAO Shu-zhen, MU Yue, CUI Jing-xin, <i>et al.</i> (5535)
Characteristics and Influencing Factors of Cadmium Accumulation in Different Rice Varieties Under Cadmium Contaminated Field Conditions	WANG Yu-hao, YANG Li, KANG Yu-chen, <i>et al.</i> (5545)
Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure	LI Yong-shuang, SUN Bo, CHEN Ju-hong, <i>et al.</i> (5554)