

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氮氨异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯砷酸的研究

王阿楠¹, 滕应¹, 骆永明^{1,2*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003)

摘要: 二苯砷酸(diphenylarsinic acid, DPAA)是经化学武器泄漏而产生的一种含苯基的有机砷化合物,具有较强的生物毒性,严重威胁生态环境的安全。目前关于降解 DPAA 方法的研究较少。前期研究发现利用光催化剂二氧化钛(P25)能快速降解 DPAA,本实验在此基础上主要研究该催化剂对 DPAA 的吸附特征、光催化降解动力学及其影响因素,并利用活性氧猝灭剂实验进一步了解各活性氧基团在光反应中的贡献。结果表明,P25 光催化降解 DPAA 可以分为表面吸附与光反应两个阶段,并可用 Langmuir-Hinshelwood 反应动力学模型拟合。溶液中离子强度和酸碱度的变化会引起光催化剂对 DPAA 吸附量的改变,进而引起反应速率的改变,反应速率随吸附量的减小而下降。溶液中溶解氧也能促进二氧化钛对 DPAA 的催化降解。活性氧猝灭实验发现羟自由基在催化反应中贡献最大。

关键词: 二苯砷酸; 二氧化钛(P25); 光催化; 反应动力学; 活性氧

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2014)10-3800-07 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.2014.10.023

Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO₂ (P25)

WANG A-nan¹, TENG Ying¹, LUO Yong-ming^{1,2}

(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: Diphenylarsinic acid (DPAA) is the major contaminant in environment polluted by abandoned chemical weapons. DPAA poses high risks to biota but remediation methods for this contaminant are rare. Previous research showed DPAA could be degraded within a short time by TiO₂ (P25). Here the kinetics of DPAA degradation catalyzed by P25 was studied. Results showed the photo-catalytical degradation of DPAA by P25 consisted of two processes: adsorption and photo-reaction. The whole reaction could be fitted by Langmuir-Hinshelwood kinetics. Variation in pH and ionic strength caused change in adsorption of DPAA onto the TiO₂ catalyst, which led to the change of reaction rate, showing a decreasing trend with the decreasing adsorption amount of DPAA. Dissolved oxygen promoted the catalytical degradation of DPAA by TiO₂, and the hydroxyl free radical played the most important role in the photodegradation of DPAA, which was testified through quenching experiments with free radical scavengers.

Key words: diphenylarsinic acid (DPAA); TiO₂ (P25); photo-catalytical reaction; reaction kinetic; reactive oxygen species

第二次世界大战战后至今,在全球各地均发现大量化学武器埋藏点,其中部分化学武器经长期腐蚀,其内部有毒有害物质泄漏到自然环境中,二苯砷酸是其中较为常见的砷污染物^[1,2]。它是二苯氯砷或二苯氧砷的水解或氧化产物,后两者常被用于制造致喷剂和致呕剂^[3]。经研究发现,DPAA 能长期稳定地存在于自然环境中。DPAA 同土壤颗粒的结合能力较弱,具有较强的向下迁移能力,使得泄漏地区土壤与地下水环境的砷污染现象严重,严重威胁当地居民的身体健康^[4,5]。因此,亟需开发出能快速有效处理该污染物的修复技术。

目前对于处理 DPAA 污染的方法研究较少,主要包括生物修复、客土置换和化学催化降解^[2]。日本科学家曾筛选出能直接降解 DPAA 的微生物^[6],其中 Nakamiya 等^[7]发现的菌株对 DPAA 的降解率可达到 90% 以上,但需要指出,实验中 DPAA 的初始浓度仅为 5 mg·L⁻¹,远低于实际污染水平。迄今

未发现能降解较高浓度 DPAA 的微生物。Guan 等^[8]发现通过调控土壤环境中的硫还原性,能加强土著微生物对 DPAA 的转化,但所需时间较长。Nakajima 等^[9]也曾利用双氧水催化降解 DPAA,但反应条件需高温,也制约了该方法的实际应用。纳米二氧化钛光催化剂凭其强大的催化能力和便利的反应条件已被广泛应用于降解有机污染物,并取得良好效果^[10]。利用二氧化钛处理砷污染也是目前的研究重点,前人研究表明二氧化钛能有效催化毒性较高的亚砷酸离子向砷酸离子转化^[11],对于甲基砷、二甲基砷和苯砷酸等有机砷也有较强的降解效果^[12~14],但尚无关于利用二氧化钛催化降解 DPAA 的报道。

收稿日期: 2014-03-18; 修订日期: 2014-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(41230858, 41171248)

作者简介: 王阿楠(1984~),男,博士研究生,主要研究方向为土壤污染与环境修复,E-mail: ananwang@issas.ac.cn

* 通讯联系人,E-mail: ymluo@yic.ac.cn

本实验室前期研究发现,添加二氧化钛的土壤除能提高对 DPAA 的固定能力外,经紫外灯照射,能快速降解 DPAA,且最终产物为砷酸离子。为了进一步了解二氧化钛对 DPAA 的降解过程及其影响因素,本实验研究了二氧化钛对 DPAA 的降解动力学,主要考察 DPAA 初始浓度和吸附过程对该反应动力学的影响。除进一步研究盐离子强度和酸碱度等环境条件变化对催化降解 DPAA 反应速率的影响外,还研究不同活性氧基团在催化反应过程中的作用。通过对催化反应过程的充分了解,以期为后续的实际应用打下理论基础。

1 材料与方法

1.1 供试材料

二苯砷酸购自 Wako Co.,纯度为 97%。催化剂二氧化钛为 Degussa P25,由 80% 锐钛矿型与 20% 金红石型的二氧化钛组成。超氧化物歧化酶(SOD)活性约为 3 500 unit·mg⁻¹,相对分子质量约为 32 500,购自 Fisher Scientific Inc. 乙腈为色谱纯,其余试剂均为分析纯。

1.2 吸附实验

DPAA 在二氧化钛表面的吸附实验采用批平衡法。DPAA 浓度包括 5、10、15、20、25 和 30 mg·L⁻¹。背景溶液为 1 mmol·L⁻¹ NaNO₃,二氧化钛浓度为 0.1 g·L⁻¹。经超声处理 30 min 后,磁力搅拌 1 h 已达到吸附平衡。DPAA 在氧化钛表面的吸附量 Q_{ads} 按下式计算:

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(c_i - c_{\text{eq}}) \times V}{M}$$

式中, c_i 为 DPAA 的初始浓度, c_{eq} 为达到吸附平衡时上清液中 DPAA 的浓度。 V 为溶液体积(mL), M 为吸附剂质量(g)。

吸附等温线用 Langmuir 单表面方程拟合,该方程表示如下:

$$Q_{\text{ads}} = Q_{\text{max}} \frac{Kc_{\text{eq}}}{1 + Kc_{\text{eq}}}$$

上式经变换后得:

$$\frac{1}{Q_{\text{ads}}} = \frac{1}{Q_{\text{max}}Kc_{\text{eq}}} + \frac{1}{Q_{\text{max}}}$$

对 $\frac{1}{Q_{\text{ads}}} - \frac{1}{c_{\text{eq}}}$ 做图,可计算出最大吸附量 Q_{max} 和吸附平衡常数 K 。

1.3 光催化实验

采用 Photochem-3 型光化学反应仪(北京纽比

特公司)进行光催化降解实验,光源为 500 W 高压汞灯。反应液置于 Pyrex 玻璃试管中,反应液中心处平均光辐射强度(200 ~ 500 nm)为 42 mW·cm⁻²。若无其他说明,反应溶液中 DPAA 的浓度为 20 mg·L⁻¹,二氧化钛浓度为 0.1 g·L⁻¹,离子强度为 1 mmol·L⁻¹ NaNO₃,pH 值为 4.5。

在光照前,所有反应溶液均在超声仪中超声 30 min,以便分散溶液中的二氧化钛,随后在遮光条件下磁力搅拌 1 h,使氧化钛对 DPAA 的吸附达到平衡。光解实验中,同时设置暗对照,在相同条件下考察 DPAA 的光降解情况。

在光催化反应前及反应中,向反应溶液中通入氮气或氧气,以研究溶解氧对二氧化钛光催化降解二苯砷酸的影响。向反应溶液中添加 NaHCO₃ (200 mg·L⁻¹ HCO₃⁻)、NaN₃ (200 mg·L⁻¹ N₃⁻)、SOD (4 000 unit·mL⁻¹)及 EDTA·2Na(500 mg·L⁻¹)以研究不同活性氧基团在光催化降解二苯砷酸反应中的作用。

分别在 0、5、10、30、60 和 90 min 中取样,每次取 1 mL,经 0.22 μm 滤膜过滤,待测 DPAA 浓度。以上每组实验均重复 3 次。

1.4 样品分析

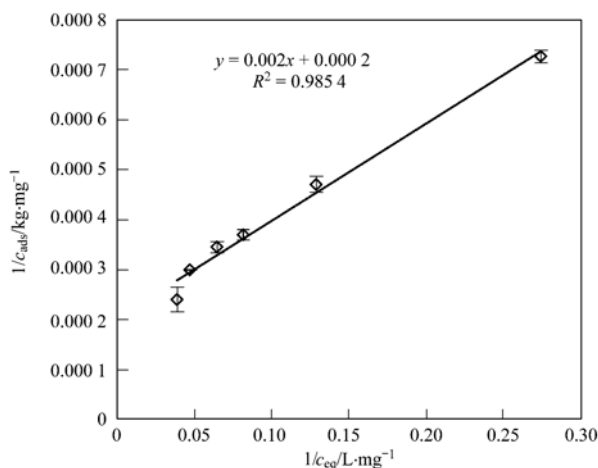
使用 HPLC(岛津)检测 DPAA 浓度。检测条件为:SPD-m20A 检测器,岛津 VP-ODS C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm),柱温 30℃;流动相为 19:81 的乙腈与 0.02 mol·L⁻¹ KH₂PO₄ 溶液(磷酸调节 pH = 2.7),进样量为 10 μL,流速为 1 mL·min⁻¹,检测波长为 220 nm。DPAA 的保留时间为 10.72 min。

2 结果与分析

2.1 暗反应中二氧化钛 P25 对二苯砷酸的吸附特征

二氧化钛光致催化反应主要发生于催化剂表面,因此其对反应物的吸附特征会直接影响后续的催化降解反应^[15]。试验考察了 P25 对二苯砷酸的吸附特征。吸附等温线采用 Langmuir 单表面方程拟合,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,该方程能很好地拟合二苯砷酸在二氧化钛表面的吸附等温线,拟合系数 R^2 为 0.985。其中,平衡常数 K 为 0.10 L·mg⁻¹,最大吸附量 Q_{max} 约为 $(5.0 \pm 0.2) \times 10^3$ mg·kg⁻¹。前人研究结果发现甲基砷、二甲基砷和苯砷酸在 P25 表面的最大吸附量分别为 1.2×10^4 、 5.1×10^3 和 2.5×10^4 mg·kg⁻¹ [12, 13]。本实验中,DPAA 与 DMA 在催化剂



误差线为一倍标准偏差,下同

图1 DPAA在二氧化钛表面的吸附等温线

Fig. 1 Langmuir isotherm adsorption of DPAA onto TiO₂ photocatalyst

表面 $Q_{\max}$ 相同,而 PAA 与 MMA 等单一取代基有机砷的 $Q_{\max}$ 则要远高于相对应的双取代基有机砷. 这可能是由有机砷的分子结构不同所致. 分子结构较大的苯基取代砷会产生较大的空间位阻,降低该类有机砷在吸附剂表面的吸附能力;而双取代基则导致砷化合物结构上羟基数目的下降,减少了该类有机砷可供吸附剂表面吸附的活性基团. 二者均阻碍了吸附反应: 吸附剂—OH + HO—As—R $\longrightarrow$ 吸附剂—O—As—R + H₂O^[16].

此外,根据 Langmuir 单表面方程的假设前提以及 P25 二氧化钛表面的羟基密度 ($4.8 \cdot \text{OH nm}^{-2}$)^[17],理论上可以推算该纳米颗粒对 DPAA 的最大吸附量约为 $1.0 \times 10^5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而实验值仅为理论值的 5%,Zheng 等^[12]的研究发现 PAA 在 P25 催化剂表面的实际吸附量也仅有理论值的 30%. 除了有机砷分子结构产生空间位阻效应外,也可能是由于二氧化钛在水溶液中会很快发生团聚现象,其比表面积降低,导致部分羟基结合位点被屏蔽,从而使得有机砷吸附量下降.

2.2 二氧化钛光催化降解二苯砷酸的非均相反应动力学

二氧化钛光催化反应为非均相反应过程,其初始阶段反应动力学多符合一级反应动力学^[18]. 其中反应动力学常数 k 的大小可以表征反应速率的快慢.

图2为不同浓度二氧化钛光催化降解 DPAA 的反应动力学,反应动力学常数 k 分别为 $k_{0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_{1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.91 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 和

$k_{2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 5.94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. 表明反应速率随着二氧化钛使用浓度的增加而加快. 此时,二氧化钛对 DPAA 的吸附量也随着 P25 浓度的增加而提高,据此推测吸附过程会影响催化降解反应.

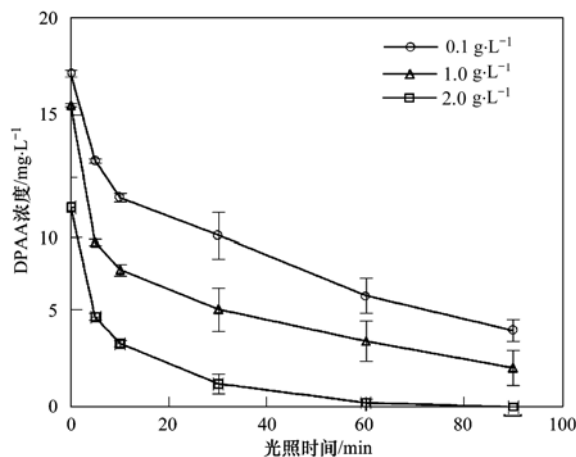


图2 不同浓度二氧化钛对 DPAA 降解的反应动力学

Fig. 2 Effects of different dosages of TiO₂ on the photo-catalytic degradation kinetics

Langmuir-Hinshelwood 反应动力学模型将反应过程分为催化反应与吸附两个过程,可进一步表征催化剂表面及表面吸附特性对二氧化钛光催化反应的影响^[19]. 该方程如下所示:

$$r_0 = \frac{k_r K c_i}{1 + K c_i}$$

式中, r_0 为反应刚开始时反应速率, k_r 为反应速率常数, K 为吸附平衡常数, c_i 为 DPAA 初始浓度.

将上式变换可得:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K c_i} + \frac{1}{k_r}$$

对 $\frac{1}{r_0} - \frac{1}{K c_i}$ 做图,可计算求出 k_r 和吸附平衡常数 K .

利用该反应模型笔者研究了不同浓度 DPAA 对二氧化钛催化降解的影响. 结果如图3所示.

根据图3求出 L-H 反应动力学模型各参数并列于表1. 与其他有机砷相比,DPAA 的反应速率最快,且苯基取代砷的反应速率均显著高于甲基取代砷. 这可能是由于两类有机砷化合物在催化反应过程中的反应机制不同所致.

二氧化钛光催化反应中主要涉及羟基自由基对有机物的氧化^[20]. 前人研究发现,苯基取代的有机砷与羟基自由基的反应包括苯环的羟基化^[12],而甲基取代的有机砷与羟基自由基的反应则涉及甲基上的脱氢反应^[14]. 前者的反应速率 [$\sim 10^{10} \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$] 要远高于后者 [$\sim 10^8$

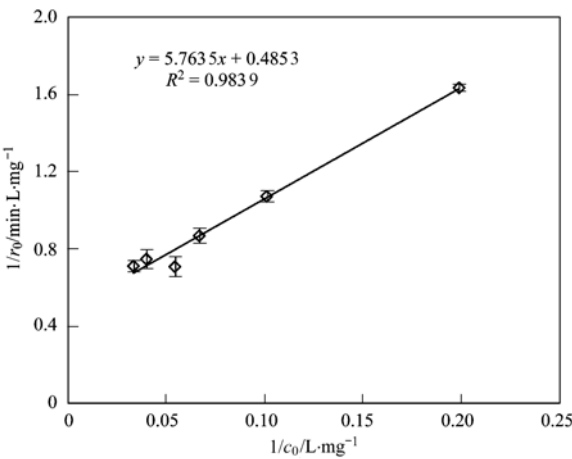


图3 纳米二氧化钛催化降解二苯砷酸的 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程

Fig. 3 Langmuir-Hinshelwood plot of TiO_2 photocatalytic degradation of DPAA

$\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}]^{[18]}$. 由此可以推测, DPAA 分子结构上具有两个苯环, 与羟基自由基的结合位点多于 PAA, 从而导致其反应速率远高于其他有机砷. 此外, 苯基取代砷在两个模型中的平衡常数基

本相同, 而甲基取代砷的吸附平衡常数在两个模型中却极不相同. 有研究将后者归因于光辐射过程中氧化钛表面结合位点的变化; 反应产物对吸附位点的竞争结合以及小分子砷化合物在吸附剂中的双层吸附特征^[21, 22]. 由此推断, 在光催化反应前后, DPAA 在二氧化钛表面的吸附过程受外界因素影响较小, 均适用于 Langmuir 吸附等温线. 进一步推断, 当 DPAA 浓度较高时, 其催化反应的主要产物无机砷酸离子可以竞争结合氧化钛表面的吸附位点, 进而影响 DPAA 在氧化钛表面的吸附及降解反应速率.

2.3 离子强度及 pH 值对二氧化钛光催化降解二苯砷酸速率的影响

二氧化钛光催化反应包括吸附与光反应两个过程, 因此先研究不同离子强度及酸碱条件下, 二氧化钛对 DPAA 吸附量的变化. 结果如图 4 所示. 从中可见, 二氧化钛对 DPAA 的吸附量受离子强度变化的影响较小, 离子强度最小时, 吸附量略高; 当 pH 值从 3 变为 4.5 时, 吸附量小幅上升, 当 $\text{pH} > 4.5$ 时, 吸附量随 pH 升高而降低.

表1 有机砷在吸附等温线及 Langmuir-Hinshelwood 反应动力学模型中的主要参数
Table 1 Main parameters of organic arsenics in adsorption isotherm and Langmuir-Hinshelwood model

种类	结构式	反应速率常数 k_r / $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$	平衡常数 K (L-H 动力学模型) / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	平衡常数 K (Langmuir 吸附等温线) / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$
甲基砷 ^[13]	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$	0.25	0.24	8.42
二甲基砷 ^[13]	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	0.14	0.78	10.07
苯砷酸 ^[12]	$\text{PhAsO}(\text{OH})_2$	0.56	0.17	0.18
二苯砷酸	$(\text{Ph})_2\text{AsO}(\text{OH})$	2.06	0.08	0.10

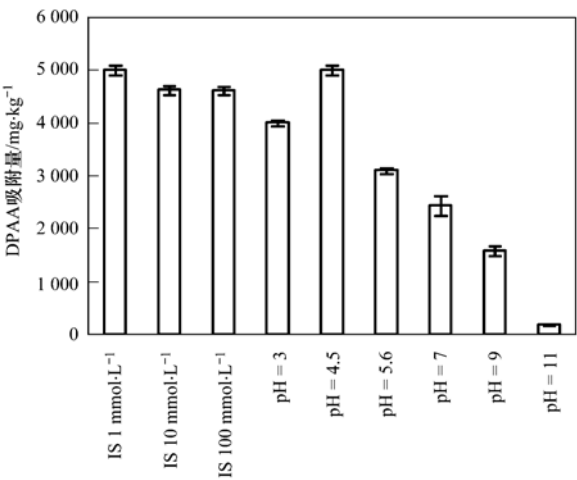


图4 pH 值及离子强度对氧化钛吸附 DPAA 的影响

Fig. 4 Effects of different pH value and ionic strengths on the adsorption of DPAA by TiO_2

上述现象可能是由于 DPAA 专性吸附于吸附剂表面所致^[5]. 离子强度不影响专性吸附, 因此实验中 DPAA 的吸附量受离子强度的影响较小. 离子强度较高时, 导致催化剂颗粒发生快速团聚, 表面羟基数目下降, 导致对 DPAA 的吸附量降低. DPAA 的 pK_a 值为 5.2^[23], 随着溶液 pH 值上升, 水溶液中的 DPAA 由中性分子转变为阴离子. 同时二氧化钛的等电点 (PZC) 为 6.8, 酸性条件下, 二氧化钛表面的正电荷随 pH 减小而增加; 碱性条件下, 二氧化钛表面负电荷随 pH 升高而增加. 当 pH 值约为 5.2 时, DPAA 与二氧化钛表面带异种电荷, 存在静电吸附, 导致吸附量增高; 当 pH 值下降时, DPAA 为中性分子, 与二氧化钛表面不存在静电引力; 而在碱性条件下, DPAA 则与二氧化钛表面存在静电斥力, 二者均导致吸附量下降.

离子强度及 pH 变化对二氧化钛光催化降解 DPAA 速率的影响如图 5 所示. 从中可见, 当离子强度最小时, 光催化反应速率最大; 当 pH 值从 3 变为 4.5 时, 反应速率变快, 当 $\text{pH} > 4.5$ 时, 反应速率则随 pH 升高而下降. 离子强度及 pH 值对光催化反应速率影响的趋势与二者对二氧化钛吸附 DPAA 的影响趋势相一致, 可以推测催化剂表面对 DPAA 的吸附量会影响光反应速率的快慢. 此外,

在强酸或强碱环境中, 二氧化钛在水溶液中的稳定性会增加^[24], 且由于氧化钛表面正或负电荷的增加有利于光生电子或空穴向催化剂表面转移, 会增强催化效率^[25]. 但本实验中在强酸或强碱环境中, 光反应速率反而较低, 甚至当 $\text{pH} = 11$ 时, 基本无催化反应发生, 这也表明二氧化钛光催化降解 DPAA 的反应主要受催化剂表面吸附 DPAA 的影响.

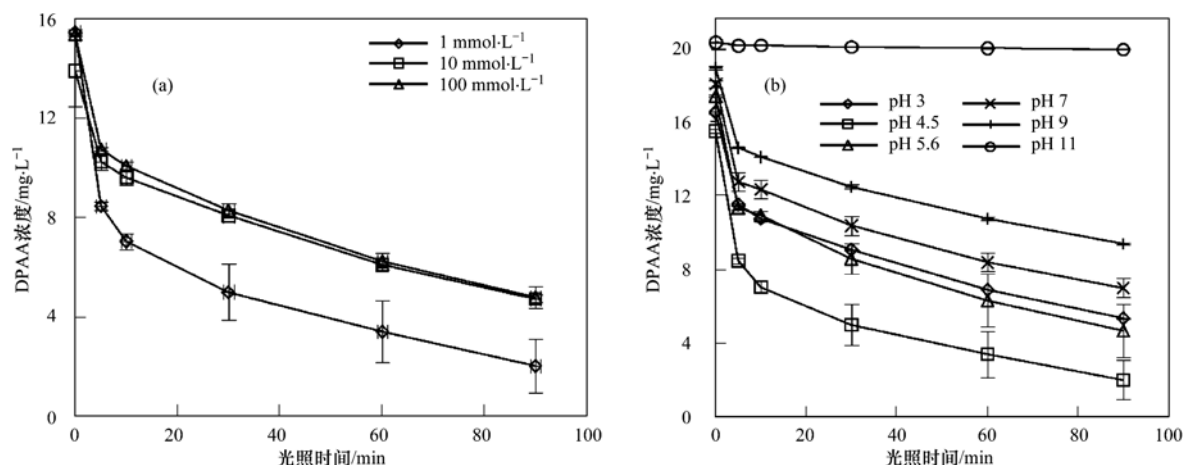
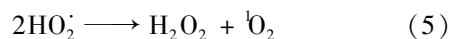
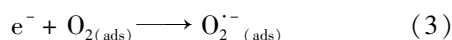
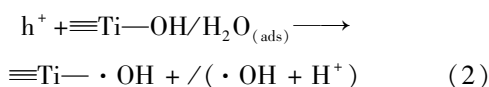
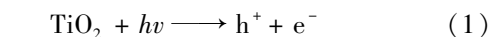


图 5 不同离子强度与 pH 值下的二氧化钛催化降解 DPAA 的反应动力学

Fig. 5 Time profiles of DPAA degradation in the TiO_2 suspension at various ionic strength and pH value

2.4 溶解氧对二氧化钛光催化降解二苯砷酸速率的影响

二氧化钛光催化过程中可能发生的反应方程式如下所示^[19]:



这一系列反应中涉及到溶液中的溶解氧. 因此, 笔者研究了溶解氧对二氧化钛催化降解 DPAA 反应速率的影响, 结果如图 6 所示. 从中可见, 增加溶解氧的浓度能提高催化降解速率, 而降低溶解氧的浓度则导致反应速率下降. 这可能是由于光生电子 e^- 被溶解氧捕获, 降低了电子/空穴对的复合, 提高反应效率. 其次, 溶解氧浓度的增加也可能会提高反应体系中各活性氧基团的生成量, 如羟自由基和单线态氧等^[26, 27].

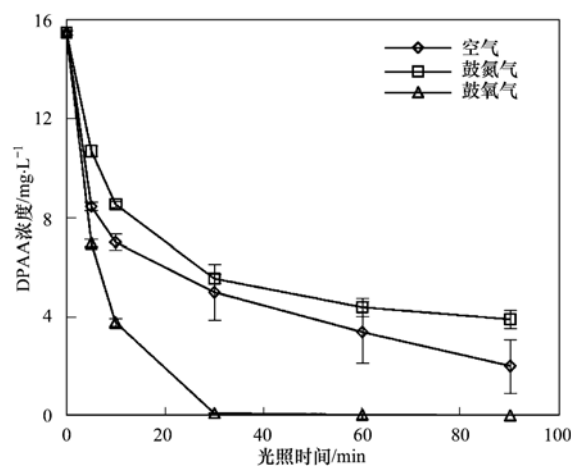


图 6 溶解氧对二氧化钛降解 DPAA 反应动力学的影响

Fig. 6 Effect of dissolved oxygen on the photocatalytic kinetics of DPAA

2.5 活性氧基团在二氧化钛光催化降解二苯砷酸中的作用

由上述反应方程式(1)~(7)可知, 该反应可能涉及羟自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)和单线态氧(${}^1\text{O}_2$)等. 通过研究各种活性氧基团在二氧化钛光催化降解 DPAA 的反应中所起作用, 可进一步推测该反应机制. 为此, 利用活性氧基团猝灭剂, 研究

各猝灭剂对 DPAA 降解速率快慢的影响,进而判断各活性氧基团在反应过程中所做贡献. 各猝灭剂对活性氧基团的猝灭反应列于表 2.

表 2 活性氧基团猝灭剂反应

Table 2 Quenching Reactions of Scavengers		
猝灭剂	反应	文献
NaHCO ₃	$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{OH}^-$	[28]
	$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	
NaN ₃	$\text{N}_3^- + {}^1\text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_3\cdot + \text{O}_2^{\cdot-}$	[29]
	$\text{N}_3^- + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{N}_3\cdot + \text{OH}^-$	
EDTA	$2\text{h}^+ + 2\text{R}-\text{COOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	[30]
超氧化物歧化酶(SOD)	$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{SOD} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{SOD}_{\text{red}}$	[31]
	$\text{SOD}_{\text{red}} + \text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{SOD} + \text{H}_2\text{O}_2$	

各猝灭剂对 DPAA 降解速率的影响如图 7 所示,从中可见,EDTA 对催化反应影响最大,反应速率由对照组的 $9.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,反应基本停滞;其次分别为 NaHCO₃ 和 NaN₃,表观反应速率分别下降至 $k_{\text{NaHCO}_3} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $k_{\text{NaN}_3} = 6.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$;而 SOD 则对反应速率无影响.

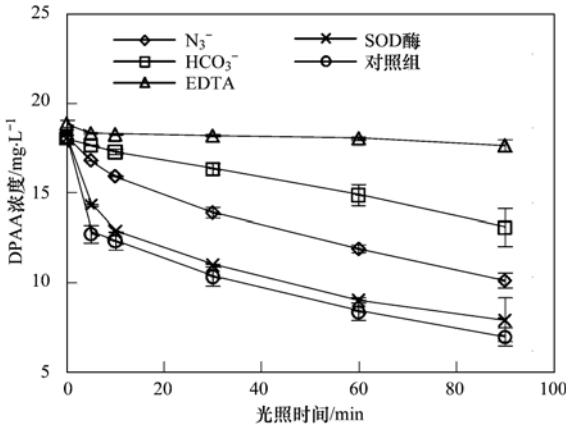


图 7 不同活性氧基团猝灭剂对降解反应动力学的影响

Fig. 7 Time profiles of PA degradation in the TiO₂ suspension with various scavengers

由反应方程(2)可知,氧化钛表面存在带电空穴是生成 $\cdot\text{OH}$ 的前提条件,而 EDTA 作为 h^+ 的猝灭剂,导致 $\cdot\text{OH}$ 无法生成,这表明 $\cdot\text{OH}$ 可能是氧化钛催化降解 DPAA 的主要活性氧基团. NaHCO₃ 和 NaN₃ 与 $\cdot\text{OH}$ 反应可减少体系中 $\cdot\text{OH}$,降低反应速率. 尽管 NaN₃ 还可同时与 ${}^1\text{O}_2$ 反应,如若 ${}^1\text{O}_2$ 参与催化降解 DPAA,则 NaN₃ 对该反应的抑制程度应高于仅同 $\cdot\text{OH}$ 相反应的 NaHCO₃. 但实验结果显示 NaN₃ 对降解 DPAA 的抑制程度却小于 NaHCO₃,这表明,催化降解 DPAA 的过程

中 ${}^1\text{O}_2$ 所起作用要小于 $\cdot\text{OH}$. 由于 SOD 对降解反应基本无影响,可以推测 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在该反应中贡献也较小.

综上所述,二氧化钛光催化降解 DPAA 的反应过程可由图 8 表示.

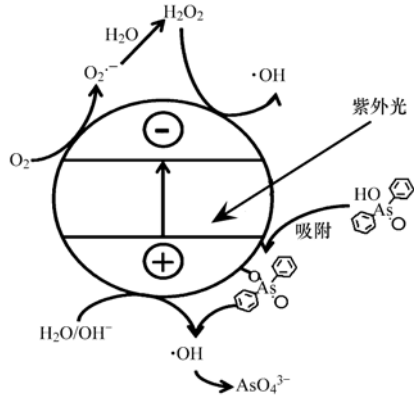


图 8 纳米二氧化钛催化降解二苯砷酸的反应途径

Fig. 8 Proposed photo-degradation pathway of DPAA by nano-TiO₂

二氧化钛在紫外线激发下,其表面形成电子/空穴对,经一系列催化反应形成羟基自由基,并随后氧化已吸附在氧化钛表面的 DPAA,并将其降解为无机砷酸根离子.

3 结论

(1)本研究发现二氧化钛光催化剂能快速、有效地降解 DPAA,其反应过程可分为吸附与光反应两个阶段,且 DPAA 在催化剂表面吸附量的大小会影响光反应速率. 整个光催化反应过程可以用 L-H 动力学方程很好地拟合. 其中在光照前后,DPAA 在 P25 二氧化钛表面的吸附过程均符合 Langmuir 单表面吸附等温线.

(2)各种环境因素如盐离子强度和酸碱度的变化均会影响降解速率. 其中离子强度通过改变纳米颗粒粒径大小,降低其稳定性,继而引起纳米颗粒量子尺寸效应的改变,最终导致反应速率下降. 而酸碱度则通过纳米颗粒对 DPAA 吸附量的改变导致反应速率随吸附量的提高而加快.

(3)二氧化钛光催化降解 DPAA 的反应过程中羟基自由基贡献最大. 由于二氧化钛光催化技术已经被广泛应用于废水处理中,这表明利用二氧化钛光降解环境中的 DPAA 有较强的应用前景,但仍需进一步研究各种影响因素,如自然界中广泛存在的 HCO₃⁻ 或可溶性有机质(DOM)等羟基自由基猝灭剂对该方法应用的影响.

参考文献:

- [1] Hempel M, Daus B, Vogt C, *et al.* Natural attenuation potential of phenylarsenicals in anoxic groundwaters [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(18): 6989-6995.
- [2] Daus B, Hempel M, Wennrich R, *et al.* Concentrations and speciation of arsenic in groundwater polluted by warfare agents [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(11): 3439-3444.
- [3] Leermakers M, Baeyens W, De Gieter M, *et al.* Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, **25**(1): 1-10.
- [4] Maejima Y, Murano H, Iwafune T, *et al.* Adsorption and mobility of aromatic arsenicals in Japanese agricultural soils [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2011, **57**(3): 429-435.
- [5] Wang A A, Li S X, Teng Y, *et al.* Adsorption and desorption characteristics of diphenylarsenicals in two contrasting soils [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(6): 1172-1179.
- [6] Harada N, Takagi K, Baba K, *et al.* Biodegradation of diphenylarsinic acid to arsenic acid by novel soil bacteria isolated from contaminated soil [J]. *Biodegradation*, 2010, **21**(3): 491-499.
- [7] Nakamiya K, Nakayama T, Ito H, *et al.* Degradation of arylarsenic compounds by microorganisms [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2007, **274**(2): 184-188.
- [8] Guan L, Hisatomi S, Fujii K, *et al.* Enhanced transformation of diphenylarsinic acid in soil under sulfate-reducing conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **241-242**: 355-362.
- [9] Nakajima T, Kawabata T, Kawabata H, *et al.* Degradation of phenylarsonic acid and its derivatives into arsenate by hydrothermal treatment and photocatalytic reaction [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2005, **19**(2): 254-259.
- [10] Chong M N, Jin B, Chow C W K, *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review [J]. *Water Research*, 2010, **44**(10): 2997-3027.
- [11] Guan X H, Du J S, Meng X G, *et al.* Corrigendum to "Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review" [J]. *Hazard. Mater.* 215-216 (2012) 1-16 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **221-222**: 303.
- [12] Zheng S, Cai Y, O'Shea K E. TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2010, **210**(1): 61-68.
- [13] Xu T L, Cai Y, O'Shea K E. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO₂ suspensions [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(15): 5471-5477.
- [14] Xu Z H, Jing C Y, Li F S, *et al.* Mechanisms of photocatalytic degradation of monomethylarsonic and dimethylarsinic acids using nanocrystalline titanium dioxide [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(7): 2349-2354.
- [15] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, **45**(28): 4683-4690.
- [16] Jing C Y, Meng X G, Liu S Q, *et al.* Surface complexation of organic arsenic on nanocrystalline titanium oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **290**(1): 14-21.
- [17] Mueller R, Kammler H K, Wegner K, *et al.* OH surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis [J]. *Langmuir*, 2003, **19**(1): 160-165.
- [18] Xu T, Kamat P V, Joshi S, *et al.* Hydroxyl radical mediated degradation of phenylarsonic acid [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **111**(32): 7819-7824.
- [19] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 363-373.
- [20] 韩世同, 习海玲, 史瑞雪, 等. 半导体光催化研究进展与展望 [J]. *化学物理学报*, 2003, **16**(5): 339-349.
- [21] Xu T L, Kamat P V, O'Shea K E. Mechanistic evaluation of arsenite oxidation in TiO₂ assisted photocatalysis [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**(40): 9070-9075.
- [22] Xu Y M, Langford C H. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2000, **133**(1-2): 67-71.
- [23] Nakamiya K, Shibata Y, Ito H, *et al.* Synthesis of phenyl arsenic analytical standards related to contaminated well water in Kamisu, Ibaraki, Japan [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2005, **19**(2): 282-286.
- [24] French R A, Jacobson A R, Kim B, *et al.* Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(5): 1354-1359.
- [25] Wang P H, Yap P S, Lim T T. C-N-S tridoped TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2011, **399**(1-2): 252-261.
- [26] Liang H C, Li X Z, Yang Y H, *et al.* Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2, 3-dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO₂ nanotube films [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(5): 805-812.
- [27] Pelaez M, de la Cruz A A, O'Shea K, *et al.* Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst [J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2011, **45**(12): 3787-3796.
- [28] Beltran F J, Garcia-Araya J F, Alvarez P M, *et al.* Aqueous degradation of atrazine and some of its main by-products with ozone hydrogen peroxide [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, **71**(4): 345-355.
- [29] Land E J, Prutz W A. Reaction of azide radicals with amino-acids and proteins [J]. *International Journal of Radiation Biology*, 1979, **36**(1): 75-83.
- [30] Minero C, Mariella G, Maurino V, *et al.* Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols in a titanium dioxide-fluoride system [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(23): 8964-8972.
- [31] Klug D, Fridovic I, Rabani J. A direct demonstration of the catalytic action of superoxide dismutase through use of pulse radiolysis [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1972, **247**(15): 4839-4842.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LU Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行