DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.06.2014091606
朱濛，涂晨，胡学锋，等. Fenton 法和类 Fenton 法降解土壤中的二苯砷酸 [J]. 环境化学，2015，34(6)：1078-1085
ZHU Meng, TU Chen, HU Xuefeng, et al. Degradation of diphenylarsinic acid in soil by Fenton and Fenton-like reactions [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1078-1085

Fenton 法和类 Fenton 法降解土壤中的二苯砷酸*

朱 濛[1,2] 涂 晨[1] 胡学锋[1,2] 章海波[1,2] 李连祯[1]
李 远[1,2] 骆永明[1,2]**

(1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所)，烟台，264003;
2. 中国科学院大学，北京，100049)

摘 要 本文对 Fenton 法与类 Fenton 法降解土壤中的二苯砷酸(diphenylarsinic acid，DPAA)进行了研究. 考察了 H_2O_2 投加量和催化剂种类(Fe^{2+}/Fe^{3+})对红壤及黑土中 DPAA 降解效果的影响，并采用高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS/MS)对降解中间产物进行了初步鉴定. 结果显示，针对红壤与黑土分别采用类 Fenton 法与 Fenton 法，在 H_2O_2 投加浓度为 1 mol·L^{-1}，含铁催化剂浓度为 0.25 mol·L^{-1}，土水比为 1∶3，反应时间为 1 h 的条件下，红壤及黑土中 DPAA 的降解率均可达到 65% 以上. HPLC-MS/MS 的分析结果表明，DPAA 可脱苯环形成降解产物苯砷酸(phenylarsinic acid，PAA)，而 PAA 进一步氧化生成无机砷，这可能是 Fenton /类 Fenton 法降解 DPAA 的途径之一.

关键词 二苯砷酸(DPAA)，苯砷酸(PAA)，土壤修复，Fenton 氧化，类 Fenton 氧化.

Degradation of diphenylarsinic acid in soil by Fenton and Fenton-like reactions

ZHU Meng[1,2] *TU Chen*[1] *HU Xuefeng*[1,2] *ZHANG Haibo*[1,2] *LI Lianzhen*[1]
LI Yuan[1,2] *LUO Yongming*[1,2]**

(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Science, Yantai, 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Degradation of diphenylarsinic acid (DPAA) in soil by Fenton and Fenton-like reactions was studied in this paper. The influence of H_2O_2 dosage and catalyst species (i.e., Fe^{2+}, Fe^{3+}) on the degradation efficiency of DPAA in Acrisol and Phaeozem was investigated. High performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was employed to identify the degradation intermediates. The results showed that under the preparation conditions of initial H_2O_2 dosage of 1 mol·L^{-1}, iron catalyst dosage of 0.25 mol·L^{-1}, soil-water ratio of 1∶3 and reaction time of 1 h, more than 65% DPAA in Acrisol and Phaeozem were removed by Fenton-like oxidation and Fenton oxidation. HPLC-MS/MS analysis demonstrated that DPAA was degraded to phenylarsinic (PAA) by dephenylation, and subsequently partially oxidized to form inorganic arsenic, which may be one possible degradation pathway of DPAA during Fenton and Fenton-like reactions.

Keywords: diphenylarsinic acid (DPAA), phenylarsinic acid (PAA), soil remediation, Fenton oxidation, Fenton-like oxidation.

2014 年 9 月 16 日收稿.
* 国家自然科学基金项目(41230858)资助.
** 通讯联系人，Tel: 0535-2109007; E-mail: ymluo@yic.ac.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

二苯砷酸(diphenylarsinic acid,DPAA) 是含砷化学武器的降解产物之一. 近年来,DPAA 造成的土壤和地下水污染正逐渐受到关注. 研究证实,与 As_2O_3 相比,DPAA 具有更强的细胞毒性[1],长期接触对人体健康有危害作用. DPAA 化学性质稳定,其光解与生物降解作用缓慢,能够长期存在于环境中,具有通过"土壤/水体-人体"或"土壤/地下水-植物-人体"[2] 等途径威胁人类健康的可能性. 因此,如何去除土壤中的 DPAA 成为亟需解决的环境问题.

目前有机物污染土壤修复的方法包括物理、化学和生物方法等 3 大类. 通常,化学氧化法适用于高污染场地有机污染土壤的修复,其中 Fenton 法因其能够氧化大多数有机污染物,处理彻底等优点,成为最具前景的原位修复技术之一. 日遗化学武器接触的土壤有机砷污染严重,总砷含量往往超过国家标准数 10 倍[3],采用 Fenton 法处理高浓度 DPAA 污染土壤可能是一种行之有效的方法. 传统 Fenton 法在酸性条件下利用 H_2O_2 与 Fe^{2+} 反应产生的羟基自由基(·OH) 迅速氧化有机污染物. 在传统 Fenton 法基础上,采用 Fe^{3+} 代替 Fe^{2+} 的类 Fenton 法,能够实现近中性条件下催化 H_2O_2 分解产生 ·OH,进而达到去除有机污染物的目的[4],类 Fenton 法由于不需要改变土壤 pH,对土壤生态环境危害较小而受到广泛关注.

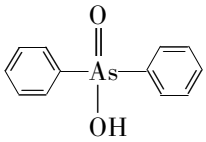
目前,仅有部分学者开展了 Fenton 法与类 Fenton 法对土壤中有机污染物去除效果的比较研究[5]. 与一般有机污染物不同,土壤有机质不是影响 DPAA 在土壤表面吸附的主要因子,DPAA 在土壤表面的吸附机制为与铁铝氧化物产生键交换作用[6],针对这类有机污染物的 Fenton 法与类 Fenton 法的比较研究尚未见报道. 鉴于此,本研究针对生化武器遗留场地主要的土壤类型(红壤和黑土) ,以模拟污染土壤作为研究对象,在不改变土壤酸碱性的条件下,考察 Fenton 法与类 Fenton 法降解 DPAA 的效果及影响因素,研究成果可为 DPAA 污染土壤的控制修复与风险管理提供科学依据.

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

TSQ Quantum Access MAX 型高效液相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo 公司) ,ZQWY-200 型恒温培养摇床,L530 型离心机,FD-1-50 型低温冷冻干燥仪.

二苯砷酸(DPAA,纯度 97%) 购自日本 Wako 公司,其分子结构与理化性质如下: pK_{a1}: 5.2,lg K_{ow}: 2.80,U_{max}: 220 nm.



二苯砷酸

苯砷酸(phenylarsinic acid,PAA,纯度 99%) 购自上海 Aladdin 试剂有限公司; 甲醇和甲酸为色谱纯,由德国 Merck 公司提供; 其余试剂均为分析纯; 实验用水为 18.2 MΩ·cm 超纯水.

1.2　供试土壤

供试土壤为第四纪红色黏土和典型黑土,均为 0—15 cm 表层土,去除草根、砾石等杂物后,自然风干,过 0.25 mm 筛后贮藏备用. 供试土壤基本理化性质见表 1.

表 1　供试土壤基本理化性质

Table 1　Physical and chemical properties of soils tested

土壤类型	采样地点	pH	土壤有机质/%	总砷/($mg \cdot kg^{-1}$)	游离氧化铁/($g \cdot kg^{-1}$)	土壤机械组成/%		
						黏粒	粉粒	砂粒
红壤	江西鹰潭	4.94	1.23	16.1	37.3	17.38	31.24	51.38
黑土	吉林长春	4.55	2.98	14.1	11.5	10.22	30.07	59.71

1.3　土壤中 DPAA 的解吸实验

准确称取 4.00 g 土样于 40 mL 棕色的带聚四氟乙烯瓶垫的玻璃瓶中,加入 80 $mg \cdot L^{-1}$ DPAA 标准溶液 1 mL,用玻璃棒充分搅拌均匀,老化过夜后作为模拟污染土壤. 按照设定的土水比加入一定量的去

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

离子水，将玻璃瓶迅速置于摇床（25 ℃、180 r·min^{-1}）中，在设定的时间点取样，离心测定上清液中 DPAA 的浓度. 按下式计算土壤中 DPAA 的解吸率:

$$解吸率(\%) = \frac{C \times V}{C_0 \times V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中，C 为设定时间点上清液中 DPAA 的浓度（mg·L^{-1}）；V 为上清液体积（mL）；C_0 为初始加入液中 DPAA 浓度（mg·L^{-1}）；V_0 为初始加入的 DPAA 标准溶液的体积（mL）.

1.4 Fenton 及类 Fenton 氧化实验

准确称取 4.00 g 土样于 50 mL 锥形瓶中，加入 80 mg·L^{-1} DPAA 标准溶液 1 mL，用玻璃棒充分搅拌均匀，老化过夜后加入 2.5 mL $FeSO_4$（Fenton 法）或 $Fe(NO_3)_3$ 溶液（类 Fenton 法），混匀后缓慢加入 5 mL H_2O_2，再补充去离子水使最终土水比为 1∶3，用封口膜密封瓶口后置于振荡器上，在 25 ℃、180 r·min^{-1} 条件下反应 1 h，分别测定水相及土壤中 DPAA 的浓度，以上实验均重复 2 次. 另设不加 Fenton 及类 Fenton 试剂的处理组作为对照组.

将反应后的土水混合液转移至玻璃离心管中，3000 r·min^{-1} 离心 5 min，收集上清液作为待测水相样品. 固体泥浆置于冷冻干燥机中干燥 24 h 以上，采用 1 mol·L^{-1} H_3PO_4 溶液作为提取剂（土水比 1∶10，H_3PO_4 提取对红壤及黑土中 DPAA 的回收率为 73.1%—103.1%），在 25 ℃、180 r·min^{-1} 条件下振荡提取 6 h，3000 r·min^{-1} 离心 5 min 后获取上清液，作为待测土壤固相样品. 待测水相样品及固相样品过 0.22 μm 微孔滤膜后上机测定. DPAA 降解率的计算公式为:

$$降解率(\%) = \frac{M_0 - (M_1 + M_2)}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中，M_1 为反应后土壤固相中 DPAA 含量（mg）；M_2 为反应后水相中 DPAA 含量（mg）；M_0 为对照组 DPAA 含量（mg）.

土壤中无机砷的提取参考文献[7]. DPAA 转化为无机砷的效率由公式（3）计算得出:

$$DPAA\ 转化为无机砷的效率(\%) = \frac{A_1 + A_2}{C_0} \times 3.498 \times 100\% \quad (3)$$

式中，A_1 为反应后土壤固相中无机砷含量（mg）；A_2 为反应后水相中无机砷含量（mg）；C_0 为对照组 DPAA 含量（mg）；3.498 为砷原子与 DPAA 分子量的比值.

1.5 分析方法

土壤有机质采用高温外加热重铬酸钾氧化-容量法进行测定[8]. 水相及土壤固相样品的无机砷含量采用原子荧光法（AFS）测定[9]. DPAA 的浓度采用高效液相色谱-质谱联用法（HPLC-MS/MS）分析，液相分离条件参考文献[7]并进行适当修改.

色谱条件 色谱柱: Sunfire C_{18} 色谱柱，3.5 μm，2.1 mm × 150 mm; 保护柱: Sunfire C_{18} 色谱柱，3.5 μm，2.1 mm × 10 mm; 流速: 150 μL·min^{-1}; 柱温: 30 ℃; 进样量: 25 μL; 流动相 A：0.1%（V/V）甲酸水溶液; 流动相 B: 0.1%（V/V）甲酸甲醇溶液; 梯度洗脱程序: 0—1.5 min，1% B; 1.5—4 min，1%—25% B; 4—11 min，25% B; 11—15 min，25%—70% B; 15—22 min 70% B; 22—37 min，1% B.

质谱条件 离子源: 电喷雾离子源 ESI; 扫描方式: 正离子; 气化室温度: 400 ℃; 毛细管温度: 275 ℃; 电喷雾电压: 3000 V; 鞘气（氮气）压力: 30 arb; 辅助气（氮气）压力: 15 arb; 监测方式: 选择反应监测（SRM）; DPAA: 定量离子对（m/z）263.1/245.1、定性离子 263.1/245.1、263.1/141.1.

1.6 数据统计与分析

数据分析采用 Excel 2010 和 Origin 8.5 进行，统计分析使用 SPSS 20.0 软件.

2 结果与讨论

2.1 土水比对 DPAA 解吸的影响

泥浆体系中，Fenton/类 Fenton 反应产生的 ·OH 只在水相中反应，由于土壤中的污染物常常吸附在土壤固相部分，影响了 Fenton 法对污染物的降解效果[10]. 因此，研究土水比对土壤中 DPAA 解吸率的影

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

响,是优化反应条件的一部分.

图 1 显示 DPAA(质量分数为 20 mg·kg^{-1})在不同土水比条件下的解吸变化规律. 从图 1 可知,部分吸附在红壤/黑土固相部分的 DPAA 快速解吸到水相中,至 2 h 左右,解吸过程接近平衡; 随着体系中水量的增加,DPAA 的解吸率不断提高. 当土水比为 1∶3 和 1∶4 时,红壤及黑土中的 DPAA 都具有较高的解吸率(>37%),有利于后续的 Fenton/类 Fenton 反应的发生,而当土水比为 1∶3 时,反应体系引入的水量较少,更有利于后续的废水与污泥的处理. 因此,后续实验中土水比设定为 1∶3.

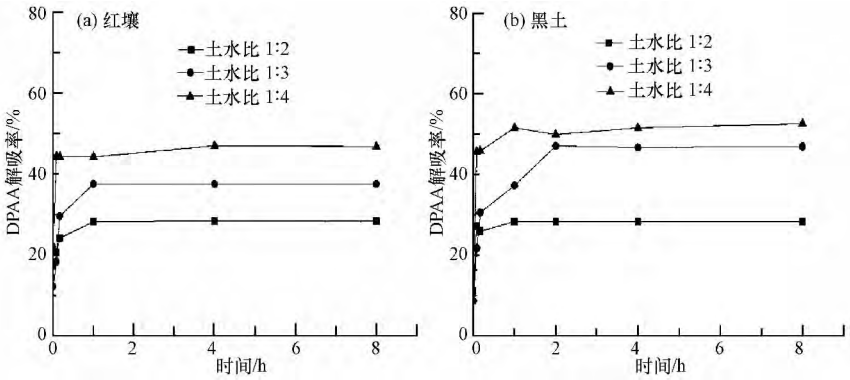


图 1　土水比对土壤中 DPAA 解吸率的影响

Fig. 1　Effect of soil-to-water ratio on desorption rate of DPAA in soils

2.2　Fenton 法与类 Fenton 法降解 DPAA 的影响因素

2.2.1　氧化剂(H_2O_2)用量

在催化剂浓度为 0.25 mol·L^{-1}的条件下,研究不同 H_2O_2 起始浓度对红壤及黑土中 DPAA 降解效果的影响,结果如图 2 所示. 当 H_2O_2 浓度从 0 增加为 1 mol·L^{-1}时,DPAA 的降解率显著增加; 当 H_2O_2 浓度进一步从 1 mol·L^{-1}增加为 5 mol·L^{-1}时,DPAA 的降解率增加不明显甚至有所降低. 一般认为,随着 H_2O_2 用量的增加,反应过程中产生的 ·OH的量也随之增加,高浓度的 ·OH的有利于将有机物氧化分解为小分子,然而当 H_2O_2 投加量过高时,过量的 H_2O_2 可能会通过消耗 ·OH(方程 1)进而降低 Fenton 反应的氧化效率[11].

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot \tag{1}$$

因此,综合考虑效果与成本等因素,确定后续研究中 H_2O_2 的起始投加浓度为 1 mol·L^{-1}.

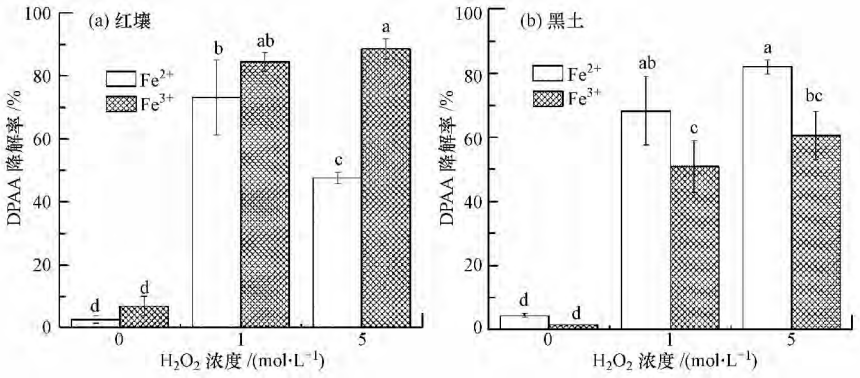


图 2　H_2O_2 用量对土壤中 DPAA 降解率的影响

不同字母表示不同处理之间差异达到显著水平($P<0.05$)

Fig. 2　Effect of H_2O_2 dosage on degradation rate of DPAA in soils

已有研究普遍认为,将反应体系 pH 值调整为 2—3 有利于 Fenton 氧化的进行,pH 低或高,都会使 Fenton 试剂的氧化效率降低[12]. 本研究在不调整土壤 pH 的条件下,发现 Fe^{2+} 能有效催化 H_2O_2 分解,使红壤和黑土中的 DPAA 发生不同程度的降解(图 2),这很可能与供试土壤 pH 值较低[13]以及 Fenton 试剂加入后降低了体系 pH 值有关[14].

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.2.2 催化剂(Fe^{2+}/Fe^{3+})用量

在 $n(H_2O_2)=1\ mol\cdot L^{-1}$ 时条件下,研究催化剂用量对 Fenton/类 Fenton 反应过程中 DPAA 降解率的影响,结果如图 3 所示. 当 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度由 0 增加为 $0.25\ mol\cdot L^{-1}$ 时,红壤及黑土中 DPAA 的降解率显著提高; 当 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度进一步由 $0.25\ mol\cdot L^{-1}$ 增加为 $0.5\ mol\cdot L^{-1}$ 时,降解率变化很小甚至降低. 这是因为随着 Fe^{2+}/Fe^{3+} 用量的增加,H_2O_2 分解速度加快,增大了水中 ·OH的浓度,但是当 Fe^{2+}/Fe^{3+} 超过一定浓度时,过量的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 通过与 ·OH反应[15] 或使 H_2O_2 分解产生 ·OH的速度过快[16] 进而降低体系中 ·OH的利用效率,最终降低了 Fenton/类 Fenton 反应的氧化效率.

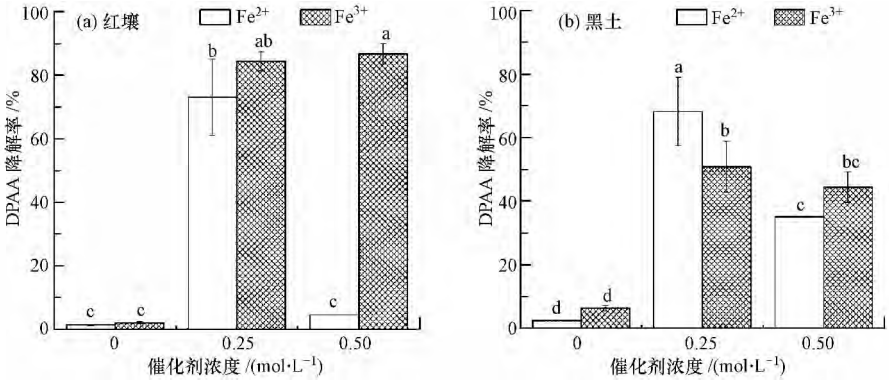


图 3 催化剂种类及用量对土壤中 DPAA 去除率的影响

不同字母表示不同处理之间差异达到显著水平($P<0.05$)

Fig. 3 Effect of type and dosage of catalyst on removal rate of DPAA in soils

已有研究表明,土壤中本身存在的铁氧化物可有效催化 H_2O_2 分解,进而达到去除有机污染物的目的[17]. 本研究中,在无外源 Fe^{2+}/Fe^{3+},只添加 H_2O_2 的条件下,红壤和黑土中 DPAA 的降解率较低($<6.28\%$). 推测其可能原因是 H_2O_2 通过与铁氧化物表面的羟基形成内圈层络合物,进而催化分解产生 ·OH[18],DPAA 与 H_2O_2 竞争结合铁氧化物表面的吸附位点抑制了 H_2O_2 与铁氧化物发生反应生成 ·OH,进而抑制了 DPAA 的 Fenton 氧化效率.

2.2.3 催化剂(Fe^{2+}/Fe^{3+})种类

从图 3(a)可看出,对于红壤,当使用 Fe^{3+} 作为催化剂时,DPAA 的降解效果整体上较 Fe^{2+} 高. 这可能是因为 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应过快,产生的 ·OH来不及与 DPAA 反应就通过各种副反应被消耗掉(方程 1—5),进而降低了 Fenton 反应的氧化效率,而 Fe^{3+} 可通过延长 H_2O_2 的寿命从而促进有机物污染物的降解[19].

$$\cdot OH + HO_2\cdot \rightarrow H_2O + O_2 \quad (2)$$

$$\cdot OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (3)$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot \quad (4)$$

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \quad (5)$$

图 3(b)显示,对于黑土,当催化剂浓度为 $0.5\ mol\cdot L^{-1}$ 时,Fe^{2+}/Fe^{3+} 催化的 Fenton/类 Fenton 反应对 DPAA 的降解效果差异不显著,但是当催化剂浓度为 $0.25\ mol\cdot L^{-1}$ 时,Fe^{2+} 的催化效果反而高于 Fe^{3+},这可能与黑土的有机质含量较高(表 2)有关. 研究表明,·OH在氧化有机污染物的同时也会氧化土壤有机质,土壤有机质通过与有机污染物竞争 ·OH从而降低有机污染物的 Fenton/类 Fenton 氧化效率[20]. 但是也有研究发现,有机质可络合 Fe^{2+}/Fe^{3+},通过提高催化剂的稳定性进而在一定程度上促进有机污染物的降解[21]. 本研究中,Fe^{3+} 催化的类 Fenton 反应对黑土中土壤有机质的去除率较红壤显著增加,而 Fe^{2+} 催化的 Fenton 反应对黑土中土壤有机质的去除率较红壤显著降低(图 4),表明黑土的高含量土壤有机质可有效络合 Fe^{2+} 以维持其稳定性,最终有利于 DPAA 的降解.

综上所述,Fenton 法与类 Fenton 法对有机污染物的降解效果不仅取决于催化机理,很大程度还取决于处理土壤理化性质. 因此,不同类型 DPAA 污染土壤的修复需要采取不同的条件. 针对本研究中的红壤和黑土,分别采用类 Fenton 法与 Fenton 法,在 H_2O_2 起始浓度为 $1\ mol\cdot L^{-1}$、催化剂浓度为 $0.25\ mol\cdot$

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

L^{-1}时可达到较高的 DPAA 降解率(>65%) ,而在实际污染场地修复过程中,除了考虑 H_2O_2 用量、催化剂(Fe^{2+}/Fe^{3+}) 种类和投加量,还需考虑到 DPAA 的老化时间对其降解效果的影响.

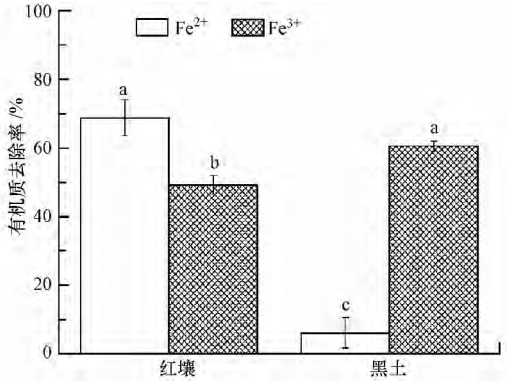


图 4　催化剂种类对红壤及黑土中有机质去除率的影响

Fig. 4　Effect of catalyst species on removal rate of soil organic matter in Acrisol and Phaeozem

2.3　Fenton 法与类 Fenton 法降解 DPAA 的中间产物

2.3.1　无机砷的 AFS 分析

与对照组相比,污染土壤经 Fenton/类 Fenton 氧化后,不同处理组土壤中无机砷含量都有一定程度增加,结果如图 5 所示. 针对红壤、黑土,分别采用类 Fenton 法和 Fenton 法,在 H_2O_2 起始浓度为 1 mol·L^{-1},催化剂浓度为 0.25 mol·L^{-1},土水比 1∶3 的条件下反应 1 h,红壤与黑土中 DPAA 的降解率分别为 84% 和 68% ,其中 DPAA 转化为无机砷的量占 DPAA 总量的 25%—35% ,说明 Fenton/类 Fenton 氧化破坏了 DPAA 的苯环结构,最终将 DPAA 部分降解为无机砷.

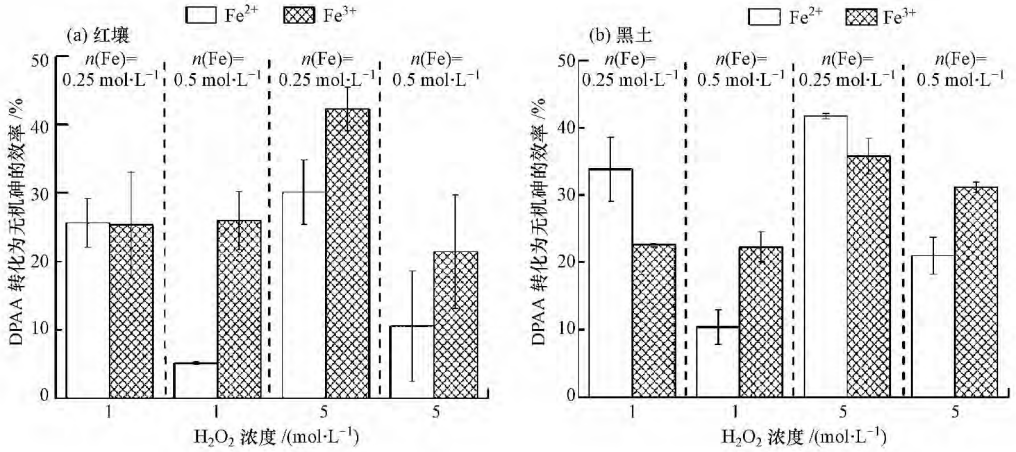


图 5　Fenton 及类 Fenton 试剂用量对土壤中 DPAA 转化为无机砷效率的影响

Fig. 5　Effect of Fenton and Fenton – like reagent dosage on transformation rate of DPAA to inorganic arsenic in soils

2.3.2　HPLC-MS/MS 分析

红壤和黑土经 Fenton/类 Fenton 氧化后,其土壤浸提液的 HPLC-MS/MS 分析结果如图 6 所示,除了保留时间为 19.38 min 处的 DPAA,在保留时间为 11.2 min、18.5 min 和 18.8 min 处有 3 个新的色谱峰出现,其中 11.2 min 处色谱峰(U1) 的 $[M+H]^+$ 离子 m/z 为 204.2,二级质谱的碎片离子 m/z 77.4 为 $[C_6H_5]^+$,进一步通过与标样比对,确证保留时间 11.2 min 处色谱峰为 DPAA 脱苯环的产物 PAA. 而 18.5 min 和 18.8 min 处的两个未知物(U2 和 U3) 有相同的 $[M+H]^+$ 离子峰 m/z 279.1 和二级质谱碎片离子 m/z 261.1,结合离子碎片的 m/z 可以判断,m/z 279.1 很可能是在苯环不同位点处单羟基化的 DPAA. 研究证实,铁可以有效催化使苯羟基化生成苯酚[22],因此,在 Fenton/类 Fenton 氧化过程中,Fe^{2+}/Fe^{3+} 催化 H_2O_2 分解释放出的高活性的 ·OH,也可能加成到 DPAA 苯环上完成羟基化反应,可能的反应路径如图 7 所示. 有关 DPAA 在 Fenton/类 Fenton 试剂作用下的羟基化过程及机理还需进一步研究.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

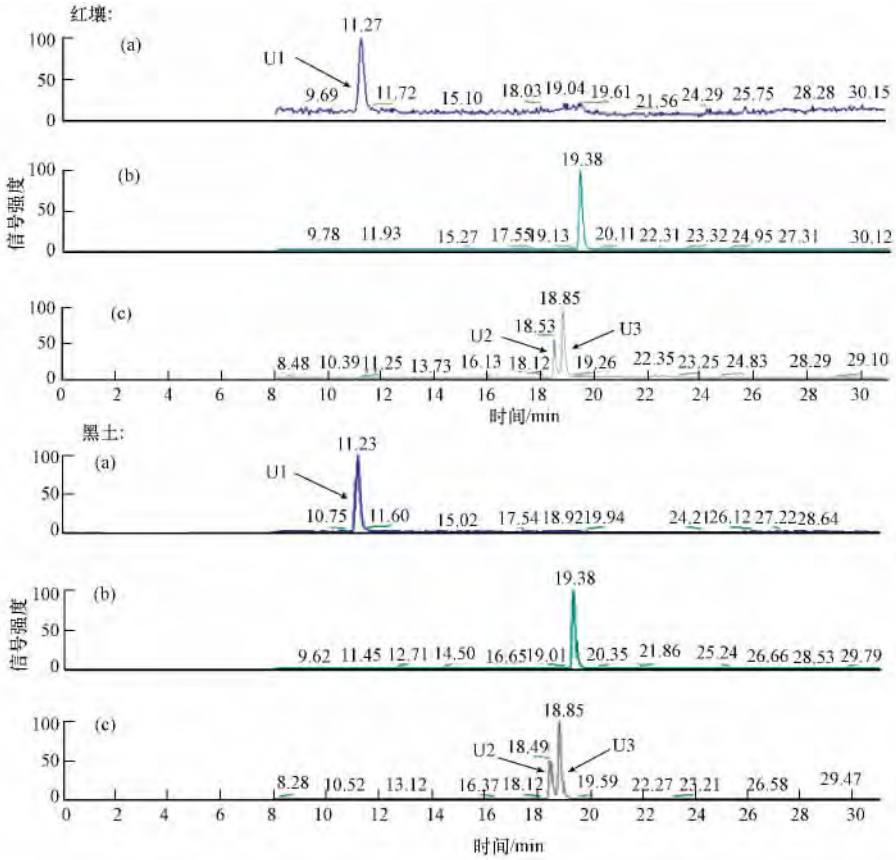


图 6 红土和黑土经 Fenton 氧化后土壤浸提液的 HPLC-ESI(+)-MS/MS 选择离子流图

(a) PAA; (b) DPAA; (c) 羟基化 DPAA

Fig. 6 Extracted ion current (EIC) in HPLC-ESI(+)-MS/MS analysis of Acrisoil and Phaeozem extract after 1 h Fenton oxidation

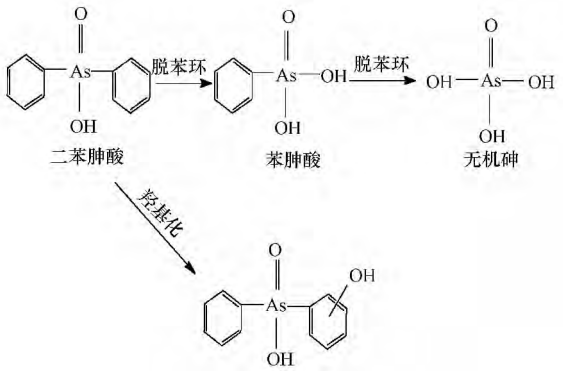


图 7 Fenton 及类 Fenton 试剂氧化 DPAA 的降解途径图

Fig. 7 Degradation pathway of DPAA during Fenton or Fenton-like reaction

3 结论

通过研究 Fenton/类 Fenton 试剂的种类及其用量对 DPAA 降解过程的影响,比较了 Fenton 法与类 Fenton 法对红壤和黑土中 DPAA 的降解效果、影响因素及中间产物,具体结论如下:

(1) 对于红壤和黑土,分别采用类 Fenton 法与 Fenton 法,在 H_2O_2 起始浓度为 1 mol·L^{-1},含铁催化剂起始浓度为 0.25 mol·L^{-1},土水比 1∶3 的条件下反应 1 h,即可获得较高的 DPAA 降解率(>65%).

(2) 对于红壤,当使用 Fe^{3+} 作为催化剂时,DPAA 的降解效果整体上较 Fe^{2+} 高;而对于黑土,Fe^{2+} 对

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

DPAA 的催化降解效果反而高于 Fe^{3+}，这与黑土中富含的有机质可有效络合 Fe^{2+} 以维持其稳定性，进而促进 DPAA 的降解有关.

(3) Fenton/类 Fenton 反应能够有效破坏 DPAA 的分子结构，使其脱苯环生成 PAA，PAA 可进一步氧化最终降解为无机砷，同时反应过程中释放出的高活性 ·OH可加成到 DPAA 苯环上，生成结构更加复杂的羟基化 DPAA.

参 考 文 献

[1] Kroening K K, Solivio M J V, García-López M, et al. Cytotoxicity of arsenic-containing chemical warfare agent degradation products with metallomic approaches for metabolite analysis [J]. Metallomics, 2009, 1: 59-66

[2] Arao T, Maejima Y, Baba K. Uptake of aromatic arsenicals from soil contaminated with diphenylarsinic acid by rice [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(4): 1097-1101

[3] 周黎明，鲁胜利，周建梅，等. 日本遗弃化学武器污染土壤中砷的形态分析方法研究 [J]. 分析实验室，2008，27: 84-88

[4] Pardo F, Rosas J M, Santos A, et al. Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil by using a modified Fenton process [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014: 1-10

[5] Watts R J, Dilly S E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 51(1): 209-224

[6] Wang A N, Li S X, Teng Y, et al. Adsorption and desorption of characteristics of diphenylarsinicals in two contrasting soils [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(6): 1172-1179

[7] Baba K, Arao T, Maejima Y, et al. Arsenic speciation in rice and soil containing related compounds of chemical warfare agents [J]. Analytical Chemistry, 2008, 80: 5768-5775

[8] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法(第二版) [M]. 北京: 中国农业科技出版社，2000: 107-109

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 22105. 2—2008 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 [S]. 北京: 中国标准出版社，2008

[10] Corbin J F, Teel A L, Allen-King R M, et al. Reactive oxygen species responsible for the enhanced desorption of dodecane in modified Fenton's systems [J]. Water Environment Research, 2007, 79(1): 37-42

[11] Lucas M S, Peres J A. Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation [J]. Dyes and Pigments, 2006, 71(3): 236-244

[12] 王儒珍，郎春燕，李德豪，等. Fenton 氧化预处理碳九树脂废水 [J]. 环境化学，2013，32(10): 1931-1936

[13] 李秀华，骆永明，滕应，等. 多氯联苯污染土壤的 Fenton 试剂化学修复效应 [J]. 土壤，2010，42(2): 256-261

[14] Laurent F, Cébron A, Schwartz C, et al. Oxidation of a PAH polluted soil using modified Fenton reaction in unsaturated condition affects biological and physico-chemical properties [J]. Chemosphere, 2012, 86(6): 659-664

[15] 乔瑞平，漆新华，孙承林，等. Fenton 试剂氧化降解微囊藻毒素-LR [J]. 环境化学，2007，26(5): 614-617

[16] 张会琴，郑怀礼，廖宏头，等. 微波促进类 Fenton 反应催化氧化降解染料吖啶橙 [J]. 工业水处理，2010 (8): 54-57

[17] Garrido-Ramírez E G, Theng B K G, Mora M L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions: A review [J]. Applied Clay Science, 2010, 47(3): 182-192

[18] Lin S S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(10): 1417-1423

[19] Gan S, Ng H K. Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 180: 1-8

[20] Sun H W, Yan Q S. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1): 164-170

[21] De Luca A, Dantas R F, Esplugas S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH [J]. Water Research, 2014, 61(15): 232-242

[22] 任永利，王莅，张香文. 苯直接羟基化制苯酚研究进展 [J]. 化学进展，2003，15(5): 420-426

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net