

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第1期

Vol.37 No.1

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析	包良满, 刘江峰, 雷前涛, 李晓林, 张桂林, 李燕 (1)
中国8个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平	林海涛, 李琦路, 张干, 李军 (10)
广州城区秋冬季大气颗粒物中 WSOC 吸光性研究	黄欢, 毕新慧, 彭龙, 王新明, 盛国英, 傅家谟 (16)
南京地区大气 PM _{2.5} 潜在污染源硫碳同位素组成特征	石磊, 郭照冰, 姜文娟, 芮茂凌, 曾钢 (22)
青奥会前后南京 PM _{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估	张恒, 周自强, 赵海燕, 熊正琴 (28)
南昌市秋季大气 PM _{2.5} 中金属元素富集特征及来源分析	林晓辉, 赵阳, 樊孝俊, 胡恭任, 于瑞莲 (35)
南京北郊冬春季大气能见度影响因子贡献研究	马佳, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 于超, 朱俊, 夏航 (41)
边界层低空急流导致北京 PM _{2.5} 迅速下降及其形成机制的个例分析	廖晓农, 孙兆彬, 何娜, 赵普生, 马志强 (51)
电厂燃煤烟尘 PM _{2.5} 中化学组分特征	王毓秀, 彭林, 王燕, 张腾, 刘海利, 牟玲 (60)
2014 年 APEC 期间北京市空气质量改善分析	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 孙峰, 李令军, 李金香, 周一鸣, 杨妍妍, 姜磊 (66)
APEC 会议期间北京机动车排放控制效果评估	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 郭津津 (74)
晋城城市扬尘化学组成特征及来源解析	王燕, 彭林, 李丽娟, 王毓秀, 张腾, 刘海利, 牟玲 (82)
北京市混凝土搅拌站颗粒物排放特征研究	薛亦峰, 周震, 钟连红, 闫静, 曲松, 黄玉虎, 田贺忠, 潘涛 (88)
长株潭地区人为源氨排放清单及分布特征	尤翔宇, 刘湛, 张青梅, 漆燕, 向仁军, 苏艳蓉 (94)
长春城市水体夏秋季温室气体排放特征	温志丹, 宋开山, 赵莹, 邵田田, 李思佳 (102)
查干湖和新立城水库秋季水体悬浮颗粒物和 CDOM 吸收特性	李思佳, 宋开山, 赵莹, 穆光熠, 邵田田, 马建行 (112)
不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例	孙平安, 于爽, 莫付珍, 何师意, 陆菊芳, 原雅琼 (123)
大渡河老鹰岩河段的水生生物群落结构及水质评价	黄允优, 曾燊, 刘守江, 马永红, 胥晓 (132)
西湖龙泓洞流域暴雨径流氮磷流失特征	杨帆, 蒋铁峰, 王翠翠, 黄晓楠, 吴芝菱, 陈琳 (141)
合肥城郊典型农业小流域土壤磷形态及淋失风险分析	樊慧慧, 李如忠, 裴婷婷, 张瑞钢 (148)
辽河入海口及城市段柱状沉积物金属元素含量及分布特征	王维斐, 周俊丽, 裴淑玮, 刘征涛 (156)
水源水库沉积物中营养元素分布特征与污染评价	黄廷林, 刘飞, 史建超 (166)
低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响	游蕊, 梁丽, 覃蔡清, 邓吟, 王定勇 (173)
北京市凉水河表层沉积物中砷含量及其赋存形态	王馨慧, 单保庆, 唐文忠, 张超, 王闯 (180)
紫外辐射对小球藻混凝效果作用途径探讨	王文东, 张轲, 许洪斌, 刘国旗 (187)
二氧化钛光催化氧化阿散酸	许文泽, 杨春风, 李静, 李建斐, 刘会芳, 胡承志 (193)
紫外光照下盐酸环丙沙星的光解性能	段伦超, 王凤贺, 赵斌, 陈亚君 (198)
氢氧化钡-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用	林建伟, 王虹, 詹艳慧, 陈冬梅 (208)
纳米 TiO ₂ 吸附 HgCl ₂ 水溶液中 Hg(II)	周雄, 张金洋, 王定勇, 覃蔡清, 徐凤, 罗程钟, 杨熹 (220)
好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建	周林军, 刘济宁, 石利利, 冯洁, 徐炎华 (228)
3 种苯胺类化学品在好氧污水处理模拟系统中的降解特性	古文, 周林军, 刘济宁, 陈国松, 石利利, 徐炎华 (240)
Fe(II) 活化过硫酸钠深度处理工业园区污水处理厂出水	朱松梅, 周振, 顾凌云, 蒋海涛, 任佳慧, 王罗春 (247)
长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源	李静雅, 吴迪, 许芸松, 李向东, 王喜龙, 曾超华, 付晓芳, 刘文新 (253)
直链烷基苯指示城市化过程初步研究	徐特, 曾辉, 倪宏刚 (262)
龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征	刘硕, 吴泉源, 曹学江, 王集宁, 张龙龙, 蔡东全, 周历媛, 刘娜 (270)
水分减少与增温处理对冬小麦生物量和土壤呼吸的影响	吴杨周, 陈健, 胡正华, 谢燕, 陈书涛, 张雪松, 申双和, 陈曦 (280)
中水浇灌对土壤重金属污染的影响	周益奇, 刘云霞, 傅慧敏 (288)
生物质炭对果园土壤团聚体分布及保水性的影响	安艳, 姬强, 赵世翔, 王旭东 (293)
3 种工业有机废弃物对铅锌尾矿生物化学性质及植物生长的影响	彭禧柱, 杨胜香, 李凤梅, 曹建兵, 彭清静 (301)
丛枝菌根真菌对镉污染土壤上玉米生长和镉吸收的影响	王芳, 郭伟, 马朋坤, 潘亮, 张君 (309)
珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染分布特征	李彬, 吴山, 梁金明, 邓杰帆, 王珂, 梁文立, 曾彩明, 彭四清, 张天彬, 杨国义 (317)
三峡库区重金属的生物富集、生物放大及其生物因子的影响	韦丽丽, 周琼, 谢从新, 王军, 李君 (325)
起源喀斯特溶洞湿地稻田与旱地土壤的微生物数量、生物量及土壤酶活性比较	靳振江, 曾鸿鹄, 李强, 程亚平, 汤华峰, 李敏, 黄炳富 (335)
序批式生物反应器填埋场脱氮微生物多样性分析	李卫华, 孙英杰, 刘子梁, 马强, 杨强 (342)
铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物制备及其催化氧还原的效果	杨婷婷, 朱能武, 芦昱, 吴平霄 (350)
运行微生物燃料电池减排稻田土壤甲烷的研究	邓欢, 蔡旅程, 姜允斌, 钟文辉 (359)
通风策略对污泥生物干化过程中含氮气体和甲烷排放的影响	齐鲁, 魏源送, 张俊亚, 赵晨阳, 才兴, 张媛丽, 邵春岩, 李洪枚 (366)
高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 丁文杰, 李琳, 林坚, 刘俊新 (377)
应用 FCM-qPCR 方法定量检测水中常见病原体	王明星, 柏耀辉, 梁金松, 霍旻, 杨婷婷, 袁林江 (384)
乙腈和正己烷对环境特征污染物免疫传感分析的影响	娄雪宁, 周丽萍, 宋丹, 杨荣, 龙峰 (391)
废弃菌糠资源化过程中的成分变化规律及其环境影响	楼子墨, 王卓行, 周晓馨, 傅瑞琪, 刘榆, 徐新华 (397)

二氧化钛光催化氧化阿散酸

许文泽^{1,2}, 杨春风¹, 李静¹, 李建斐^{1,2}, 刘会芳^{1,2}, 胡承志^{2*}

(1. 河北工业大学土木工程学院, 天津 300401; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 阿散酸(*p*-arsanilic acid, ASA)是一种重要的有机砷化合物,较无机砷更加难以去除,目前关于去除水中 ASA 研究少有报道。本研究主要评价了 TiO₂ 光催化剂(P25)对 ASA 的去除效果,考察了 P25 投量、pH 和光照强度对其光催化氧化 ASA 的影响,探究了 ASA 光降解产物和主要机制。结果表明,在 P25 催化作用下,模拟自然光可氧化降解 ASA 为 As(V),最终通过 P25 对 As(V)的吸附作用将水中砷有效去除。当 ASA 初始浓度为 2 mg·L⁻¹, P25 投量为 1 g·L⁻¹ 时,光催化氧化-吸附 0.5 h 后,水中剩余砷的浓度约为 0.34 mg·L⁻¹。酸性条件下 ASA 的去除率远远高于碱性条件,最佳光照强度为 68.5 mW·cm⁻²。P25 光催化氧化 ASA 过程中羟基自由基起到了主要作用。

关键词: 二氧化钛; 阿散酸; 光催化; 吸附; 羟基自由基

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0193-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.01.026

Photocatalytic Oxidation of *p*-arsanilic Acid by TiO₂

XU Wen-ze^{1,2}, YANG Chun-feng¹, LI Jing¹, LI Jian-fei^{1,2}, LIU Hui-fang^{1,2}, HU Cheng-zhi^{2*}

(1. School of Civil Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The *p*-arsanilic acid (ASA) is an important organoarsenical compound and its removal is more difficult compared to inorganic arsenic, however, little attention has been paid to the removal of ASA in aqueous environment. The influence of P25 on the adsorption of ASA, effect of P25 dosage, pH and illumination intensity on the photo-catalysis, the production analysis and main mechanism of photo-degradation were investigated in this study. The results showed that in the P25 catalysis process, simulated natural light could degrade ASA into As(V) by oxidation. The total As was reduced to about 0.34 mg·L⁻¹ within 0.5 h under the following condition: the initial concentration of ASA was 2 mg·L⁻¹ and the dosage of TiO₂ was 1 g·L⁻¹. The result showed that the removal rate of ASA in acidic conditions was much higher than that in alkaline conditions. The optimal strength of light was 68.5 mW·cm⁻². Hydroxide radical played a major role in photocatalytic oxidation of ASA by P25.

Key words: TiO₂; *p*-arsanilic acid (ASA); photocatalytic reaction; adsorption; hydroxide radical

早在 20 世纪,不同的含砷化合物就广泛用于农业生产之中^[1,2]。阿散酸(*p*-Arsanilic acid, 对氨基苯砷酸)和洛克沙肿(roxarsone, ROX, 3-硝基-4-羟基苯砷酸)因可促生长、抑制寄生虫、使羽翼漂亮、提高喂食效率和产蛋率,作为畜禽促生长添加剂最早在 1964 年被美国 FDA 应用于饲料添加剂^[3~5],在我国自 1996 年被批准使用以来,在集约化畜禽养殖业中广为应用,阿散酸和洛克沙肿每年的使用量在 1 000 t 以上^[6]。阿散酸很少在体内与组织亲和结合,绝大部分迅速以原形随粪便排出体外,另有少量的还原产物 4-氨基苯砷氧化物^[7]。这些携带阿散酸的动物粪便如被随意堆放或用于农田的施肥,将对土壤、地表水和地下水造成严重的污染^[8]。

目前关于 ASA 的去除研究报道较少,主要集中在多壁纳米管和铁铝氧化物吸附、基于壳聚糖螯合树脂离子交换、以及纳米 TiO₂ 催化氧化等^[9~12],相

关报道指出,氧化铁和二氧化钛的除砷能力优于其他吸附剂^[13,14]。ASA 相对于无机砷更加难以处理,如果将 ASA 转化为无机砷,这样就能够更加高效地去除水中砷。Zheng 等^[12]研究表明纳米 TiO₂ 在紫外光下能够完全将 ASA 氧化降解为 As(V)。但该研究中并没有对总砷的去除作出评价,此外光催化降解过程是在紫外光照射的条件下进行的,没有有效地利用自然光。

P25 作为一种成熟的商用二氧化钛,广泛应用于氧化和吸附去除环境中的污染物,如无机砷 [As(V) 和 As(III)] 等^[15]。本文主要评价了 P25 对 ASA 去除效能,研究了在自然光下 P25 投量、pH 和

收稿日期: 2015-08-21; 修订日期: 2015-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378490); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA062604)

作者简介: 许文泽(1989~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理高级氧化技术, E-mail: 13718671023@163.com

* 通讯联系人, E-mail: czhu@rcees.ac.cn

光照强度等参数对其光催化氧化的影响,分析了 ASA 降解产物,探讨了 P25 催化降解 ASA 的主要机制.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

阿散酸(ASA, $C_6H_8AsNO_3$), 购买于 TCI 化学公司. 七水合砷酸氢二钠($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$) 购置于国药集团化学试剂有限公司. 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.

1.2 实验与方法

1.2.1 吸附实验

ASA 和 As(V) 在二氧化钛表面的吸附实验中, 通过稀释 ASA、As(V) 的储备液分别配制浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ASA 和 As(V) 溶液. 分别取 50 mL 含砷溶液置于烧杯中, 加入不同投量的 TiO_2 , 黑暗条件下, 在磁力搅拌器上 (MS-H-Pro 中国) 搅拌 1 h, 然后取样过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜进行测定, 计算砷的去除率.

1.2.2 光催化实验

在光催化降解 ASA 的实验中, 取 50 mL ASA 水样置于特制石英反应器中, 加入一定量的 P25, 在黑暗中搅拌 1 h, 使其达到吸附饱和. 然后将反应器放置在光反应器下 (CEL-S500/35 北京中教金源科技有限公司) 光源为 300 W 氙灯 (模拟自然光), 调整好光源的位置和高度并保持不变, 随后开始光催化实验. 在光照过程中, 分别在 0、2、5、10、20、30 min 注射器取样 2 mL, 用 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤. 在考察 pH 值对 ASA 光催化效果影响实验中, 用 HCl 和 NaOH 在 TiO_2 黑暗吸附 1 h 的过程中将 pH 值调整到设定值, 随后进行光照降解.

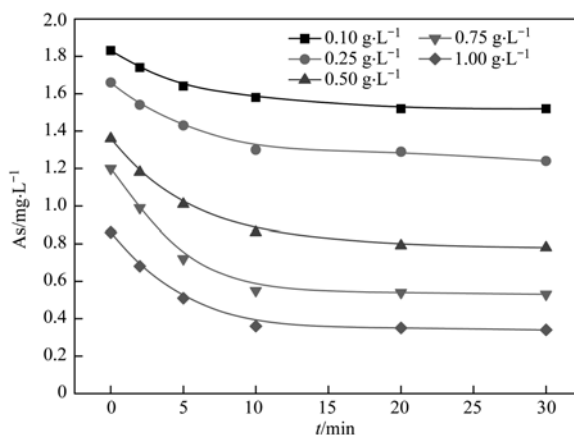
1.3 样品分析

样品滤液经 0.1% HNO_3 酸化, 使用 ICP-MS (Thermo Scientific, ICP-Q) 测定所得样品中的砷浓度. 采用 UPLC-ICP-MS (Agilent, USA + Thermo Scientific) 测定不同形态的砷浓度, HPLC 检测条件为: Hamilton PRP-X100 色谱柱 ($250 \text{ mm} \times 4.1 \text{ mm}$, $10 \mu\text{m}$), 柱温 30°C , 进样量 $20 \mu\text{L}$, 流动相为缓冲溶液 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($(NH_4)_2HPO_4$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4NO_3 (用硝酸调节 $pH = 6.2$)), ICP-MS 条件: RF 入射功率 1380 W , 载气为高纯氩气, 载气流速 $112 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 射频电压 1168 V , 泵速 $0.13 \text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$, 检测质量数 m/z 75 (As) [16].

2 结果与讨论

2.1 P25 投加量对 ASA 去除的影响

如图 1 所示, 氙灯模拟自然光照下, 随着时间的增加, P25 对 ASA 的去除率逐渐增加, 至反应 30 min 时, 去除率达到最大. 本研究考察了 5 个 P25 投量对 ASA 去除效果的影响. 由于在光照前对 ASA 吸附已达到饱和, 故而在不同 P25 投量条件下, 光照 0 min 时所测溶液中的砷浓度不同, 即随着 P25 投量的升高, 此时的砷浓度逐渐降低. 随着光照时间的增加, 砷的浓度逐渐降低, 在 P25 投量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, ASA 的去除效果最好, 0.5 h 后砷的浓度约为 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在 P25 投量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, ASA 的处理效果较差, 砷去除率只有 24%. 可能是因为 P25 投量较低, 被吸附的 ASA 较少, 另外产生的光生空穴和氧化基团的数量较少, 光催化氧化效率低, 故而处理水所含的砷浓度依然较高. 以上结果表明, P25 对 ASA 的吸附是一个重要步骤, ASA 首先被吸附到 TiO_2 表面, 随后可能被氧化为无机砷而被吸附去除. 因此本研究进一步分析了 P25 对 ASA 和产物 As(V) 的吸附效果.



初始 ASA 为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 7.42

图 1 P25 投量对光催化氧化去除 ASA 的影响

Fig. 1 Effect of P25 concentration on photocatalytic oxidation removal of ASA

图 2 中为不同催化剂投量的条件下, P25 对 As(V)、ASA 的吸附去除效率. 随着催化剂投量的升高, 砷的去除率逐渐升高. 当 P25 的投量为 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, As(V) 的吸附去除率能达到 75% 以上, 水中的砷浓度均低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. ASA 的吸附去除率远远低于 As(V). 以往的研究表明 [17], 在 TiO_2 吸附无机砷的过程中, 砷的 As—O—基团取代了 TiO_2 的 —OH 基团, 在 TiO_2 表面形成 As—O—Ti 形式的表面

络合物. 和As(V)相比, ASA 的As—O—基团数目少, 和TiO₂ 表面络合的作用位点少, 因而导致其与TiO₂ 表面的吸附亲和力较低. 当P25 投加量为1 g·L⁻¹时, TiO₂ 对ASA 的吸附去除率达到50% 以上, 但是还远未满足废水排放质标准的要求, 应进一步氧化为As(V)提高砷的净化效果.

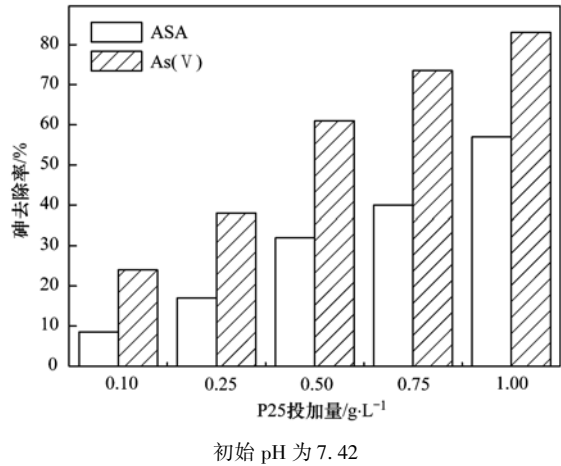


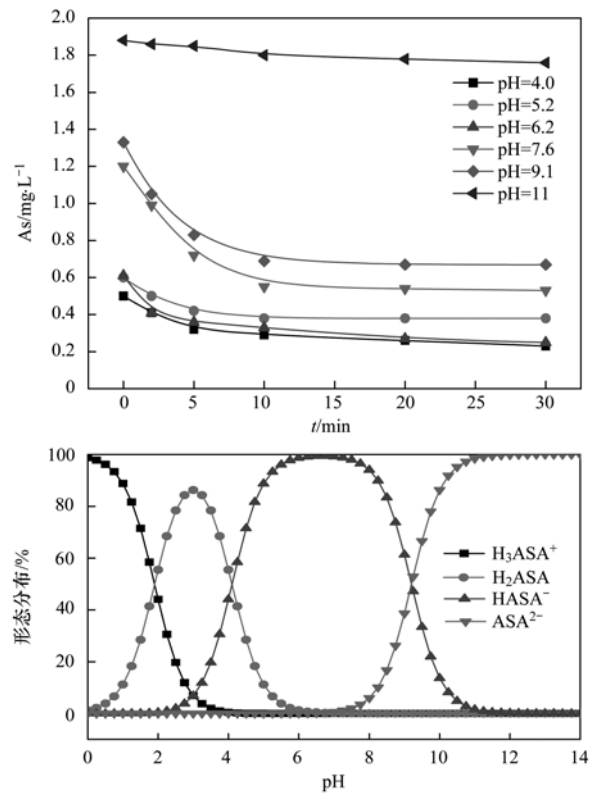
图2 P25 投加量对吸附除砷的影响
Fig. 2 Effect of P25 concentration on adsorption removal of arsenic

2.2 pH 值对 ASA 光催化氧化的影响

如图3 所示, pH 值的变化对TiO₂ 去除ASA 具有显著影响. 在酸性条件下, TiO₂ 去除ASA 效果较好; 在pH = 6.2 时, 对ASA 的去除效果达到最好, 在光照5 min 后, 溶液中的砷浓度已经低于0.3 mg·L⁻¹, 去除率达到87.6%. 在pH < 7 的酸性条件下, TiO₂ 对ASA 表现出非常好的去除效果, 光照5 min 后, 溶液中的砷浓度已经完全满足废水的限值标准, 随着光照时间的推移, 砷浓度基本保持不变. 在pH = 11 时, 光照30 min 后, 溶液中的砷浓度依然变化不大. 这可能是由于pH 值对ASA 在溶液中的存在形态和TiO₂ 的表面电荷同时产生影响. P25 的等电点为6.8, 在酸性条件下P25 表面的带正电, ASA 在溶液中带负电(见图3), 存在静电吸附, 增加了对砷的吸附. 碱性条件下, TiO₂ 的表面负电荷增多与ASA 产生静电排斥; 此外, pH 值对TiO₂ 光催化氧化过程本身也有影响, pH 值的变化可能影响TiO₂ 自身的电位值, 进而影响它的催化氧化能力^[18].

2.3 光照强度对光催化氧化的影响

考察了光照强度对P25 光催化氧化ASA 的影响, 如图4 所示, 随着光照强度增加, ASA 光催化氧化效率呈现增大的趋势. 在光强度为24.0 mW·cm⁻²和44.9 mW·cm⁻²时, 反应20 min, ASA 基



ASA 为 2 mg·L⁻¹, P25 投加量为 0.75 g·L⁻¹
图3 pH 值对光催化氧化去除 ASA 的影响及
ASA 在不同 pH 条件下的形态分布

Fig. 3 Effect of pH on photocatalytic oxidation removal of
ASA and species distribution of ASA at different pH

本完全降解. 在光强度为68.5 mW·cm⁻²和90.1 mW·cm⁻²时, 反应10 min, ASA 基本完全降解. 通过对ASA 降解的动力学分析(表1), TiO₂ 降解ASA 反应符合零级动力学方程. 从光强度为24.0 mW·cm⁻²提高到68.5 mW·cm⁻²时, 反应速率增加了一倍, 但是光强度继续提高到90.1 mW·cm⁻²时, 反应速率增加幅度减小, 这可能是在光强度为68.5 mW·cm⁻²时, 二氧化钛表面载流子分离与复合达到动态平衡, 光强度的继续增加, 二氧化钛表面活性位点数量增加缓慢.

表1 在不同光照强度下降解 ASA 的零级动力学
Table 1 Zero-order kinetics of ASA degradation
under different strength of light

光强度 /mW·cm ⁻²	拟合动力学方程	反应速率 /mg·min ⁻¹	R ²
24.0	y = 0.068x - 0.003 3	0.068	0.999 9
44.9	y = 0.071x + 0.014 4	0.071	0.997 6
68.5	y = 0.126x - 0.024 4	0.126	0.997 2
90.1	y = 0.131x + 0.009 4	0.131	0.995 9

2.4 ASA 在氙灯模拟自然光照下转化产物分析
本实验考察了在 pH 为 7.42, 光照强度 24.0

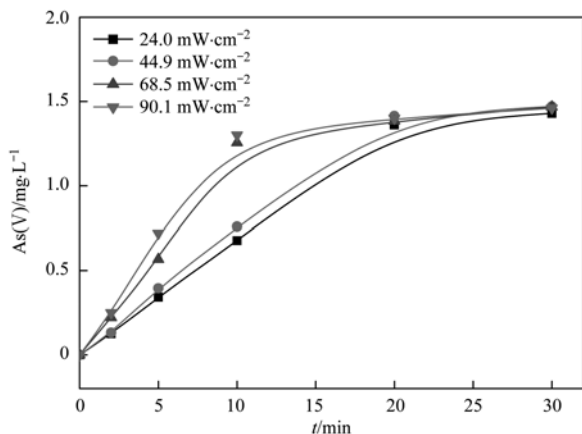


图4 不同光照强度下氧化生成的As(V)

Fig. 4 As(V) generated by oxidation under different strength of light

$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,溶液中 ASA 的浓度及其降解产物形态变化. 如图 5 所示,在自然光降解 ASA 的反应中,30 min 后溶液中的 ASA 几乎完全被降解,而且在反应过程中 ASA、As(III) 和 As(V) 同时被检测出来,这可能是由于 ASA 在反应过程中,ASA 中的 As(V)—C 被羟基自由基攻击断裂被转化为中间副产物 As(IV),As(IV) 很容易不成比例地转化为相等部分的 As(III) 和 As(V)^[19]. 产生的 As(III) 随后被 O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 或 h^+ 迅速氧化成最终产物 As(V)^[20].

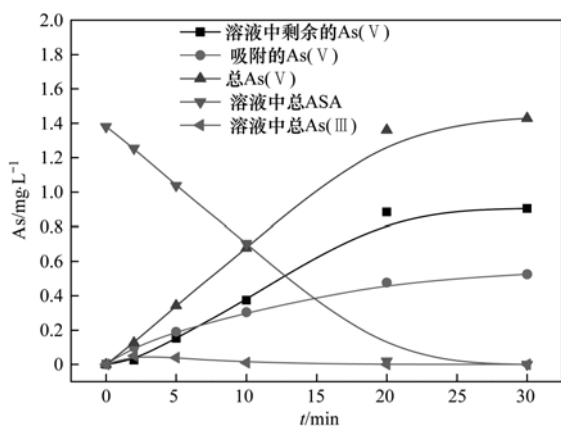
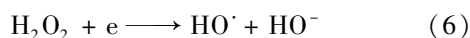
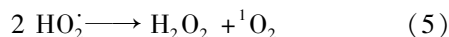
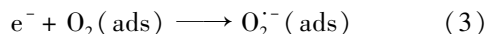
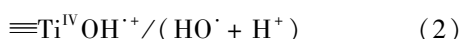
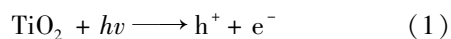


图5 模拟自然光照下溶液中 ASA、As(III) 和 As(V) 的浓度及其形态变化

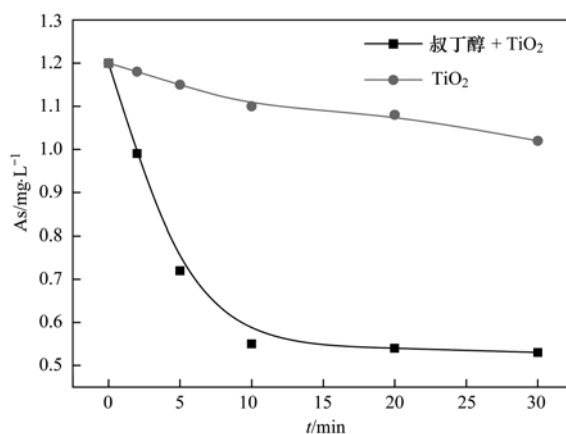
Fig. 5 Change of ASA, As(III) and As(V) concentrations and species in solution under simulated natural light

2.5 TiO_2 光催化氧化去除 ASA 的主要机制

在氙灯模拟自然光照下,纳米 TiO_2 可能发生的反应方程如下所示^[21]:



由上述反应式(1)~(6)可知,该反应过程中可产生羟基自由基($\text{HO}^\cdot$)、超氧阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)、氢过氧自由基($\text{HO}_2^\cdot$)和单线性氧(${}^1\text{O}_2$). 为了考察哪一种物质对 ASA 的去除起主要作用,向 ASA 中加入了过量的叔丁醇,叔丁醇能够有效地捕集羟基自由基^[22],通过比较含有叔丁醇和不含叔丁醇的两组实验中 ASA 去除效果的差异来判断羟基自由基发挥的作用. 如图 6 所示,在未加叔丁醇和加入叔丁醇的两组实验中,随着时间的推移,ASA 的去除率逐渐升高. 相比于未加叔丁醇的实验组,加入叔丁醇的实验组中 ASA 去除率的变化不明显. 随着时间的延长,两组实验中 ASA 去除率的差异越为明显. 不含叔丁醇的实验组中 ASA 的去除率高于含有叔丁醇的实验组,在光照时间为 10 min 时,二者的差距最为明显,说明在 TiO_2 光催化降解 ASA 的实验中,羟基自由基是发挥主要氧化作用的物种.



P25 投量为 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图6 叔丁醇的投加对 TiO_2 光催化氧化 ASA 的影响

Fig. 6 Effect of tert-Butoxide concentration on photocatalytic oxidation removal of ASA by TiO_2

二氧化钛在氙灯模拟自然光激发下,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^[23],并随后氧化已吸附在氧化钛表面的 ASA,并将其降解为 As(V). TiO_2 对 As(V) 具有更好的吸附能力^[15,24],因此可以更彻底地将砷从水中吸附去除.

3 结论

在暗光下,P25 对 As(V) 的吸附能力大于

ASA. 和As(V)相比,ASA的As—O—基团数目少,和TiO₂表面络合的作用位点少,因而导致其与TiO₂表面的吸附亲和力较低. 在模拟自然光照光催化实验中,当ASA初始浓度为2 mg·L⁻¹、P25投量为1 g·L⁻¹时,0.5 h后水中残留砷的浓度约为0.34 mg·L⁻¹. pH值对TiO₂去除ASA具有显著影响,在酸性条件下去除率远远高于碱性条件. 最佳光照强度为68.5 mW·cm⁻². 在模拟自然光照条件下,TiO₂催化氧化ASA最终转化为As(V),反应中羟基自由基起到了主要作用;同时,TiO₂对氧化产物As(V)有较强的吸附能力,从而显著提高了砷的去除率.

参考文献:

- [1] Bednar A J, Garbarino J R, Ferrer I, *et al.* Photodegradation of roxarsone in poultry litter leachates [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **302**(1-3): 237-245.
- [2] Onken B M, Hossner L R. Determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, **60**(5): 1385-1392.
- [3] 李凯年, 王嘉亮. 阿散酸对家禽的作用[J]. *吉林畜牧兽医*, 1997, (9): 28.
- [4] 何雄, 刘长忠. 寡聚糖与阿散酸对乌肉鸡生产性能的比较研究[J]. *饲料广角*, 2003, (18): 29-31.
- [5] 王米, 薛飞群, 孟新宇. 阿散酸的作用、毒性及环境行为[J]. *上海畜牧兽医通讯*, 2008, (4): 79-81.
- [6] Anderson C. Arsenicals as feed additives for poultry and swine [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1983. 112-126.
- [7] Garbarino J R, Bednar A J, Rutherford D W, *et al.* Environmental fate of roxarsone in poultry litter. I. Degradation of roxarsone during composting [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(8): 1509-1514.
- [8] Mullins G L. Nutrient management plans-poultry [A]. In: NRAES (ed.). *Conference for Managing Nutrients and Pathogens from Animal Agriculture* [C]. Camp Hill: Extension Educators, 2000. 421-433.
- [9] Hu J L, Tong Z L, Hu Z H, *et al.* Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **377**(1): 355-361.
- [10] Chen W R, Huang C H. Surface adsorption of organoarsenic roxarsone and arsanilic acid on iron and aluminum oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **227-228**: 378-385.
- [11] Poon L, Younus S, Wilson L D. Adsorption study of an organo-arsenical with chitosan-based sorbents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **420**: 136-144.
- [12] Zheng S, Jiang W J, Cai Y, *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of aromatic organoarsenic compounds in TiO₂ suspension [J]. *Catalysis Today*, 2014, **224**: 83-88.
- [13] Gu Z M, Fang J, Deng B L. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(10): 3833-3843.
- [14] Jing C Y, Liu S Q, Patel M, *et al.* Arsenic leachability in water treatment adsorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(14): 5481-5487.
- [15] Luo T, Cui J L, Hu S, *et al.* Arsenic removal and recovery from copper smelting wastewater using TiO₂ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(23): 9094-9098.
- [16] Liu X P, Zhang W F, Hu Y A, *et al.* Extraction and detection of organoarsenic feed additives and common arsenic species in environmental matrices by HPLC-ICP-MS [J]. *Microchemical Journal*, 2013, **108**: 38-45.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Klaening U K, Bielski H J, Sehested K. Arsenic(IV). A pulse-radiolysis study [J]. *Inorganic Chemistry*, 1989, **28**(14): 2717-2724.
- [20] 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.
- [21] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(1): 69-96.
- [22] Ruan X C, Liu M Y, Zeng Q F, *et al.* Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal micro-electrolysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **74**(2): 195-201.
- [23] 王阿楠, 滕应, 骆永明. 二氧化钛(P25)光催化降解二苯砷酸的研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(10): 3800-3806.
- [24] Pena M E, Korfiatis G P, Patel M, *et al.* Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide [J]. *Water Research*, 2005, **39**(11): 2327-2337.

CONTENTS

Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe	BAO Liang-man, LIU Jiang-feng, LEI Qian-tao, <i>et al.</i> (1)
Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers in Eight Cities of China; Pollution Characteristics and Human Exposure	LIN Hai-tao, LI Qi-lu, ZHANG Gan, <i>et al.</i> (10)
Light Absorption Properties of Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) Associated with Particles in Autumn and Winter in the Urban Area of Guangzhou	 HUANG Huan, BI Xin-hui, PENG Long, <i>et al.</i> (16)
Investigations on Sulfur and Carbon Isotopic Compositions of Potential Polluted Sources in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Region	SHI Lei, GUO Zhao-bing, JIANG Wen-juan, <i>et al.</i> (22)
Pollution Level and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Before and After the Youth Olympic Games	 ZHANG Heng, ZHOU Zi-qiang, ZHAO Hai-yan, <i>et al.</i> (28)
Enrichment Characteristics and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} in Autumn in Nanchang City	LIN Xiao-hui, ZHAO Yang, FAN Xiao-jun, <i>et al.</i> (35)
Contributions of Factors That Influenced the Visibility In North Suburb of Nanjing In Winter and Spring	MA Jia, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (41)
A Case Study on the Rapid Cleaned Away of PM _{2.5} Pollution in Beijing Related with BL Jet and Its Mechanism	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, HE Na, <i>et al.</i> (51)
Characteristics of Chemical Components in PM _{2.5} from the Coal Dust of Power Plants	WANG Yu-xiu, PENG Lin, WANG Yan, <i>et al.</i> (60)
Improvement of Air Quality During APEC in Beijing in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (66)
Evaluation on the Effectiveness of Vehicle Exhaust Emission Control Measures During the APEC Conference in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (74)
Chemical Compositions and Sources Apportionment of Re-suspended Dust in Jincheng	WANG Yan, PENG Lin, LI Li-juan, <i>et al.</i> (82)
Characteristic of Particulate Emissions from Concrete Batching in Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, ZHONG Lian-hong, <i>et al.</i> (88)
Anthropogenic Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LIU Zhan, ZHANG Qing-mei, <i>et al.</i> (94)
Seasonal Variability of Greenhouse Gas Emissions in the Urban Lakes in Changchun, China	WEN Zhi-dan, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (102)
Absorption Characteristics of Particulates and CDOM in Waters of Chagan Lake and Xinlicheng Reservoir in Autumn	LI Si-jia, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (112)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in Different Geological Background; A Case Study in Darongjiang and Lingqu Basin, Guangxi, China	 SUN Ping-an, YU Shi, MO Fu-zhen, <i>et al.</i> (123)
Community Structure of Aquatic Community and Evaluation of Water Quality in Laoyingyan Section of Dadu River	HUANG You-you, ZENG Yu, LIU Shou-jiang, <i>et al.</i> (132)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses in Longhong Ravine Basin of Westlake in Rainstorm Runoff	YANG Fan, JIANG Yi-feng, WANG Cui-cui, <i>et al.</i> (141)
Soil Phosphorus Forms and Leaching Risk in a Typically Agricultural Catchment of Hefei Suburban	FAN Hui-hui, LI Ru-zhong, PEI Ting-ting, <i>et al.</i> (148)
Concentrations and Distribution of Metals in the Core Sediments from Estuary and City Section of Liaohe River	WANG Wei-jie, ZHOU Jun-li, PEI Shao-wei, <i>et al.</i> (156)
Distribution Characteristics and Pollution Status Evaluation of Sediments Nutrients in a Drinking Water Reservoir	HUANG Ting-lin, LIU Fei, SHI Jian-chao (166)
Effect of Low Molecular Weight Organic Acids on the Chemical Speciation and Activity of Mercury in the Soils of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	 YOU Rui, LIANG Li, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (173)
Arsenic Content and Speciation in the Surficial Sediments of Liangshui River in Beijing	WANG Xin-hui, SHAN Bao-qing, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (180)
Effect of UV Light Radiation on the Coagulation of Chlorella and Its Mechanism	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, XU Hong-bin, <i>et al.</i> (187)
Photocatalytic Oxidation of <i>p</i> -arsanilic Acid by TiO ₂	XU Wen-ze, YANG Chun-feng, LI Jing, <i>et al.</i> (193)
Photodegradation of Ciprofloxacin Hydrochloride in the Aqueous Solution Under UV	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (198)
Adsorption of Phosphate by Lanthanum Hydroxide/Natural Zeolite Composites from Low Concentration Phosphate Solution	LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (208)
Experimental Research of Hg(II) Removal from Aqueous Solutions of HgCl ₂ with Nano-TiO ₂	ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (220)
Development of Chemical Exposure Prediction Model for Aerobic Sewage Treatment Plant for Biochemical Wastewaters	ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, SHI Li-li, <i>et al.</i> (228)
Degradation Characteristics of Three Aniline Compounds in Simulated Aerobic Sewage Treat System	GU Wen, ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (240)
Advanced Treatment of Effluent from Industrial Park Wastewater Treatment Plant by Ferrous Ion Activated Sodium Persulfate	ZHU Song-mei, ZHOU Zhen, GU Ling-yun, <i>et al.</i> (247)
Recent Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Yangtze River Delta	LI Jing-ya, WU Di, XU Yun-song, <i>et al.</i> (253)
Preliminary Study on Linear Alkylbenzenes as Indicator for Process of Urbanization	XU Te, ZENG Hui, NI Hong-gang (262)
Pollution Assessment and Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils of Coal Mining Area in Longkou City	LIU Shuo, WU Quan-yuan, CAO Xue-jiang, <i>et al.</i> (270)
Effects of Reduced Water and Diurnal Warming on Winter-Wheat Biomass and Soil Respiration	WU Yang-zhou, CHEN Jian, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (280)
Effect of Recycled Water Irrigation on Heavy Metal Pollution in Irrigation Soil	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia, FU Hui-min (288)
Effect of Biochar Application on Soil Aggregates Distribution and Moisture Retention in Orchard Soil	AN Yan, JI Qiang, ZHAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (293)
Effects of Three Industrial Organic Wastes as Amendments on Plant Growth and the Biochemical Properties of a Pb/Zn Mine Tailings	 PENG Xi-zhu, YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (301)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Ce Uptake of Maize Grown in Ce-contaminated Soils	WANG Fang, GUO Wei, MA Peng-kun, <i>et al.</i> (309)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Agricultural Products Around the Pearl River Delta, South China	 LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (317)
Bioaccumulation and Biomagnification of Heavy Metals in Three Gorges Reservoir and Effect of Biological Factors	WEI Li-li, ZHOU Qiong, XIE Cong-xin, <i>et al.</i> (325)
Comparisons of Microbial Numbers, Biomasses and Soil Enzyme Activities Between Paddy Field and Dryland Origins in Karst Cave Wetland	 JIN Zhen-jiang, ZENG Hong-hu, LI Qiang, <i>et al.</i> (335)
Analysis on Diversity of Denitrifying Microorganisms in Sequential Batch Bioreactor Landfill	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (342)
Synthesis of Fe/nitrogen-doped Carbon Nanotube/Nanoparticle Composite and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction	YANG Ting-ting, ZHU Neng-wu, LU Yu, <i>et al.</i> (350)
Application of Microbial Fuel Cells in Reducing Methane Emission from Rice Paddy	DENG Huan, CAI Li-cheng, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (359)
Effect of Aeration Strategies on Emissions of Nitrogenous Gases and Methane During Sludge Bio-Drying	QI Lu, WEI Yuan-song, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (366)
Treatment of Flue Gas from Sludge Drying Process by A Thermophilic Biofilter	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (377)
Application of FCM-qPCR to Quantify the Common Water Pathogens	WANG Ming-xing, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (384)
Effect of Acetonitrile and <i>n</i> -hexane on the Immunoassay of Environmental Representative Pollutants	LOU Xue-ning, ZHOU Li-ping, SONG Dan, <i>et al.</i> (391)
Compositional Variation of Spent Mushroom Substrate During Cyclic Utilization and Its Environmental Impact	LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, ZHOU Xiao-xin, <i>et al.</i> (397)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年1月15日 第37卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 1 Jan. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行