

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021032402

田晨, 李青竹, 王庆伟, 等. 新型芳香族有机砷污染物的环境行为及去除研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2589-2604.

TIAN Chen, LI Qingzhu, WANG Qingwei, et al. An emerging pollutant of aromatic organoarsenic compounds: Environmental transfer and remediation methods[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(9): 2589-2604.

## 《环境化学》创刊40周年纪念专题

# 新型芳香族有机砷污染物的环境行为及去除研究进展\*

田晨 李青竹 王庆伟 颜旭 石岩 林璋\*\*

(中南大学冶金与环境学院, 国家重金属污染防治工程技术研究中心, 长沙, 410083)

**摘要** 砷作为一种剧毒的重金属元素, 其环境行为和去除方法一直受到国内外的广泛关注. 目前, 无机砷在全球范围内的迁移转化、毒性和去除方法已经进行了深入的研究并取得了一系列成果. 与之相比, 芳香族有机砷化合物(AOCs)作为一种新型的有机-无机复合型砷污染物, 其相关研究仍然较少. AOCs作为动物饲料添加剂的一种, 在使用过程中有向环境中释放无机砷的风险, 因此逐渐成为砷污染领域的新关注点之一. 本文综述了AOCs类污染物的来源、环境行为及去除方法的研究进展, 对不同去除方法的效果及机制进行了对比分析, 并针对现有研究中存在的不足和问题, 提出了对AOCs污染物未来研究趋势的展望, 对环境中的砷污染防治具有重要意义.

**关键词** 有机砷, 迁移转化, 降解, 吸附, 有机-无机协同.

## An emerging pollutant of aromatic organoarsenic compounds: Environmental transfer and remediation methods

TIAN Chen LI Qingzhu WANG Qingwei YAN Xu SHI Yan LIN Zhang\*\*

(School of Metallurgy and Environment, Chinese National Engineering Research Centre for Control and Treatment of Heavy Metal Pollution, Central South University, Changsha, 410083, China)

**Abstract** Arsenic is a highly toxic heavy metal element. Its environmental transfer and remediation method have been a major global concern for a long time. At present, the migration, toxicity and removal of inorganic arsenic have been studied in depth, which have made a series of achievements. However, as a new type of organic-inorganic arsenic contaminant, the environmental transfer and removal of aromatic organoarsenic compounds (AOCs) are relatively less studied. As a kind of animal feed additive, AOCs have the risk of releasing inorganic arsenic into environment during their use, and thus has become one of the emerging concerns for of arsenic remediation. This paper reviewed the research progress in the origin, transfer and removal of AOCs pollutants. The removal effect and mechanism of different remediation methods were summarized and discussed by contrast. In view of the shortcomings and problems existing in current research, the prospect and research trend of AOCs pollutants in the future were also proposed. The results and discussion of this paper is of great significance to the prevention and control of arsenic pollution in environment.

2021年3月24日收稿(Received: March 24, 2021).

\* 国家重点研发计划(2019YFA0210401)和国家自然科学基金(21836002, 21906059)资助.

**Supported by** the National Key Research and Development Program of China (2019YFA0210401) and the National Natural Science Foundation of China (21836002, 21906059).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 0731-88830875, E-mail: zhang\_lin@esu.edu.cn

**Keywords** organoarsenic, migration and transformation, degradation, adsorption, organic-inorganic synergism.

砷(As)是一种天然物质,可以多种形态存在于自然环境中.其氧化物对白血病、哮喘等疾病有很好的疗效,医用历史已超过 2400 年.然而,砷的使用在近一百多年来急剧下降,主要原因是其长期使用会导致砷中毒并引发血管疾病及多种癌症.因此,WHO 和 EPA 的饮用水标准中限制均将砷浓度在  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  以下.然而,我国乃至全球范围内的砷污染仍十分严重,2020 年 Science 报道,地下水砷污染已成为全球危机<sup>[1]</sup>.

砷的毒性与存在形态有关.其中,无机砷会通过蛋白质巯基反应造成毒性,还会破坏改变人类细胞及遗传物质的完整性.有机砷相对于无机砷来说,毒性较低.由于一些有机砷类化合物有促进畜禽生长、提高饲料利用率、杀菌和抑菌的效果,因此在养殖业中得到较为广泛的使用<sup>[2-3]</sup>.畜禽饲料添加剂中的有机砷主要为芳香族有机砷化合物(aromatic organoarsenic compounds, AOCs),用量主要在  $20\text{--}200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[4-5]</sup>.AOCs 被动物食用后在体内被吸收的很少,90% 以上会以原形态通过代谢排出体外<sup>[6]</sup>,从而使养殖废弃物中有大量的砷残留.在养殖业动物粪便的总砷中,有 70%—75% 为可溶性砷<sup>[7]</sup>,说明大部分动物粪便中的有机砷易溶于养殖废水中.这些有机砷以直接或施肥的方式进入水域、土壤中,通过化学和生物降解等方式转化为对环境毒性更大的无机砷,并在环境中经生物富集作用对人体产生潜在危害,从而引起一系列砷污染的环境效应<sup>[8]</sup>.

鉴于 AOCs 对环境的潜在危害,欧盟、美国和中国均已禁止了其在动物饲料添加剂中的使用.然而,在许多肉类生产及出口大国,如墨西哥、阿根廷、巴西、越南等,AOCs 类饲料添加剂仍被允许使用,可能导致砷在环境中的大量堆积<sup>[9-10]</sup>.因此,研究 AOCs 在环境中的存在和迁移转化,探索其去除方法及影响去除效果的关键机制,对于中国乃至全球亟需解决的砷污染防治问题具有重要的理论与现实意义.目前,虽然无机砷在环境(如土壤、沉积物、地表水和地下水)中的迁移转化和去除已被广泛报道和总结,然而对有机砷的研究还很有限.因此,本综述首先整理了环境中常见 AOCs 的种类、性质和污染现状;进而系统总结国内外去除废水及环境中 AOCs 的方法、效果及机制;在此基础上,探讨目前 AOCs 去除领域的研究空白和需求.

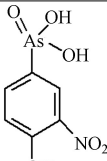
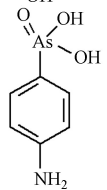
## 1 AOCs 的性质及环境危害(Properties and environmental hazard of AOCs)

### 1.1 AOCs 类饲料添加剂的种类及性质

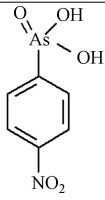
AOCs 类物质具有广谱抗菌性,可杀死动物肠道中多种致病菌和有害菌,有利于动物生长.此外,AOCs 还具有提高饲料利用率,促进动物生长,防治硒中毒及促进畜色素沉积等作用,因此被广泛应用于畜禽养殖业的动物饲料添加剂中<sup>[7]</sup>.常用的 AOCs 包括洛克沙砷(4-羟基-3-硝基-苯砷酸, Roxarsone, ROX)、阿散酸(对氨基苯砷酸, *p*-Arsanilic Acid, *p*-ASA)、硝苯砷酸(4-硝基硝苯砷酸, Nitarsonsone, NIT)等,其中又以洛克沙砷和阿散酸最为常见,其主要结构、性质及用量见表 1.

表 1 AOC 类饲料添加剂的物化性质及用量

Table 1 Physicochemical property and dosage of AOC feed additives.

添加剂种类 Additives	分子式 Molecular formula	化学结构 Chemical structure	电离常数 $\text{p}K_{\text{a}}$	用量/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ Dosage	参考文献 References
洛克沙砷 ROX	$\text{C}_6\text{H}_6\text{AsNO}_6$		$\text{p}K_{\text{a}1} = 3.49$ $\text{p}K_{\text{a}2} = 5.74$ $\text{p}K_{\text{a}3} = 9.13$	20—50	[11]
阿散酸 <i>p</i> -ASA	$\text{C}_6\text{H}_8\text{AsNO}_3$		$\text{p}K_{\text{a}1} = 1.90$ $\text{p}K_{\text{a}2} = 4.10$ $\text{p}K_{\text{a}3} = 9.20$	100	[12]

续表1

添加剂种类 Additives	分子式 Molecular formula	化学结构 Chemical structure	电离常数 $pK_a$	用量/( $mg \cdot kg^{-1}$ ) Dosage	参考文献 References
硝苯胂酸 NIT	$C_6H_6AsNO_5$		$pK_{a1} = 2.20$ $pK_{a2} = 7.78$	375	[13]

可以看出, AOCs 类物质主要为苯环上带有不同官能团(如羟基、氨基、硝基等)的苯胂酸衍生物。美国药品与食品管理局(FDA)于 1964 年首先允许洛克沙胂应用于鸡饲料,并于 1983 年正式批准 AOCs 制剂作为猪、鸡的促生长剂<sup>[9]</sup>。我国农业部于 1993 年批准阿散酸用于养猪和养鸡业,于 1996 年批准了洛克沙胂在饲料中的使用。2010 年,美国饲养的 90 亿只食用鸡中,约有 88% 饲喂了洛克沙胂<sup>[14]</sup>。2019 年,中国养殖业中阿散酸和洛克沙胂在饲料中的添加量分别为  $100 mg \cdot kg^{-1}$  和  $50 mg \cdot kg^{-1}$ 。

## 1.2 AOCs 对水和土壤中的环境行为及危害

AOCs 类饲料添加剂的使用,促进了养殖业的发展,取得了较好的社会经济效益。AOCs 本身没有毒性,但其在动物体内残留很少,大多以原形态随排泄物排出动物体外。有研究表明,珠江三角洲使用 AOC 类饲料添加剂的养殖场附近的表层土壤中可检测出浓度为  $771 \mu g \cdot kg^{-1}$  的 *p*-ASA<sup>[15]</sup>。同时,各个猪场的污水中均有较高的砷含量,其平均值为  $0.55 mg \cdot L^{-1}$ ,表明猪场污水虽经过 3 级处理,但仍具有较高的砷含量<sup>[16]</sup>。这些 AOCs 类物质虽然本身毒性较低,但其在水和土壤中微生物的作用下能转化为无机砷,引起有机砷和无机砷之间的相互转化,因此将直接导致或加重周边环境的无机砷污染。有研究发现含 AOCs 类物质的有机肥经灌溉进入土壤后,一部分 AOCs 经淋溶迁移进入水域环境,而土壤和水系中的苯胂酸可通过生物的或非生物的作用(微生物降解、光降解、光氧化等)转变为迁移能力更强、毒性更大的三价和五价无机砷化合物,并在一定程度上蓄积于土壤中<sup>[17]</sup>。Wang 等<sup>[18]</sup>研究表明, *p*-ASA 在遇到酸性红壤中的一种常见矿物  $\delta$ - $MnO_2$  时,会从溶液中被快速地吸附到  $\delta$ - $MnO_2$  表面,随后转化为 As(III), As(III) 再继续氧化为 As(V), 然后从矿物表面解吸到溶液中,从而对周围环境造成无机砷污染。Angelo 等<sup>[19]</sup>发现,在堆肥或者进行农业灌溉时,肥料中的 ROX 较容易被雨水淋洗进入土壤-水体环境中。王克俭等<sup>[20]</sup>检测猪场附近水域中的砷含量,发现其砷超标率为 66%,这可能与猪饲料中 AOCs 制剂的使用和猪场粪便的处理方式有关。同时,养殖场富集水体的鱼类中全部都有砷检出,其中超标率高达 67%,表明水域环境中砷已经开始向生物机体富集。

另外, AOCs 类物质随有机肥进入土壤后,在土壤微生物等的作用下,可逐渐降解为小分子的有机砷和无机砷,并通过吸附-沉淀、离子交换、络合、氧化还原反应等理化作用滞留在土壤中,并大量蓄积。畜禽养殖中有机砷在动物排泄物中的残留对养殖场附近土壤、水质均有影响,长期使用畜禽粪便作为有机肥的农田土壤中砷含量明显增加。有研究资料表明, ROX 在土壤环境中的移动性较强,可同时吸附于土壤中并迁移至其它环境中<sup>[21]</sup>。同时,将使用过 AOCs 添加剂的猪场排泄物当做有机肥施用于 1000 亩的土地上,4 年内可使土壤中砷含量人为增加  $4.6 mg \cdot kg^{-1}$ ,同时也会导致水域环境中砷含量的增加,并最终经过食物链危害人体健康<sup>[22]</sup>。因此,在 AOCs 被转换成有毒的无机砷前将其除去,是维持水和土壤环境安全的重要手段。

## 2 AOCs 类污染物的去除方法及研究现状 (Removal and remediation technique of AOCs pollutants)

近年来,养殖废水及环境中 AOCs 污染物的去除越来越受到国内外科科研工作者的关注。AOCs 在实际环境中的浓度很低( $0.5—5000 \mu g \cdot L^{-1}$ )<sup>[23]</sup>,属于微污染物的一种,且受大量共存杂离子的影响,对其深度去除造成了一定困难。从表 1 中可以看出, AOCs 结构上同时含有有机基团和重金属部分,是一种有机-无机复合型污染物。其中,有机基团则以苯环为主,以及其上的氨基、硝基等取代基,而含砷的重金属部分性质上跟无机的砷酸根十分类似。由于 AOCs 具有这种有机-无机共存结构特点,目前对其的去除方法主要有降解、吸附、降解-吸附联合及微生物法几种。

## 2.1 降解法

由于 AOCs 结构上具有芳香族有机污染物的特点,因此通过氧化降解的方法将 AOCs 降解为无毒的有机物和无机砷是其去除的重要方法之一.降解机制大多是通过强氧化性物质(如自由基等)攻击 AOCs 结构中苯环和砷酸根连接的 As—C 键,使 AOCs 降解为无机的 As(III)/As(V) 和其它芳香族化合物.具体方法包括光降解、Fenton 降解等.

### 2.1.1 光降解

Bednar 等在 2003 年首先报道了家禽垃圾渗滤液中的 ROX 可在紫外光下被降解为苯酚、As(III) 和 As(V). 迄今为止, AOCs 在紫外/可见光作用下的降解主要用于研究 AOCs 在环境中的迁移转化. 但是,对于这一过程中 AOCs 降解速率、产物及影响因素的全面认识,对于 AOCs 的降解去除同样具有十分重要的意义.光降解 AOCs 的过程主要是光引发生活性氧自由基( $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  等),自由基进一步引发 AOCs 结构中的 As—C 键断裂,从而分解产生无机砷和芳香族有机物(图 1)<sup>[24-26]</sup>. Zhu 等<sup>[24]</sup> 研究发现,*p*-ASA 在紫外光下处理 180 min 后,90% 以上会转化为无机砷.这一过程是由光引发产生的 $^1\text{O}_2$  主导的.*p*-ASA 结构中的 As—C 键被 $^1\text{O}_2$  氧化断裂后,含苯环的有机部分转化为 $\text{NH}_4^+$ 、氨基苯酚和羟基苯酚.苯环上的砷酸根脱落后,转化为 As(III),进一步被氧化为 As(V). Li 等<sup>[25]</sup> 的研究发现,*p*-ASA 在 UV-Vis 作用下会降解为苯胺、对氨基苯酚、偶氮苯衍生物和 As(V).不同的是,他们认为降解过程有 49% 是受 $^1\text{O}_2$  控制,19% 受 $\cdot\text{OH}$  控制,32% 是直接光分解的贡献. Xie 等<sup>[26]</sup> 研究发现,*p*-ASA 和 4-羟基苯砷酸在模拟太阳光下也可快速降解释放 As(III) 和 As(V),其降解半衰期分别为 $(11.82 \pm 0.19)\text{min}$  和 $(20.06 \pm 0.10)\text{min}$ .这同样是一个由 $^1\text{O}_2$  主导的氧化过程.同时, AOCs 的降解受溶液物化性质的影响很大.其中,溶解氧(DO)对 *p*-ASA 的降解有双重作用<sup>[24]</sup>.一方面,DO 会猝灭氧化过程产生的激发三线态分子( $^3\text{ASA}$ ),从而抑制 *p*-ASA 的降解.另一方面,DO 也会在反应过程中,转化 $^1\text{O}_2$  而促进 *p*-ASA 的降解.从 *p*-ASA 的最终降解效果来看,DO 的抑制作用大于促进作用.高浓度的天然有机物(DOM >  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )和氯离子( $\text{Cl}^- > 1000\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )会猝灭反应过程中产生的活性氧自由基,从而抑制 AOCs 的光降解<sup>[26-27]</sup>.

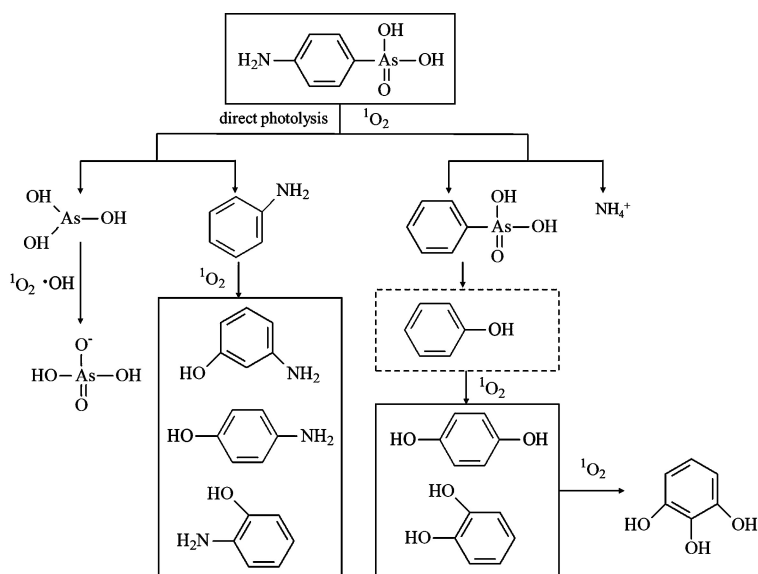


图 1 *p*-ASA 的光降解过程<sup>[24]</sup>

Fig.1 Proposed photodegradation pathway of *p*-ASA

除紫外/可见光降解外,外加氧化剂的光氧化反应,也是降解 AOCs 的有效方法,常用的氧化剂有过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、臭氧( $\text{O}_3$ )、过硫酸盐(PMS)、过二硫酸盐(PDS)等.光氧化降解 AOCs 的过程和产物与紫外/可见光降解过程类似,但由于氧化剂的加入,其降解速率一般要高于紫外/可见光降解.其中,以 $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂的降解效率最高.同时,降解速率及产物受溶液 pH 影响较大. Czaplicka 等的研究表明,在  $\text{pH} < 2.5$  时,*p*-ASA 的降解速率  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV}/\text{O}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3 > \text{UV}$ <sup>[28]</sup>. 其中,UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  条件下,*p*-ASA 降解率在 160 min 内可达 100%. 同时,50% 的砷以 As(III) 的羟基氧化物  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{OH})$  的形式生成

沉淀而被去除. 相同条件下, UV/O<sub>3</sub> 体系中, 降解后的砷均以 As(V) 的形式溶解在水中, 没有沉淀生成. 而在 pH = 7.0 时 *p*-ASA 的降解速率 UV/O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV<sup>[29]</sup>. 这可能是由于在中性条件下, O<sub>3</sub> 主要是通过生成强氧化性的活性氧自由基降解 *p*-ASA, 而在酸性条件下, 则主要是以较低活性的分子态 O<sub>3</sub> 直接氧化降解 *p*-ASA. 除 *p*-ASA 外, ROX 和 NIT 也可通过 UV 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 实现降解, 其中 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的降解速率更快<sup>[14]</sup>. 这一过程中, ROX 中 91% 的砷转化为 As(V), 因此为了进一步去除这些无机砷, 需要在降解后通过固定床对砷进行吸附. 另外, Chen 等<sup>[30]</sup> 发现, UV/PMS、UV/PDS 体系也可通过产生硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>)来降解 ROX. 其降解速率低于 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 但 UV/PDS 在降低 TOC 方面效果最好. ROX 中的砷降解后同样转化为 As(V).

以 TiO<sub>2</sub> 为催化剂的光催化氧化法也是一种降解 AOCs 的有效方法<sup>[31-34]</sup>. 降解机理同样是 TiO<sub>2</sub> 催化产生的·OH 引发 AOCs 结构中 As—C 键的断裂, 降解后砷全部转化为 As(V)<sup>[35]</sup>. 氧气在·OH 形成过程中起了重要作用, 因此 AOCs 在不同氧浓度下的降解速率为饱和氧 > 空气 > 氩气. 同时, TiO<sub>2</sub> 不仅作为光催化剂, 在一定程度上还可吸附降解产生的 As(V)<sup>[36]</sup>, 极大减弱了 AOCs 降解产生的无机砷对环境的危害. 因此光催化氧化单纯的光降解和光氧化法更适用于 AOCs 的去除. 近年来, 有研究使用 ZnO 和维生素 B2 衍生物(RTA)代替 TiO<sub>2</sub> 作为催化剂降解 AOCs, 发现虽然 ZnO 对 AOCs 的降解效果优于 TiO<sub>2</sub>, 但由于 ZnO 对砷没有吸附作用, 其溶液中残余的 As(V) 浓度远高于 TiO<sub>2</sub><sup>[36]</sup>. 同时, 在模拟太阳光和自然光下条件下, RTA 可在 90 min 和 50 min 内降 ROX 先降解为 As(III), 再进一步转变为 As(V), 酸性及碱性条件会抑制降解, 中性条件有利于降解<sup>[37]</sup>. 与 ZnO 类似, RTA 对 As(V) 没有固定效果, 致使降解后溶液中总砷浓度仍然较高. 总体而言, 光降解 AOCs 后均会产生大量无机砷, 这一方面目前仍主要用于研究 AOCs 在环境中的迁移转化上. 在作为一种 AOCs 去除方法使用时, 则仍需要后续加入吸附、沉淀等方法进一步去除产生的无机砷.

### 2.1.2 Fenton 氧化降解

Qin 等在 2016 年发现, 在含 ROX 的土壤中加入 Fenton 试剂, 土壤中会检测出砷酸盐存在, 说明 Fenton 法能将 AOCs 降解为无机砷<sup>[38]</sup>. 自此, 以 Fenton 法为代表的高级氧化, 在 AOCs 去除领域越来越受到关注. 与光降解类似, Fenton 法是通过 Fe(II) 催化产生的·OH 使 AOCs 结构中 As—C 键氧化断裂, 产生无机砷和芳香族有机物, 有机物中间体可进一步矿化<sup>[39]</sup>. 然而, AOCs 降解产生的无机砷毒性更强, 目前光降解法较少考虑到对这部分无机砷的后续固定. 与之相比, Fenton 法中使用的铁系材料对无机砷有天然的固定优势, 水铁矿、针铁矿(α-FeOOH)、赤铁矿(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)等都是对无机砷具有较强吸附能力的铁基材料. 因此, 在均相芬顿体系中, Fe(II) 在反应过程中被氧化为 Fe(III), Fe(III) 可进一步通过调整体系 pH 形成氢氧化物沉淀, 在此过程中与 AOCs 降解产生的无机砷, 特别是 As(V), 可与 Fe(III) 形成共沉淀或通过表面吸附去除. Xie 等发现, 初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 的 *p*-ASA 可通过 Fenton 氧化在 30 min 完全降解为 As(V)<sup>[39]</sup>, 在此过程中调节体系 pH=4.0, 产生的 As(V) 可通过铁砷共沉淀作用进一步去除, 纯水和天然水体中砷的残余浓度分别为 1.1 μg·L<sup>-1</sup> 和 40.3 μg·L<sup>-1</sup>, 低于砷在灌溉用回用水中的浓度标准. 而腐植酸的存在会抑制 Fenton 体系·OH 的产生, 从而抑制 *p*-ASA 的氧化, 同时会与 As(V) 在铁沉淀表面发生竞争吸附, 从而抑制砷的固定. Liu 等用易拉罐中提取的零价铝(AIBCs)与 Fenton 体系协同去除水中的 *p*-ASA, 发现强酸和好氧的条件有利于 *p*-ASA 的降解<sup>[40]</sup>. 当溶液 pH < 2.0 时, AIBCs/Fe(II) 体系能在 180 min 内将 *p*-ASA 完全降解为 As(V). 但是在无氧条件下, *p*-ASA 降解缓慢, 因为无氧条件限制了体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产生. 在 AIBCs/Fe(II) 体系中, Fe(II) 不仅作为 Fenton 的催化剂将产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 转化为·OH, 同时还可与 AIBCs 氧化生成的 Al(III) 发生共沉淀. 因此, 可通过调节体系至 pH 6.0, 使降解产生的 As(V) 与铁铝形成共沉淀而从水中进一步去除. 除了以 Fe(II) 为催化剂的均相芬顿反应外, 以过硫酸盐活化的类 Fenton 高级氧化技术也是去除水中 AOCs 的主要方法, 其对 AOCs 的降解机制与 Fenton 体系类似. 而与 Fenton 体系以·OH 为主要活性氧自由基不同, 类 Fenton 体系可产生 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>、·OH 和 O<sub>2</sub><sup>·-</sup> 等多种自由基, 因此其对溶液 pH 的适应范围更广, 可在 pH=3—11 的范围内将 AOCs 有效降解. 降解产生的 As(V) 同样需要后续处理进一步去除, 通常是使用对无机砷有较好吸附效果的材料, 如还原氧化石墨烯、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒等<sup>[30, 41-42]</sup> (图 2).

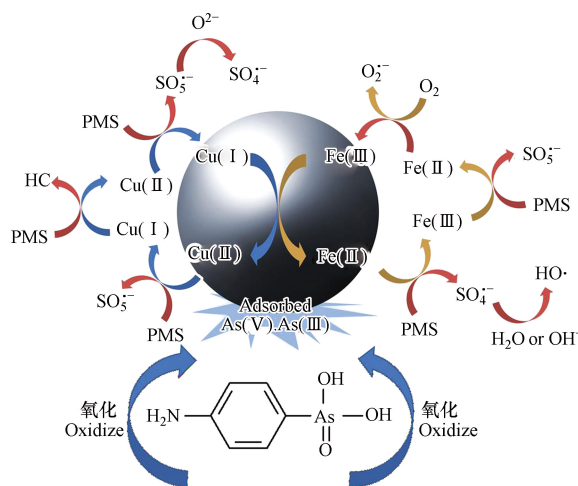


图2  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  活化过硫酸盐对  $p$ -ASA 去除机制

( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  活化 PMS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^{\cdot-}$  等多种自由基, 将  $p$ -ASA 氧化为 As(III) 和 As(V), 产生的无机砷被直接吸附在  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  表面)<sup>[41]</sup>

Fig.2 Removal mechanism of  $p$ -ASA by  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  activated peroxydisulfate process

从以上总结可以看出, 在均相 Fenton 体系中, AOCs 降解产生的无机砷往往要通过沉淀、吸附等后续处理方法进一步去除, 增加了处理流程. 与之相比, 以铁氧化物及硫化物催化的非均相 Fenton 体系, 可充分利用铁系纳米材料自身对砷的强吸附效果, 实现对 AOCs 的一步性降解-吸附联合去除. Zhao 等发现  $\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  非均相 Fenton 体系可有效去除水中的  $p$ -ASA<sup>[43]</sup>. 体系产生的  $\cdot\text{OH}$  将  $p$ -ASA 降解为 As(III), 最终转化为 As(V), 被  $\text{FeS}_2$  表面新生成的铁氧化物吸附 (图 3).  $\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  在溶液 pH=3—7 时, 可在 2 h 内去除 92%—100% 的  $p$ -ASA. 这是因为反应过程释放大量  $\text{H}^+$ , 使 pH 值稳定在 3—4, 有利于降解和吸附反应的进行. Li 等也发现, 污泥基生物炭负载的纳米零价铁 (nZVI/SBC) 可实现对水中 ROX 的降解-吸附一步去除<sup>[44]</sup>. 这一过程中, ROX 首先被 nZVI 和生物炭的含氧官能团吸附到材料表面, 随后在材料被 nZVI 催化的非均相 Fenton 体系氧化降解, 产生的 As(V) 被随即被 nZVI 表面腐蚀产生的铁氧化物同步吸附, 从而实现了 ROX 的高效降解和无机砷的同步去除. 因此, Fenton 氧化降解实际上是一种降解-吸附联合去除 AOCs 的方法.

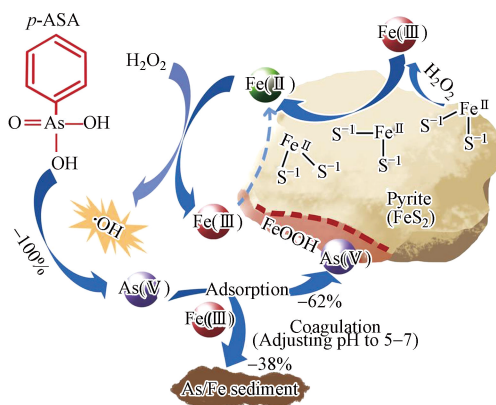


图3 非均相 Fenton 体系对  $p$ -ASA 去除机制

( $\text{FeS}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应产生  $\cdot\text{OH}$  将  $p$ -ASA 降解为 As(V), 一部分 As(V) 被  $\text{FeS}_2$  氧化产生的  $\text{FeOOH}$  直接吸附, 一部分 As(V) 通过调节 pH 与  $\text{Fe(III)}$  共沉淀)<sup>[41]</sup>

Fig.3 Removal mechanism of  $p$ -ASA by heterogeneous Fenton system

### 2.1.3 高铁酸盐氧化

除  $\text{Fe(II)}$  可通过引发 Fenton 反应来实现对 AOCs 的氧化降解外, 部分高价态的铁, 如  $\text{Fe(VI)}$ , 也可通过自身的强氧化性对 AOCs 进行氧化降解, 其中比较具有代表性的是高铁酸盐氧化. 与产生强氧化性自由基的 Fenton 反应不同, 高铁酸盐氧化降解主要是通过氧转移过程进行的<sup>[45]</sup>. 氧原子从  $\text{Fe(VI)}$  转移到目标污染物, 形成羟基化降解产物,  $\text{Fe(VI)}$  被同步氧化物为  $\text{Fe(III)}$ , 并进一步形成铁氢/氧化物, 如

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOH 及无定型水合铁氧化物等。这些原位形成的铁基纳米颗粒分散性高,且表面含大量羟基官能团,有利于进一步通过氢键等作用吸附降解产物。鉴于铁基纳米颗粒自身对无机砷的强吸附性,利用高铁酸盐的强氧化作用和其原位形成的铁氧化物的吸附作用可实现对 AOCs 的一步高效去除。当高铁酸盐用量较高时(高铁酸盐/AOCs > 3.5),*p*-ASA 的降解产物为 As(V)、氨基酚及硝苯肿酸,ROX 降解产物为 As(V) 和 1,4-硝基苯醌<sup>[45-46]</sup>。98%—99.2% 的 As(V) 和 85% 的硝苯肿酸被同步生成的三价铁氧化物吸附去除,同时可去除 40% 的 TOC,是 O<sub>3</sub> 及 HClO 氧化去除 TOC 效率的 1.6—38 倍。当高铁酸盐用量进一步提升(高铁酸盐/AOCs = 20),可在 10 min 内去除 95% 以上的砷。同时,再进一步加大高铁酸盐的用量,可将初始砷浓度 10 mg·L<sup>-1</sup> 的含 AOCs 实际养殖废水中总砷去除 99% 以上。溶液中常见的共存杂离子,如 K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 等对 AOCs 的高铁酸盐氧化降解基本没有影响。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 会促进 AOCs 的降解,但是 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 会跟降解产生的 As(V) 竞争铁氧化物表面的吸附位点,从而抑制体系中总砷的去除<sup>[47]</sup>。高锰酸钾也有跟高铁酸盐类似的氧化性质。Xie 等用 KMnO<sub>4</sub>-Fe(III) 联合降解 AOCs,最佳条件下,*p*-ASA 和 ROX 可分别在 35 min 和 240 min 内被降解 99% 以上,高锰酸钾转化为二氧化锰沉淀<sup>[48]</sup>。降解产生的 As(V) 被 Fe(III) 转化生成的 Fe(OH)<sub>3</sub> 吸附沉淀,溶液中残余砷浓度低 80 μg·L<sup>-1</sup>。实际废水中存在的腐植酸和有机质明显抑制降解过程,但加大 KMnO<sub>4</sub>-Fe(III) 用量仍可保持较高的 AOCs 去除率。与 Fenton 体系相比,高铁酸盐氧化体系的材料用量明显减少,且可以一步实现 AOCs 的降解-吸附联合去除。

表 2 降解法对 AOCs 的去除效果

Table 2 Degradation effects of AOCs via various methods.

降解方法 Degradation method	去除原理 Degradation mechanism	AOCs降解率 Degradation rate	优势及不足
紫外/可见光降解	光引发产生活性氧自由基( $\cdot\text{O}_2^{\ominus}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等)攻击 AOCs 结构中的 As-C 键,降解产生无机砷和芳香族有机物	>90%	可用于研究 AOCs 在环境中的降解过程;产生的无机砷毒性更强
氧化光降解	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、PMS、PDS 等强氧化剂在紫外/可见光下产生活性氧自由基,攻击 AOCs 结构中的 As-C 键	可达 100%	降解率高于紫外/可见光降解;需要沉淀、吸附等方式进一步去除产生的无机砷
光催化氧化	TiO <sub>2</sub> 等光催化剂催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 引发 AOCs 结构中 As-C 键的断裂	可达 100%	降解率高,可在一定程度上同步吸附产生的无机砷;不同的催化剂吸附效果相差较大
均相 Fenton 降解	Fe(II) 催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 使 AOCs 结构中 As-C 键氧化断裂,产生无机砷和芳香族有机物	可达 100%	降解率高;pH 适用范围范围较窄,后续需通过调控 pH 进一步去除无机砷
类 Fenton 降解	过硫酸盐等催化剂催化产生 SO <sub>4</sub> <sup>·-</sup> 、 $\cdot\text{OH}$ 和 O <sub>2</sub> <sup>·-</sup> 等多种自由基降解 AOCs	90%—100%	pH 适用范围广;后续需通过吸附进一步去除无机砷
非均相 Fenton 降解	铁氧化物及硫化物催化产生 $\cdot\text{OH}$ 降解 AOCs	>98%	可实现 AOCs 的高效降解和无机砷的同步去除;pH 适用范围范围较窄
高铁酸盐氧化	氧原子从 Fe(VI) 转移到 AOCs,降解产生无机砷和羟基化有机物	>99%	材料用量少,可实现 AOCs 的降解-吸附同步去除;受磷酸盐等阴离子影响较大

## 2.2 吸附法

降解法对 AOCs 的去除率虽然很高(部分可达 99% 以上),但在处理过程中会产生大量高毒的无机砷,需要通过沉淀、絮凝、吸附等进行后续处理,使处理过程复杂化,并且仍有向环境中排放无机砷而造成二次污染的潜在危险(表 2)。因此,与之相比,能在不改变 AOCs 结构的基础上将其直接提取出来的吸附法,更适合这类污染物的去除。由于 AOCs 结构中同时含有苯环、氨基、硝基、羟基等有机基团,以及类砷酸根的无机基团,同时,大部分 AOCs 为极性分子,在溶液中会发生电离而使分子表面带电,因此可能通过静电、 $\pi$ - $\pi$ 、氢键、重金属配位等多种作用力被吸附。每种作用力强弱不同,对 AOCs 的吸附效果也相差较大。一般来说,可表示材料对一定浓度范围的污染物的吸附效果的参数主要有最大吸附容量( $q_m$ )和吸附亲和力两个参数。其中,吸附亲和力的平均值可用 Langmuir 模型的平衡常数  $k_L$  表示。Yang 等的研究表明, $q_m$  主要与材料中可及的活性位点数量(比表面积)及其与污染物间的物理作用力(静电、疏水作用等)有关,而亲和力则主要与材料与污染物之间的化学作用力相关<sup>[49]</sup>。同时,对于高浓度污染物, $q_m$  高的材料效果较好,而对于低浓度污染物, $k_L$  高的材料效果好<sup>[50]</sup>。因此,在吸附过程中其主导作用的吸附作用力不同,其对不同浓度的 AOCs 去除效果也会存在很大差异。

### 2.2.1 物理吸附作用

从表 1 中可以看出,代表性 AOCs 在 pH > 3.5 的条件下基本带负电,因此在早期工作中,经常对材

料表面进行电荷改性,使其与 AOCs 间产生静电引力或取向力,而实现对 AOCs 的吸附. Hu 等使用多壁碳纳米管(MWCNTs)吸附 ROX,在 ROX 初始浓度为  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,  $q_m$  为  $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,此过程中其主要作用的是 MWCNTs 与 ROX 之间的取向力<sup>[51]</sup>. Poon 等使用交联壳聚糖材料(CG)吸附 ROX,  $q_m$  可达  $490 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,亲和力为  $24 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ . 主要吸附作用力是材料表面带正电的氨基与 ROX 带负电的砷酸根之间的静电引力<sup>[52]</sup>. Jung 等使用沸石基 MOF 材料 ZIF-8 去除水中的 *p*-ASA. 在原始的 ZIF-8 中引入介孔,大幅提高了 *p*-ASA 的吸附速率和吸附容量. 在 *p*-ASA 初始浓度为  $3\text{—}350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,  $q_m$  高达  $790 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,亲和力为  $32 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ . 吸附机理主要是 ZIF-8 表面大量的正电荷与 *p*-ASA 砷酸根电离出的负电荷之间的静电引力<sup>[53]</sup>. 除静电作用外,由多孔材料大比表面积和多孔结构导致的孔沉积作用,也可有效吸附 AOCs. Zhu 等通过生物质水热法将碳化合物、氯化锌和氯化铁同时碳化得到磁性碳基复合物,微孔比表面积高达  $1392 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . 高孔隙率使复合材料对 ROX 表现出较好的孔吸附作用,初始浓度  $50\text{—}500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,  $q_m$  为  $588 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[54]</sup>,亲和力为  $63 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ .

因此,以静电和孔沉积为代表的物理作用,对高浓度的 AOCs 均具有较高的吸附容量. 然而,物理吸附是一种相对较弱的作用力,对低浓度污染物吸附效果要明显低于高浓度污染物,因此很难对实际环境中低浓度的 AOCs 达到较好的去除效果. 同时,这类物理作用力受环境条件影响很大. 材料表面电荷和 AOCs 电离程度会随溶液 pH 的变化而改变,当 pH 大于材料等电点时,其表面的负电荷会与 AOCs 阴离子间产生静电斥力,不仅抑制材料的静电吸附作用,也会对其它化学吸附作用产生很大影响,导致整体吸附容量下降. 因此,以静电作用为主的物理吸附作用往往是在酸性条件下对 AOCs 吸附效果较好,随着溶液 pH 的升高,吸附容量会急剧下降<sup>[52-53]</sup>.

### 2.2.2 氢键及 $\pi\text{—}\pi$ 作用

AOCs 分子中基本都带有苯环结构,因此以碳材料为代表的含大  $\pi$  结构材料可与 AOCs 的苯环间产生  $\pi\text{—}\pi$  堆积作用,从而吸附 AOCs. 同时, AOCs 的苯环上通常带有氨基、硝基、羟基等可作为氢键位点的取代基,因此在有可能会通过与材料中的含氧官能团或其它基团间产生氢键作用而被吸附. Sarker 等使用羟基改性的 MIL-101(OH)<sub>3</sub> 吸附初始浓度  $25\text{—}100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 *p*-ASA 和苯甲酸(PAA),  $q_m$  分别为  $238 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $139 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,亲和力为  $52 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $53 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[55]</sup>. 吸附的主要作用力是 MIL-101(OH)<sub>3</sub> 表面羟基和 AOCs 砷酸根中的氧及苯环上的  $\text{—NH}_2$  之间形成的氢键作用. 由于 *p*-ASA 苯环上比 PAA 多带一个氨基,更加有利于氢键的形成,因此 MIL-101(OH)<sub>3</sub> 对 *p*-ASA 的吸附效果比 PAA 好. 同时, MIL-101(OH)<sub>3</sub> 对 *p*-ASA 的吸附效果也随材料表面羟基含量的增加而增加. Liu 等使用氨基改性的纳米纤维素膜吸附  $5\text{—}100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 *p*-ASA、ROX 和 PAA,发现引入氨基有利于材料与 AOCs 之间氢键的形成<sup>[56]</sup>. 同时,由于 ROX 结构中的  $\text{—NO}_2$  作为一种强电子受体,其与材料的氨基间形成的氢键要强于 *p*-ASA、PAA 结构中的  $\text{—NH}_2$ 、 $\text{—OH}$  等与材料氨基之间形成的氢键,因此该材料对 ROX 的吸附容量是 *p*-ASA 和 PAA 的 3 倍左右,亲和力也高达  $366 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ ,是其它两种 AOCs 的 5 倍以上. 目前通过氢键作用吸附 AOCs 的材料主要包括碳材料和 MOFs 两类,这两类材料的结构特点导致吸附过程中除了氢键作用外,往往还同时存在  $\pi\text{—}\pi$  作用. Lv 等使用氨基改性的铜基 MOF NH<sub>2</sub>-MIL-68(In) 吸附水中的 *p*-ASA,初始浓度  $5\text{—}400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,最大吸附容量为  $402 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,亲和力  $55 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[57]</sup>. 吸附过程中, MOFs 配体中的苯环和引入的氨基分别作为单独的吸附位点,通过  $\pi\text{—}\pi$  和氢键的共同作用吸附 *p*-ASA.

吸附材料与 AOCs 间氢键和  $\pi\text{—}\pi$  作用的强度可比物理作用强 2—10 倍,但又比形成共价键的化学作用要弱. 同时,易受环境中大量存在的 DOM 的影响. DOM 表面有大量含氧/氮/硫的官能团,且结构中含有大量苯环,因此能与 AOCs 的有机基团产生多种作用,从而影响材料对 AOCs 的吸附. 一方面, DOM 中的  $\text{—COOH}$ 、 $\text{—OH}$ 、 $\text{—NH}_2$  等基团会与 AOCs 结构中的有机基团竞争材料表面的氢键位点,从而抑制吸附过程中的氢键作用. 另一方面, DOM 中的苯环也会与 AOCs 分子产生  $\pi\text{—}\pi$  作用,在一定程度上强化对 AOCs 的吸附<sup>[58]</sup>. 但总体来说,环境中 DOM 对吸附有机砷的抑制作用要大于促进作用,且这种抑制作用与 DOM 的浓度成正比.

### 2.2.3 重金属配位作用

AOCs 结构中的含砷部分与无机砷酸根的性质十分相似,因此对 As(V) 具有强结合力的重金属配



位作用,也会对 AOCs 产生极好的吸附效果,如自然界中普遍存在的铁系矿物. Chen 等使用针铁矿( $\text{FeOOH}$ )和铝氧土( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )吸附  $p$ -ASA 和 ROX,发现两种 AOCs 在针铁矿表面的吸附效率是铝氧土的 3 倍<sup>[58]</sup>. 这一过程中, AOCs 结构中的砷酸根与针铁矿之间形成的 As—O—Fe 单齿单核配位,是主要的吸附作用力<sup>[59]</sup>. Cao 等通过 EXAFS、ATR-FTIR、DFT 等手段联合研究了赤铁矿不同晶面对 PAA 的配位模式和吸附效果<sup>[60]</sup>. 结果表明,赤铁矿的 {012} 晶面更倾向与 PAA 形成 As-O-Fe 双齿双核配位,而 {001} 晶面则更倾向于形成 As—O—Fe 单齿单核配位. 同时,双齿双核配位模式下的吸附能比单齿单核配位低了 2.7 eV,因此赤铁矿的 {012} 晶面更有利于 AOCs 的吸附. 除天然矿物外,对砷有强配位作用的 Fe、Al、Zr 等,也常作为材料的配位中心被用于吸附去除 AOCs,其中比较常见的是 Fe/Zr 基氧化物纳米颗粒及 MOFs 材料. 以铁系尖晶石为代表的铁氧化物纳米颗粒,由于具有跟铁矿物相似的结构,被广泛用于 AOCs 的去除研究. Hu 等研究了介孔  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  纳米材料对 AOCs 的吸附,发现在初始浓度 10—400  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,不同 AOCs 的分子结构会对吸附效果产生影响,对  $p$ -ASA 和 ROX 的最大吸附容量分别为 59 和 51  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[61]</sup>. 主要吸附作用力是  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  与 AOCs 间的 As—O—Fe 及 As—O—Mn 配位作用. Liu 等合成了花状  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  材料并将其用于 5 种 AOCs 的吸附去除,在浓度 5—30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,最大  $q_m$  值为 46  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[62]</sup>. 同时,由于 As—O—Fe 双齿双核强配位作用,使  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  对  $p$ -ASA 的亲合力高达  $1.64 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ . 与铁氧化物类似,水合锆氧化物纳米材料(HZO)也可通过 As-O-Zr 配位作用吸附 AOCs<sup>[63]</sup>. 与含微孔的阴离子交换树脂(HCA)复合后, HZO 对 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $p$ -ASA 吸附容量 45  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,亲合力 41  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ . 同时,由于 HCA 的微孔结构具有尺寸阻排作用,极大降低了 DOM 对吸附过程的影响,使材料在高 DOM 浓度下仍对  $p$ -ASA 有较好的吸附效果.

从以上工作可以看出, Fe/Zr 基氧化物纳米材料对较低浓度反应的 AOCs ( $< 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 具有极高的亲合力,这主要是因为重金属配位作为一种强化学作用力,更加有利于提高材料亲合力,从而促进对低浓度 AOCs 的吸附. 然而,受到纳米颗粒本身易团聚等问题导致的活性位点暴露不足的限制,其对高浓度 AOCs 的吸附效果明显下降. 因此,有研究开始使用大表面积、多孔且结构可调性强的 Fe/Zr 基 MOFs 材料,以期在能充分利用重金属配位作用的同时,提高吸附位点的可及性,进一步提高材料对高浓度 AOCs 的吸附容量. Jun 等使用 Fe、Cr、Al 核心的 MIL-100 系列 MOFs 材料对 AOCs 进行吸附,发现在 AOCs 初始浓度 12—200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,3 种材料的吸附效果 MIL-100-Fe  $\gg$  MIL-100-Al  $\equiv$  MIL-100-Cr,主要是因为 Fe 对 As 的配位强度远强于 Al 和 Cr,且 Fe 金属簇与有机配位形成了不饱和配位结构,为与 As 形成重金属配位提供了足够的活性位点<sup>[64]</sup>. 同时,吸附效果受溶液 pH 影响较小,说明静电和  $\pi$ — $\pi$  作用均不是主要的吸附作用力. Pang 等合成了一种 Fe 基 MOF 材料 MIL-88A(Fe),将其用于 1—150  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度的  $p$ -ASA 和 ROX 的吸附,最大吸附容量为 261  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 428  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[65]</sup>. 对于 Zr 基 MOFs 材料,由于其 Zr 金属簇往往是与有机配位通过饱和配位连接的,因此只能 AOCs 形成较弱的 As-O-Zr 单齿配位,对吸附亲和力的提升有限. 为了解决这一问题,有研究通过在 UiO-66 的 Zr 金属核心簇中制造缺陷,形成不饱和配位位点,从而促进其与 AOCs 之间形成更稳定的 As—O—Zr 双齿配位,增强配位吸附作用<sup>[66]</sup>. 对初始浓度 10—200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 ROX 吸附容量高达 730  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,比无缺陷的 UiO-66 提高了 4 倍,同时亲合力也可达 113  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ .

由于重金属配位作用是通过材料与含氧阴离子间的配体交换形成,因此其吸附效果受溶液中共存离子的影响较大. 其中,由于 P 是跟 As 同主族的元素,其化学性质与 As 很相似,且活性比 As 更强<sup>[4]</sup>,所以溶液中共存的  $\text{PO}_4^{3-}$  会跟 AOCs 竞争材料中的配位活性位点,从而抑制 AOCs 的吸附,甚至可用于 AOCs 的解吸<sup>[14, 67]</sup>. 相比之下,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  等常见阴离子通常在材料表面形成外球配位,不会占据 AOCs 的配位位点,因此不会对 AOCs 的吸附产生影响<sup>[58]</sup>. 同时,溶液中的 DOM 由于带有大量的负电基团,也会因为静电斥力的作用抑制 AOCs 的吸附.

#### 2.2.4 有机-无机协同作用

在吸附 AOCs 的三类典型作用力中,由强到弱依次为重金属配位(化学作用) $>$  氢键/ $\pi$ — $\pi$  作用  $>$  物理吸附作用. 表 3 列举了不同作用力吸附 AOCs 的浓度范围、最大吸附容量及亲合力. 可以看出,即使是作用力最强的重金属配位作用,也无法保证材料对 AOCs 同时具有高吸附容量和高亲合力. 同时,目前对 AOCs 的吸附研究仍多集中如何提高材料在高浓度 ( $> 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 范围内的吸附容量上,往往忽视了对亲和力的强化,因此很难使低浓度的 AOCs 被富集到材料表面. 鉴于实际水环境中 AOCs 的

浓度很低(0.5—5000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),且受大量共存杂离子的影响,因此对材料的亲和力提出了更高的要求.然而,以单一作用力作为主导来吸附 AOCs 的方法,对吸附亲和力的强化效果有限.而基于 AOCs 同时具有有机-无机基团的结构特点,在材料结构中同时设计可形成以上两种或多种作用的官能团,通过与 AOCs 之间的有机-无机协同作用,可在保证材料吸附容量的前提下,大幅提高亲和力.

表 3 各种吸附作用力对 AOCs 的吸附效果

Table 3 Adsorption effects of AOCs via various adsorption interactions.

吸附作用力 Interactions	吸附材料 Adsorption materials	AOCs种类 AOC types	浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Concentrations	$q_m/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_L/$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	参考文献
取向力	多壁碳纳米管 (MWCNTs)	ROX	40	10	—	[51]
静电引力	交联壳聚糖材料(CG)	ROX	—	490	24	[52]
静电引力	ZIF-8	<i>p</i> -ASA	3—350	790	32	[53]
孔沉积	磁性碳基复合物		5—500	588	63	[54]
氢键	MIL-101(OH) <sub>3</sub>	<i>p</i> -ASA, PAA	25—100	238 139	52 53	[55]
氢键	氨基纳米纤维素	ROX	5—100		366	[56]
氢键	NH <sub>2</sub> -MIL-68(In)	<i>p</i> -ASA	5—400	402	55	[57]
As-O-Fe/Mn配位	介孔MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>p</i> -ASA, ROX	10—400	59 51	—	[61]
As-O-Fe配位	花状CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>p</i> -ASA	5—30	46	1640	[62]
As-O-Zr配位	水合锆氧化物	<i>p</i> -ASA	0—100	45	41	[63]
As-O-Fe配位	MIL-88A(Fe)	<i>p</i> -ASA, ROX	1—150	262 428	—	[65]
As-O-Zr配位	缺陷UiO-66	ROX	10—200	780	113	[66]
As-O-Zn配位+氢键	BUC-10	<i>p</i> -ASA, ROX	10—300	937 738	—	[68]
As-O-Fe配位+氢键+静电+ $\pi$ - $\pi$	MIL-88A(Fe)	<i>p</i> -ASA, ROX	1—150	147	19	[69]
As-O-Fe配位+氢键+ $\pi$ - $\pi$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @RGO	ROX	1—100	454	780	[70]
As-O-Zr配位+氢键+ $\pi$ - $\pi$	UiO-67-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> -ASA	1—100	167	830	[71]
As-O-Zr配位+氢键	UiO-66-D-NH <sub>2</sub>	<i>p</i> -ASA, ROX	1—10	98 91	6380 7330	[72]

这种协同作用的设计包括两种思路.一种是多种作用力同时作为吸附位点吸附 AOCs,并且相互强化,从而达到  $1+1 > 2$  的目的<sup>[65, 68-69]</sup>.基于以上想法,本团队针对 ROX 的结构特点设计了一种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@RGO 三维复合材料,利用 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 ROX 的 As—O—Fe 配位作用,协同 RGO 对 ROX 的  $\pi$ — $\pi$  作用,同步强化材料对 ROX 的吸附容量和亲和力<sup>[70]</sup>.结果表明,两种材料的复合不仅同时引入了两种吸附作用力,还对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 配位 ROX 的优势晶面进行了调控,并且大量增加了表面羟基的含量,一方面形成了氢键作为新的吸附作用力,另一方面极大强化了 As—O—Fe 配位作用,使复合材料对 1—100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 ROX 吸附容量为 454  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,亲和力 780  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ .与四氧化三铁和石墨烯的混合物相比,吸附容量和亲和力分别提高了 4 倍和 11 倍,并且可以在 90 min 内将实际含 ROX 废水中的 As 浓度降至 50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  以下(图 4).

同时,本团队还将类似的协同机制用于 *p*-ASA 的强化吸附,制备了一系列表面含氨基的 Zr 基 MOF 材料 UiO-67-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,利用其 Zr 核心与 *p*-ASA 砷酸根间的 As—O—Zr 配位作用,配体与 *p*-ASA 有机基团间的  $\pi$ - $\pi$  和氢键作用,协同强化对 *p*-ASA 的吸附效果(图 5)<sup>[71]</sup>.结果表明,在 *p*-ASA 浓度 1—100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,吸附容量是未改性的 UiO-67 的 1.5 倍,同时亲和力提高了 3 倍.结合 EXAFS、XPS 分析和 DFT 计算表明,UiO-67-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 中引入的氨基,可在吸附 *p*-ASA 过程中与其它功能团间产生协同作用,一方面增强了 MOF 与 *p*-ASA 间的 As—O—Zr 配位和  $\pi$ — $\pi$  作用,另一方面通过氢键形成了新的吸附位点.这种协同作用显著提高了 UiO-67-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 对 *p*-ASA 的亲和力,可将实际废水中不同浓度的 *p*-ASA 有效降至中国地表水标准(50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )及 WHO 饮用水标准中(10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )的砷浓度以下,同时用量仅为仅为活性炭的 1/40.

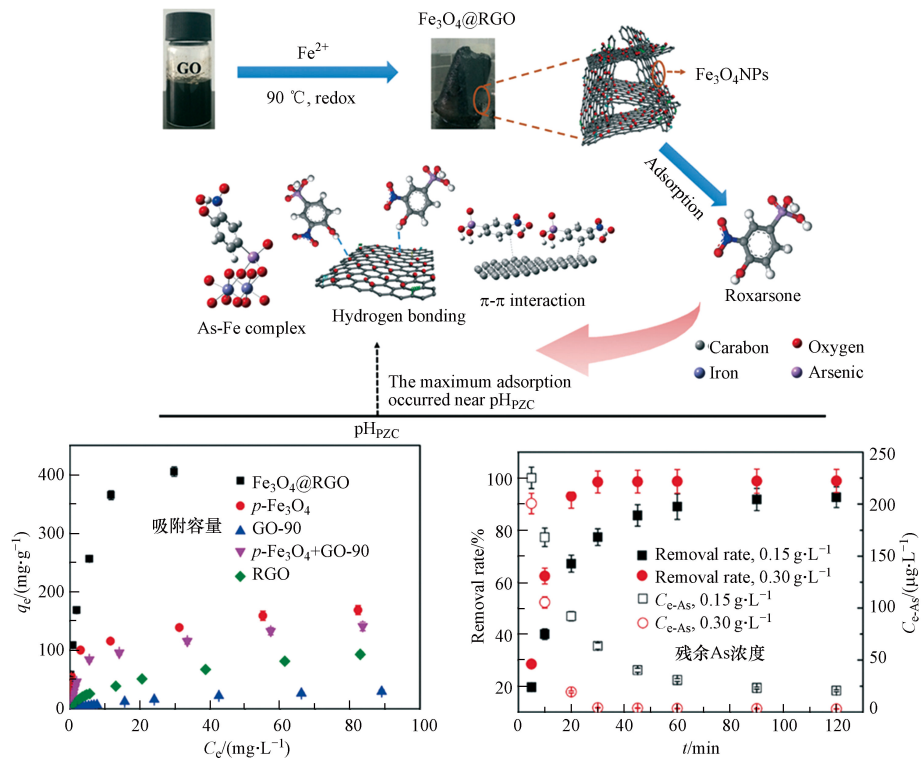


图 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@RGO 三维复合材料对 ROX 有机-无机协同吸附机制, 吸附容量及残余砷浓度<sup>[70]</sup>

Fig.4 Organic-inorganic synergetic mechanism of ROX adsorption on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@RGO and the corresponding adsorption capacity and residual As contents.

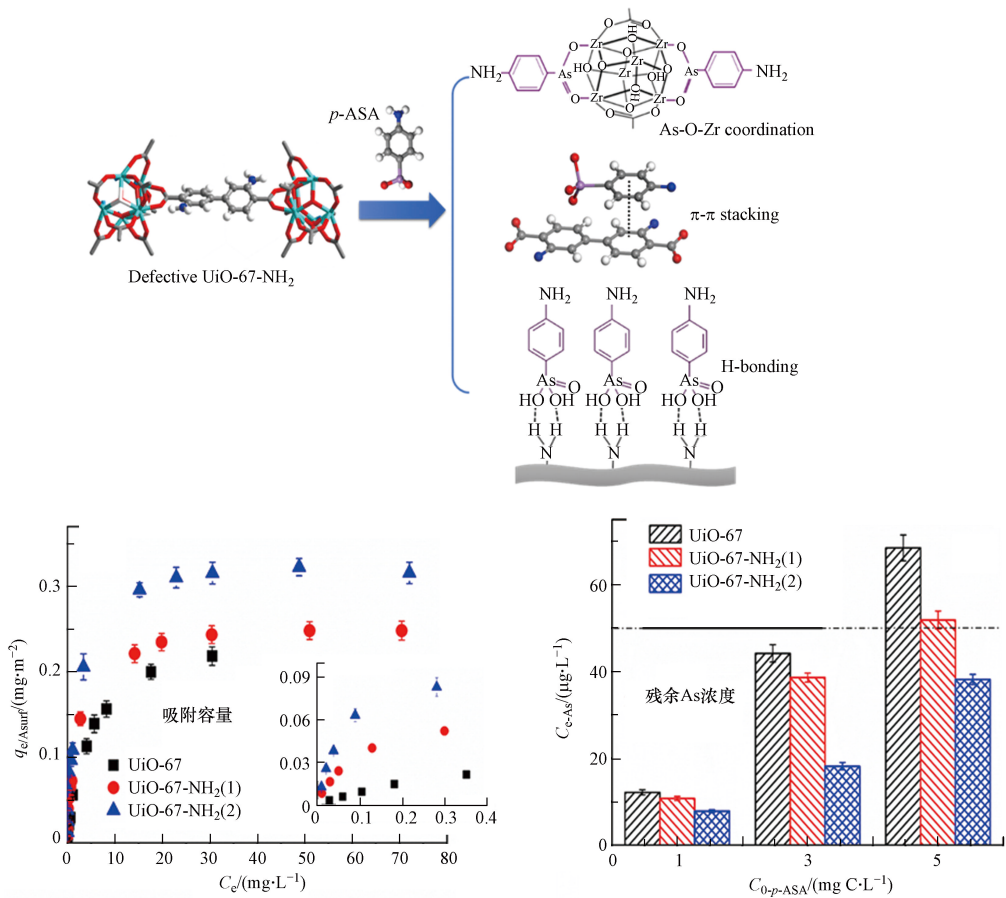


图 5 UiO-67-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 对 p-ASA 的协同吸附机制, 吸附容量及残余砷浓度<sup>[71]</sup>

Fig.5 Synergetic mechanism of p-ASA adsorption on UiO-67-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and the corresponding adsorption capacity and residual As contents.

除了同步强化多种吸附作用力外,对于实际环境中的低浓度有机砷,另一种协同思路是集中强化核心作用力,并降低弱作用力的影响,即以最强的吸附作用力为核心,其它作用力不作为单独的吸附位点,而是作为辅助作用力对核心作用力进行强化.这种集中强化作用对吸附容量的提高有限,但可使亲和力得到极大提升,非常有利于低浓度污染物的去除.鉴于重金属配位是吸附 AOCs 的最强作用力之一,本团队在 Zr 基 MOFs 材料 UiO-66 的金属簇表面制造缺陷来增加 As-O-Zr 配位作用的位点,同时在其配体上引入氨基,通过缺陷协同氢键强化 MOF 对低浓度 AOCs 的重金属配位作用,从而进一步提高亲和力(图 6)<sup>[72]</sup>.结果表明,改性后的 UiO-66-D-NH<sub>2</sub> 对 1—10 mg·L<sup>-1</sup> 的 AOCs 亲和力高达  $7.33 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ ,对初始浓度 10 mg·L<sup>-1</sup> 和 1 mg·L<sup>-1</sup> 的 AOCs 去除率分别高于 98% 和 99%.机理研究表明,UiO-66-D-NH<sub>2</sub> 的表面缺陷使其暴露更多的 Zr-OH 位点,促进了其对 AOCs 的配位模式从 As—O—Zr 单齿单核配位向更稳定的双齿双核配位转变.氨基改性后,UiO-66-D-NH<sub>2</sub> 配体中的氨基可与 AOCs 的砷酸根中的羟基间形成 0.186 nm 的短程氢键,使两者整体的结合能下降了 19 kJ·mol<sup>-1</sup>,进一步强化了双齿配位络合物的稳定性.这种集中强化核心作用力的协同机制使 UiO-66-D-NH<sub>2</sub> 对低浓度 AOCs 的亲和力和去除效果均得到极大提高,并极大减弱了环境杂质对吸附效果的影响,在 DOM 浓度为 16 mg·L<sup>-1</sup> C 时,对 AOCs 的去除效果仍高达 99% 以上,可将实际含 AOCs 废水中的砷浓度降至 2.5 μg·L<sup>-1</sup> 以下.

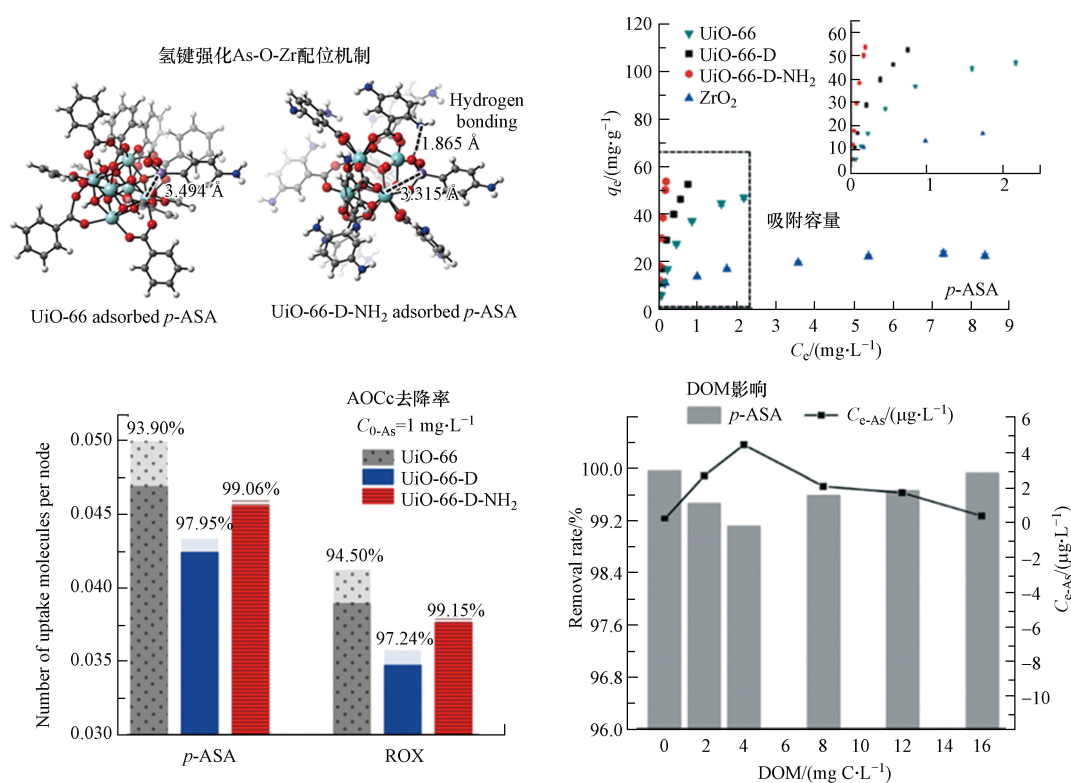


图 6 缺陷协同氢键强化重金属配位机制,对低浓度 *p*-ASA 的吸附容量,去除率及在不同 DOM 浓度下砷的残余浓度<sup>[72]</sup>

Fig.6 Synergetic mechanism of defects and hydrogen bonds on As—O—Zr coordination for *p*-ASA adsorption by UiO-66-D-NH<sub>2</sub> and the corresponding adsorption capacity, removal rate, and the residual As contents with different DOM concentrations

### 2.3 微生物法

微生物降解(包括有氧及无氧降解)也是去除 AOCs 的有效方法之一.其中,厌氧条件下的微生物降解研究更为深入<sup>[73]</sup>.Han 等报道了产电细菌(EEB)介导的厌氧条件下的 ROX 生物还原降解.发现在 ROX 降解过程中,胞内和胞外降解同时发生,As(III) 是主要的降解产物<sup>[74]</sup>.加入蒽醌和 2,6-二磺酸盐可有效促进 ROX 的还原.许多环境因素,如温度、水分、有机质及电子给体等,均会影响 AOCs 在厌氧环境下的降解.当污泥在 15 °C 或 20 °C 下保持 30 h 时,其中大约 10% 的 ROX 会转化为无机砷、DMA 和其它未鉴别出形态的砷化合物.同时,降解速率随温度的上升而提高.有机质会给微生物提供营养,从而加速 AOCs 的生物转化.Stolz 等通过 DFT 计算了 ROX 在厌氧条件下的电子结构,发现 ROX 的降解

更倾向于—NO<sub>2</sub> 基团被攻击,而不是砷酸根被攻击,因此降解过程中无机砷的释放可能不是来源于 As—C 键的断裂,而是涉及到苯环的裂解<sup>[75]</sup>。同时,AOCs 的有氧生物降解在近年来也有所研究。Guzma'n-Fierro 等从 ROX 污染的土壤中分离出了甲型变形菌和厚壁菌,并将这类好氧菌用于 ROX 的去除<sup>[76]</sup>。发现 81.04% 的 ROX 可在一周的孵化内被去除。虽然好氧菌及厌氧菌均可降解 AOCs,但 AOCs 更倾向与在厌氧环境下发生降解<sup>[77]</sup>。然而,厌氧降解比好氧降解更容易造成后续砷污染,因此 AOCs 在好氧及厌氧条件下的微生物降解机制及影响因素仍需进一步深入研究。

### 3 结论与展望(Conclusion and prospect)

动物饲料添加剂中 AOCs 的使用,不可避免地导致其中的砷向环境中释放,造成砷污染的潜在危害。虽然中国、美国、欧盟都已禁止了 AOCs 在饲料添加剂中的使用,但在许多其它国家的使用仍然相当广泛。因此,了解 AOCs 在环境中的迁移转化,并快速高效地进行去除,对降低环境砷污染风险具有重要意义。本综述总结了现有关于 AOCs 迁移转化、环境影响及去除方法的研究,包括降解、吸附、微生物法等。可以看出,由于 AOCs 结构相对复杂,具有有机-无机官能团共存的特点,且降解后会产生毒性更高的无机砷,因此其转化过程和去除方法与传统的有机污染物和砷污染物相比,均存在较大差异。现有研究虽然取得了部分成果,但与无机砷的研究范围及深度相比,仍相距甚远。可以说,对 AOCs 的研究尚处在初始阶段,仍有许多有待完善之处。基于本文综述,以下问题或将是未来研究的重点:

(1)对 AOCs 及其降解产物的定性、定量检测手段尚不完善。AOCs 在废水及环境中的浓度都很低,尤其是在环境中,往往是  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  级别甚至更低。且降解过程中的中间产物复杂。而现有的分析检测手段,如 HPLC-ICP-MS 只能简单的分类定量 As(V)、As(III)、*p*-ASA、ROX 等常见的 As 物种,且精度仅能达到  $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  左右,使 AOCs 降解过程中很多含砷中间产物,无法准确定性及定量,使 AOCs 降解途径及环境影响的准确分析仍然十分困难。因此,发展各种形态的 AOCs 的定性定量分析方法,进一步鉴别 AOCs 降解过程中的中间产物,对于准确评估 AOCs 的环境风险具有重要意义。

(2)目前通过降解法(生物/非生物降解)去除 AOCs,过程中会产生毒性更大的无机砷。虽然已有通过沉淀、絮凝、吸附等方法对无机砷进行后续去除,但去除过程往往需要外加药剂或调节 pH,造成处理工艺复杂化,且仍有向环境中释放无机砷的风险。因此,一步降解-固定 AOCs 的处理方法及机制仍需深入研究,如使用微生物-铁基纳米材料复合体系、非均相 Fenton 体系等。在简化处理工艺的同时,强化对降解产生的无机砷的深度固定,进一步降低其向环境中排放的风险。

(3)吸附法虽然能在不改变 AOCs 结构的基础上将其直接去除,但 AOCs 极低的浓度、大量的共存杂离子对吸附材料的亲和力提出了很高的要求。然而,目前对 AOCs 吸附材料的研究还多集中在如何提高材料比表面积,增加活性位点,从而提高对 AOCs 的吸附容量方面,对亲和力的关注甚少。同时,目前 AOCs 的吸附还多在高浓度范围内,最高达到  $500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,即使相对低浓度也有  $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右,远远高于实际废水和环境中的 AOCs 浓度,很难准确评估材料对实际环境中 AOCs 的吸附效果。因此,如何通过强化吸附过程中的化学作用力来提高材料对 AOCs 的亲和力,同时研究材料在低 AOCs 浓度下的吸附效果,可能是今后吸附法的研究重点。

(4)目前对 AOCs 的迁移转化及去除研究多集中在水体系中,土壤中的研究还相对较少。事实上,水和土壤是环境中两个连通且相互影响的介质,且土壤中本身也存在多种对砷有固定及降解作用的矿物(如 Fe、Mn)等。因此,加强 AOCs 在土壤中的迁移转化及相应的修复方法的研究,进一步进行 AOCs 在多环境介质中的联合转化研究,可为 AOCs 在环境中的全生命周期分析风险评估提供理论依据。

### 参考文献 (References)

- [1] PODGORSKI J, BERG M. Global threat of arsenic in groundwater [J]. *Science*, 2020, 368(6493): 845.
- [2] JONES F T. A broad view of arsenic [J]. *Poultry Science*, 2007, 86(1): 2-14.
- [3] 李雪霞. 对饲料中大量添加有机砷制剂的思考 [J]. *云南畜牧兽医*, 2008(6): 35-36.  
LI X X. Thinking about the large amount of organic arsenic preparation added to feed [J]. *Yunnan Journal of Animal Science and Veterinary Medicine*, 2008(6): 35-36(in Chinese).

- [ 4 ] P MANGALGIRI K, ADAK A, BLANEY L. Organoarsenicals in poultry litter: Detection, fate, and toxicity [J]. *Environment International*, 2015, 75: 68-80.
- [ 5 ] SILBERGELD E K, NACHMAN K. The environmental and public health risks associated with arsenical use in animal feeds [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1140: 346-357.
- [ 6 ] GUPTA S K, LE X C, KACHANOSKY G, et al. Transfer of arsenic from poultry feed to poultry litter: A mass balance study [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 302-307.
- [ 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 ] BROWN B L, SLAUGHTER A D, SCHREIBER M E. Controls on roxarsone transport in agricultural watersheds [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(1): 123-133.
- [ 9 ] FISHER D J, YONKOS L T, STAVER K W. Environmental concerns of roxarsone in broiler poultry feed and litter in Maryland, USA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 1999-2012.
- [ 10 ] HU Y, CHENG H, TAO S, et al. China's ban on phenylarsonic feed additives, A major step toward reducing the human and ecosystem health risk from arsenic [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12177-12187.
- [ 11 ] QIANG ZM, ADAMS C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics [J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2874-2890.
- [ 12 ] JOSHI T P, ZHANG G, JEFFERSON W A, et al. Adsorption of aromatic organoarsenic compounds by ferric and manganese binary oxide and description of the associated mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 577-587.
- [ 13 ] ADAK A, MANGALGIRI K P, LEE J, et al. UV irradiation and UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation of the roxarsone and nitarsone organoarsenicals [J]. *Water Research*, 2015, 70: 74-85.
- [ 14 ] NACHMAN K E, BARON P A, RABER G, et al. Roxarsone, inorganic arsenic, and other arsenic species in chicken: A US-based market basket sample [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, 121(7): 818-824.
- [ 15 ] LIU X, ZHANG W, HU Y, 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.
- [ 16 ] 孙永学, 陈杖榴. 有机砷添加剂的毒性、代谢及环境行为研究进展 [J]. *动物毒物学*, 2004(1): 7-10.  
SUN Y X, CHEN Z L. Research Progress on toxicity, metabolism and environmental behavior of organic arsenic additives [J]. *Journal of animal toxicology*, 2004(1): 7-10 (in Chinese).
- [ 17 ] ARROYO-ABAD U, MATTUSCH J, MOEDER M, et al. Identification of roxarsone metabolites produced in the system: Soil-chlorinated water-light by using HPLC-ICP-MS/ESI-MS, HPLC-ESI-MS/MS and High Resolution Mass Spectrometry (ESI-TOF-MS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(1): 171-177.
- [ 18 ] WANG L, CHENG H. Birnessite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) mediated degradation of organoarsenic feed additive p-Arsanilic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(6): 3473-3481.
- [ 19 ] D'ANGELO E, ZEIGLER G, BECK E G, et al. Arsenic species in broiler (*Gallus gallus domesticus*) litter, soils, maize (*Zea mays* L.), and groundwater from litter-amended fields [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 438: 286-292.
- [ 20 ] 王克俭, 廖新佛. 猪场周围环境中砷的分布及迁移规律研究 [J]. *家畜生态学报*, 2005, 26(2): 29-32.  
WANG K J, LIAO X D. Study on the distribution and migrating disciplinavian of arsenic around the pig farm [J]. *Acta Ecologiae Animalis Domastici*, 2005, 26(2): 29-32 (in Chinese).
- [ 21 ] SIERRA-ALVAREZ R, CORTINAS I, FIELD J A. Methanogenic inhibition by roxarsone (4-hydroxy-3-nitrophenylarsonic acid) and related aromatic arsenic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1): 352-358.
- [ 22 ] 奚功芳. 典型有机砷在土壤-蔬菜系统中的迁移残留规律研究 [D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2014.  
XI G F. Study on the migration and residue of typical organoarsenic in soil vegetable system [D]. Wuhu: Anhui Normal University, 2014 (in Chinese).
- [ 23 ] HU Y, ZHANG W, CHENG H, et al. Public health risk of arsenic species in chicken tissues from live poultry markets of Guangdong Province, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3508-3517.
- [ 24 ] ZHU X, WANG Y, LIU C, et al. Kinetics, intermediates and acute toxicity of arsanilic acid photolysis [J]. *Chemosphere*, 2014, 107: 274-281.
- [ 25 ] LI S, XU J, CHEN W, et al. Multiple transformation pathways of p-arsanilic acid to inorganic arsenic species in water during UV disinfection [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 47: 39-48.
- [ 26 ] XIE X, HU Y, CHENG H. Mechanism, kinetics, and pathways of self-sensitized sunlight photodegradation of phenylarsonic compounds [J]. *Water Research*, 2016, 96: 136-147.
- [ 27 ] LIU X, ZHANG W, HU Y, et al. Arsenic pollution of agricultural soils by concentrated animal feeding operations (CAFOs) [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 273-281.
- [ 28 ] CZAPLICKA M, BRATEK A, JAWOREK K, et al. Photo-oxidation of p-arsanilic acid in acidic solutions: Kinetics and the

- identification of by-products and reaction pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 364-371.
- [29] CZAPLICKA M, JAWOREK K, BAŁK M. Study of photodegradation and photooxidation of p-arsanilic acid in water solutions at pH = 7: Kinetics and by-products [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(21): 16927-16935.
- [30] CHEN L, LI H, QIAN J. Degradation of roxarsone in UV-based advanced oxidation processes: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020: 124558.
- [31] XU T, KAMAT P V, JOSHI S, et al. Hydroxyl radical mediated degradation of phenylarsonic acid [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(32): 7819-7824.
- [32] ZHENG S, CAI Y, O'SHEA K E. TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of phenylarsonic acid [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 210(1): 61-68.
- [33] DENG Y, TANG L, ZENG G, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of polyaniline modified mesoporous single crystal TiO<sub>2</sub> microsphere [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 882-893.
- [34] XIAO R, GAO L, WEI Z., et al Mechanistic insight into degradation of endocrine disrupting chemical by hydroxyl radical: An experimental and theoretical approach [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 1446-1452.
- [35] LU D, JI F, WANG W, et al. Adsorption and photocatalytic decomposition of roxarsone by TiO<sub>2</sub> and its mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(13): 8025-8035.
- [36] MIRANDA C, SANTANDER P, MATSCHULLAT J, et al. Degradation of organoarsenicals by heterogeneous photocatalysis using ZnO, TiO<sub>2</sub> and UVA [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2016, 19(2): 276-283.
- [37] MENG J, XU F, YUAN S, et al. Photocatalytic oxidation of roxarsone using riboflavin-derivative as a photosensitizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 130-136.
- [38] QIN J, LI H, LIN C. Fenton process-affected transformation of roxarsone in paddy rice soils: Effects on plant growth and arsenic accumulation in rice grain [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 130: 4-10.
- [39] XIE X, HU Y, CHENG H. Rapid degradation of p-arsanilic acid with simultaneous arsenic removal from aqueous solution using Fenton process [J]. *Water Research*, 2016, 89: 59-67.
- [40] LIU Y, HU P, ZHENG J, et al. Utilization of spent aluminum for p-arsanilic acid degradation and arsenic immobilization mediated by Fe(II) under aerobic condition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 45-54.
- [41] CHEN S, DENG J, YE C, et al. Simultaneous removal of Para-arsanilic acid and the released inorganic arsenic species by CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> activated peroxymonosulfate process [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 742: 140587.
- [42] CHEN C, LIU L, LI Y, et al. Efficient degradation of roxarsone and simultaneous in-situ adsorption of secondary inorganic arsenic by a combination of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and peroxymonosulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124559.
- [43] ZHAO Z, PAN S, YE Y, et al. FeS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediated water decontamination from p-arsanilic acid via coupling oxidation, adsorption and coagulation: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122667.
- [44] LI B, WEI D, LI Z., et al Mechanistic insights into the enhanced removal of roxarsone and its metabolites by a sludge-based, biochar supported zerovalent iron nanocomposite: Adsorption and redox transformation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122091.
- [45] YANG T, WANG L, LIU Y., et al Removal of organoarsenic with ferrate and ferrate resultant nanoparticles: Oxidation and adsorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13325-13335.
- [46] YANG T, LIU Y, WANG L, et al. Highly effective oxidation of roxarsone by ferrate and simultaneous arsenic removal with *in situ* formed ferric nanoparticles [J]. *Water Research*, 2018, 147: 321-330.
- [47] XIE X, CHENG H. A simple treatment method for phenylarsenic compounds: Oxidation by ferrate (VI) and simultaneous removal of the arsenate released with *in situ* formed Fe(III) oxide-hydroxide [J]. *Environment International*, 2019, 127: 730-741.
- [48] XIE X, ZHAO W, HU Y, et al. Permanganate oxidation and ferric ion precipitation (KMnO<sub>4</sub>-Fe(III)) process for treating phenylarsenic compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 600-610.
- [49] YANG K, XING B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(10): 5989-6008.
- [50] CAO Q, HUANG F, ZHUANG Z, et al. A study of the potential application of nano-Mg(OH)<sub>2</sub> in adsorbing low concentrations of uranyl tricarbonate from water [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(7): 2423-2430.
- [51] HU J, TONG Z, HU Z., 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.
- [52] 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.
- [53] JUNG B K, JUN J W, HASAN Z, et al. Adsorptive removal of p-arsanilic acid from water using mesoporous zeolitic imidazolate framework-8 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 9-15.
- [54] ZHU X, QIAN F, LIU Y, et al. Environmental performances of hydrochar-derived magnetic carbon composite affected by its carbonaceous precursor [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(75): 60713-60722.

- [55] SARKER M, SONG J Y, JHUNG S H. Adsorption of organic arsenic acids from water over functionalized metal-organic frameworks [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 335: 162-169.
- [56] LIU K, HUANG Z, DAI J, et al. Fabrication of amino-modified electrospun nanofibrous cellulose membrane and adsorption for typical organoarsenic contaminants: Behavior and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122775.
- [57] LV Y, ZHANG R, ZENG S, et al. Removal of p-arsanilic acid by an amino-functionalized indium-based metal-organic framework: Adsorption behavior and synergetic mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339: 359-368.
- [58] CHEN W, HUANG C. Surface adsorption of organoarsenic roxarsone and arsenilic acid on iron and aluminum oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 227-228: 378-385.
- [59] MITCHELL W, GOLDBERG S, AL-ABADLEH H A. In situ ATR-FTIR and surface complexation modeling studies on the adsorption of dimethylarsinic acid and p-arsanilic acid on iron-(oxyhydr)oxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 358(2): 534-540.
- [60] CAO S, ZHANG X, HUANG X, et al. Insights into the facet-dependent adsorption of phenylarsonic acid on hematite nanocrystals [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(11): 3280-3291.
- [61] HU Q, LIU Y, GU X, et al. Adsorption behavior and mechanism of different arsenic species on mesoporous  $MnFe_2O_4$  magnetic nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 328-336.
- [62] LIU J, LI B, WANG G, et al. Facile synthesis of flower-like  $CoFe_2O_4$  particles for efficient sorption of aromatic organoarsenicals from aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 568: 63-75.
- [63] ZHAO Z, WU P, FANG Z, et al. Selective sequestration of p-arsanilic acid from water by using nano-hydrated zirconium oxide encapsulated inside hyper-cross-linked anion exchanger [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123624.
- [64] JUN J, TONG M, JUNG B K, et al. Effect of Central Metal Ions of Analogous Metal-Organic Frameworks on Adsorption of Organoarsenic Compounds from Water: Plausible Mechanism of Adsorption and Water Purification [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(1): 347-354.
- [65] PANG D, WANG C, WANG P, et al. Superior removal of inorganic and organic arsenic pollutants from water with MIL-88A(Fe) decorated on cotton fibers [J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126829.
- [66] LI B, ZHU X, HU K, et al. Defect creation in metal-organic frameworks for rapid and controllable decontamination of roxarsone from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 57-64.
- [67] ARTS D, ABDUS SABUR M, AL-ABADLEH H A. Surface interactions of aromatic organoarsenical compounds with hematite nanoparticles using ATR-FTIR: Kinetic studies [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(10): 2195-2204.
- [68] WANG C, ZHANG X, WANG J, et al. A new one-dimensional coordination polymer synthesized from zinc and guanazole: Superior capture of organic arsenics [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(6): e5637.
- [69] LIU B, LIU Z, WU H, 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: 140508.
- [70] TIAN C, ZHAO J, ZHANG J, et al. Enhanced removal of roxarsone by  $Fe_3O_4@3D$  graphene nanocomposites: Synergistic adsorption and mechanism [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(11): 2134-2143.
- [71] TIAN C, ZHAO J, OU X, et al. Enhanced adsorption of p-arsanilic acid from water by amine-modified UiO-67 as examined using extended X-ray absorption fine structure, X-ray photoelectron spectroscopy, and density functional theory calculations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3466-3475.
- [72] XU Y, LV J, SONG Y, et al. Efficient removal of low-concentration organoarsenic by Zr-based metal-organic frameworks: Cooperation of defects and hydrogen bonds [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(12): 3590-3600.
- [73] FISHER E, DAWSON A M, POLSHYNA G, et al. Transformation of inorganic and organic arsenic by alkaliphilic oremlandisip. Nov. Strain OhILAs [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1125(1): 230-241.
- [74] HAN J, ZHANG F, CHENG L, et al. Rapid release of arsenite from roxarsone bioreduction by exoelectrogenic bacteria [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(8): 350-355.
- [75] STOLZ J F, PERERA E, KILONZO B, et al. Biotransformation of 3-nitro-4-hydroxybenzene arsonic acid (roxarsone) and release of inorganic arsenic by *Clostridium* species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 818-823.
- [76] GUZMÁN-FIERRO V G, MORAGA R, LEÓN C G, et al. Isolation and characterization of an aerobic bacterial consortium able to degrade roxarsone [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(4): 1353-1362.
- [77] FU Q L, LIU C, ACHAL V, et al. Aromatic arsenical additives (AAAs) in the soil environment: Detection, environmental behaviors, toxicities, and remediation [J]. *Advances in Agronomy*, 2016, 140: 1-41.