

Fe(II)介导针铁矿活化氧气催化As(III)氧化过程与作用机制

洪泽彬^{1,2,3,4†}, 方利平^{2,3†}, 钟松雄^{1,2,3,4}, 刘凯^{1,2,3,4}, 李芳柏^{2,3*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;
2. 广东省生态环境技术研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650;
3. 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心, 广州 510650;
4. 中国科学院大学, 北京 100049

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: cefbli@soil.gd.cn

2019-11-06 收稿, 2019-12-02 修回, 2020-02-01 接受, 2020-02-09 网络版发表

国家自然科学基金(21876161)、国家重点研发计划(2016YFD0800404)、国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(41420104007)和广东省珠江人才计划创新科研团队项目(2017BT01Z176)资助

摘要 水稻土砷形态转化是影响水稻砷累积的关键因素, 其中铁矿物在砷的环境化学行为中扮演着重要的角色. 本文以针铁矿为对象, 模拟稻田土壤根际圈反应体系, 考察Fe(II)介导针铁矿固定和氧化As(III)的过程及其作用机制. 结果表明, 针铁矿在有氧条件下对Fe(II)催化氧化As(III)具有显著的促进作用; As(V)含量随着针铁矿投加量和Fe(II)初始浓度的增加而提高, 生成的As(V)主要位于固相上. 一方面, 吸附态Fe(II)可能直接活化氧气产生活性氧物种进而促进As(III)氧化; 另一方面, 针铁矿上的氧空位可能通过促进Fe(II)活化氧气产生的H₂O₂的分解以及Fe(II)循环进一步促进As(III)氧化. 进一步研究发现, ·O₂⁻和H₂O₂是As(III)氧化的主要活性物种. 本研究的发现对于土壤砷形态调控及污染防控具有重要的理论指导意义.

关键词 针铁矿, 氧空位, Fe(II), 砷氧化, 自由基

农田土壤砷污染是我国面临的重要环境问题之一, 主要来源于含砷矿物的风化以及一系列人为活动^[1,2]. 在农田土壤环境中, 无机砷主要有三价砷[As(III)]与五价砷[As(V)], 其中As(III)移动性和毒性更大^[3,4]. 有研究报告, 淹水条件下砷在农田土壤尤其是水稻根际主要以As(III)的形态存在, 是导致水稻等农作物砷吸收累积的关键原因^[5,6]. 因此, 砷在土壤及孔隙水中的赋存形态直接影响了其生物有效性与环境风险.

近年来, 相关研究证实, 水稻根系的泌氧能力能够使水稻根部表面形成铁膜, 从而影响砷的存在形态与

行为过程^[7-9]. 目前关于砷在农田土壤(铁矿物)界面的氧化还原过程, 尤其化学反应过程及其作用机制尚不明确. 一方面, 针铁矿作为农田土壤及地表主要的矿物, 在环境工程领域常作为类Fenton反应催化剂而被广泛应用, 可直接与双氧水(H₂O₂)反应产生自由基, 降解去除有机污染物等^[10-14]. 另一方面, 研究发现, 铁矿物在还原态或吸附Fe(II)后, 可直接活化氧气产生活性氧物种, 实现对有机物的氧化去除^[15,16]. 因此, 我们猜想在农田土壤环境中植物根系圈是一个天然的类Fenton反应体系, 可能对砷的赋存形态具有重要影响. 尤其

引用格式: 洪泽彬, 方利平, 钟松雄, 等. Fe(II)介导针铁矿活化氧气催化As(III)氧化过程与作用机制. 科学通报, 2020, 65: 997-1008

Hong Z B, Fang L P, Zhong S X, et al. Fe(II)-mediated activation of oxygen by goethite for the As(III) oxidation and the mechanisms (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 997-1008, doi: 10.1360/TB-2019-0718

土壤在干湿交替过程中还原释放的二价铁,与铁矿物表面直接络合后,吸附态或游离态的砷可能存在氧化还原反应^[17]。前期研究主要报道Fe(II)均相类Fenton反应介导As(III)氧化,且重点关注该过程中伴随的铁矿物成矿过程^[18-20],而关于Fe(II)非均相体系对砷形态的影响研究较少。

针对以上存在的科学问题,本研究模拟根表铁膜与根际界面微环境体系,研究Fe(II)介导铁矿物氧化As(III)的过程及可能的作用机制。因此,选取稻田土壤中典型的铁矿物针铁矿作为模板矿物,通过各类固相表征手段对反应前后材料基本性质进行表征;通过考察As(III)吸附和氧化动力学,研究Fe(II)介导针铁矿活化氧气并固定和氧化As(III)过程,结合淬灭实验以及固相表征手段,揭示Fe(II)介导针铁矿活化氧气氧化As(III)过程的关键作用机制。

1 材料与方 法

(i) 材料. 针铁矿的制备采用水热法^[21]: 将30 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 mol/L) 与54 mL KOH (5 mol/L) 混合均匀,用超纯水稀释至600 mL,并在70°C老化60 h,沉淀由红棕色变为土黄色,即沉淀转化为针铁矿。合成的铁矿物先用超纯水洗涤两次,再用透析袋将悬浊液pH透析至为中性并保存备用。Fe(II)和As(III)溶液通过以下步骤制得: 首先,将4 mol/L HCl 和超纯水经高纯 N_2 曝气2 h后转移至厌氧手套箱平衡24 h。然后,在手套箱里称取一定质量的Fe(0)粉与4 mol/L HCl 混合,加热搅拌直至溶解。最后,Fe(II)母液用超纯水稀释至200 mg/L。同样,在手套箱里称取一定质量的 NaAsO_2 粉末,用超纯水溶解称取的 NaAsO_2 粉末以获得1 g/L的As(III)母液。

(ii) 表征方法. 取适量悬浊液离心去上清液后冷冻干燥24 h,过200目筛,用Bruker AXSD8-Focus X射线衍射仪(XRD, $\lambda=0.15418$ nm)对合成材料物相结构进行分析(扫描角度为 $10^\circ\sim 90^\circ$,速度为 $10^\circ/\text{min}$)。利用SU 8010扫描电子显微镜(SEM)进行表征(扫描电压为10 kV)。材料比表面积用麦克ASAP2460比表面积及孔径分析仪进行测定(N_2 吸附温度为77 K,脱附温度和时间分别为423.15 K, 10 h)。针铁矿表面元素形态用Thermo ESCALAB250 XI X射线光电子能谱(XPS)进行分析,用不定碳对应的C 1s(284.5 eV)峰作为能量基准,补偿充电引起的能量偏移。为防止样品氧化,样品于手套箱中晾干后密封,打开后立刻上机测试。体系中生成的自由基用Bruker A300电子自旋共振(ESR)进行

测定,5,5-二甲基-1-吡咯啉(DMPO)作为自由基捕获剂。该测试过程避光进行,并用氧气作为保护气,反应5 min后进行测定。

(iii) 针铁矿对Fe(II)介导As(III)氧化过程影响实验. 考察有氧条件下,针铁矿对Fe(II)类芬顿反应介导As(III)氧化的影响。设置4组50 mL的玻璃样品管,每个样品管分别加入4个浓度的针铁矿,使最终反应体系针铁矿浓度分别为0, 0.5, 1和1.5 g/L,并用5 mmol/L MOPs控制反应体系pH为7.4。随后,加入预先保存于手套箱的Fe(II)和As(III)混合液,使得最终加入反应体系的Fe(II)和As(III)的初始浓度为10 mg/L,室温下于摇床上振荡,反应过程中体系pH变化不超过0.2。将Fe(II)母液转移到手套箱外,迅速加入亚铁显色剂,确定反应初始溶液中Fe(II)氧化比例 $<1\%$ 。在一定的时间间隔,每次吸取1 mL的悬浊液过 $0.22\ \mu\text{m}$ 水膜用于溶液中As形态的测定;并吸取1 mL悬浊液,与1 mL 6 mol/L HCl 混合超声后过滤,用于总As形态测定。砷浓度分析采用液相氢化物发生原子荧光光谱法(LC-HG-AFS,北京吉天AFS-820),流动相为磷酸氢二钾和磷酸二氢钾缓冲溶液,还原剂为硼氢化钾。同时,分析不同时间间隔溶液中Fe(II)含量和吸附态Fe(II)浓度变化,并采用紫外分光光度计邻菲罗啉显色法测定。为了考察有氧条件下Fe(II) (10 mg/L)加入反应体系后,在针铁矿上的吸附效率和在均相体系中的氧化效率,本研究另外设置厌氧和有氧两部分实验,分别测试厌氧条件下Fe(II)在针铁矿(0.5, 1, 1.5 g/L)上的吸附动力学和有氧条件下Fe(II)在均相体系中的氧化动力学,并对其进行动力学拟合。该部分厌氧实验在手套箱内操作($\text{O}_2 \leq 0.1$ mg/L)。考虑到As(III)对Fe(II)吸附和氧化的影响,该部分实验中同时加入As(III),投加方式为Fe(II)和As(III)于手套箱内混合后加入反应体系。分别分析不同时间点厌氧条件下溶液中的Fe(II)浓度和有氧条件下悬浊液的总Fe(II)浓度。所有实验都在常温避光下进行,设置两组平行。

(iv) Fe(II)对针铁矿固定和氧化As(III)影响实验. 考察有氧条件下,Fe(II)类芬顿反应对针铁矿固定氧化As(III)的影响。设置4组50 mL的玻璃样品管,在样品管内加入1 g/L的针铁矿,用5 mmol/L MOPs控制反应体系pH为7.4;随后,4组样品管中分别加入不同浓度As(III)和Fe(II)混合液,使得反应体系初始As(III)浓度为10 mg/L,Fe(II)浓度分别为0, 5, 10和15 mg/L。为了考察有氧条件下不同初始Fe(II)浓度在针铁矿(1 g/L)上的吸附效率和在均相体系中的氧化效率,本研究分别设

置厌氧和厌氧两部分实验, 并分析厌氧条件下Fe(II)在针铁矿上的吸附动力学和厌氧条件下Fe(II)在均相体系中的氧化动力学. 固液相Fe(II)及As形态测试方法同(iii).

(v) 淬灭实验. 考察不同活性氧物种(ROS)以及Fe(IV)对Fe(II)介导针铁矿活化氧气过程中As(III)氧化的影响. 选取0.1 mol/L异丙醇^[22,23]、0.1 mol/L对苯醌^[24]、0.4 mol/L二甲亚砷^[25]和17500 U/mL过氧化氢酶^[26], 分别作为针铁矿(1.5 g/L)介导的Fe(II)(10 mg/L)非均相As(III)(10 mg/L)氧化体系中·OH, ·O₂⁻, Fe(IV)和H₂O₂的淬灭剂, 探究有氧条件下针铁矿介导的Fe(II)氧化As(III)反应体系中, 活性物种对As(III)氧化的影响. As形态测试方法同(iii). 未淬灭前反应产生的H₂O₂用草酸钛钾分光光度法^[27]测定, 即吸取5 mL悬浊液过0.22 μm水膜, 然后吸取4.4 mL滤液与0.6 mL显色剂混合反应15 min, 用紫外分光光度计分析测定(λ=400 nm). 其中, 显色剂的配置方法为0.2 mol/L草酸钛钾与3 mol/L H₂SO₄溶液按体积比1:5混合.

2 结果与讨论

2.1 针铁矿材料表征

材料的衍射图1(a)显示在21.2°, 33.2°, 36.6°的出现特征峰, 分别对应针铁矿的(101), (301), (111)晶面^[28], 与针铁矿标准卡片PDF 29-0713完全一致, 从而说明成功合成了斜方晶系针铁矿, 不含其他晶体杂质. SEM形貌表征证明合成的针铁矿大部分呈棒状, 长度在1.5 μm左右, 高和宽约为几十纳米, 大小比较均一, 与报道的针铁矿形貌相一致^[29](图1(b)). 进一步的BET表征发现, 针铁矿的比表面积为101.2 m²/g^[30]. 通过氧高分辨XPS表征与分峰分析发现, 结合能531.3 eV处为O-H, 529.8 eV处为Fe-O, 532.5 eV处为氧空位, 确定了氧空位的存在^[31].

2.2 针铁矿对Fe(II)介导的As(III)吸附与氧化的影响

如图2(a)所示, 在仅含Fe(II)的有氧体系中, 溶液中

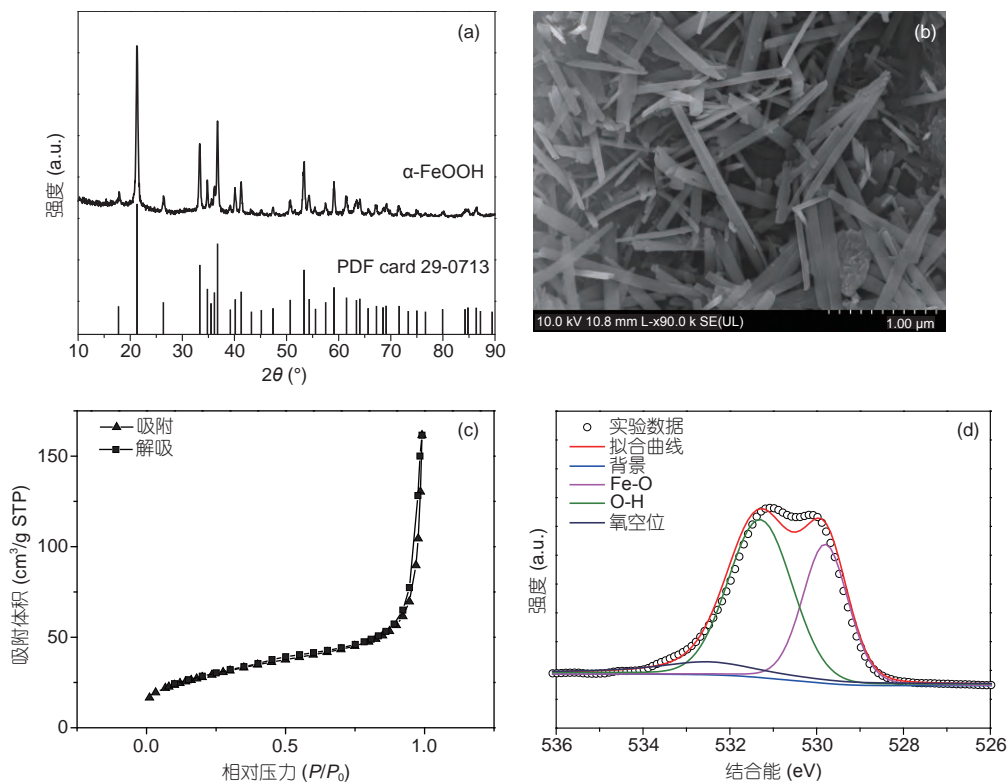


图1 合成针铁矿的材料表征. (a) 合成针铁矿和针铁矿 PDF卡片XRD谱图; (b) 合成针铁矿的SEM图像; (c) 合成针铁矿的N₂吸脱附曲线; (d) 合成针铁矿的XPS O 1s谱图

Figure 1 Material characterization of goethite. (a) XRD spectra of synthetic goethite and goethite PDF card; (b) SEM image of synthetic goethite; (c) N₂ adsorption-desorption curve of synthetic goethite; (d) XPS spectra of oxygen in synthetic goethite

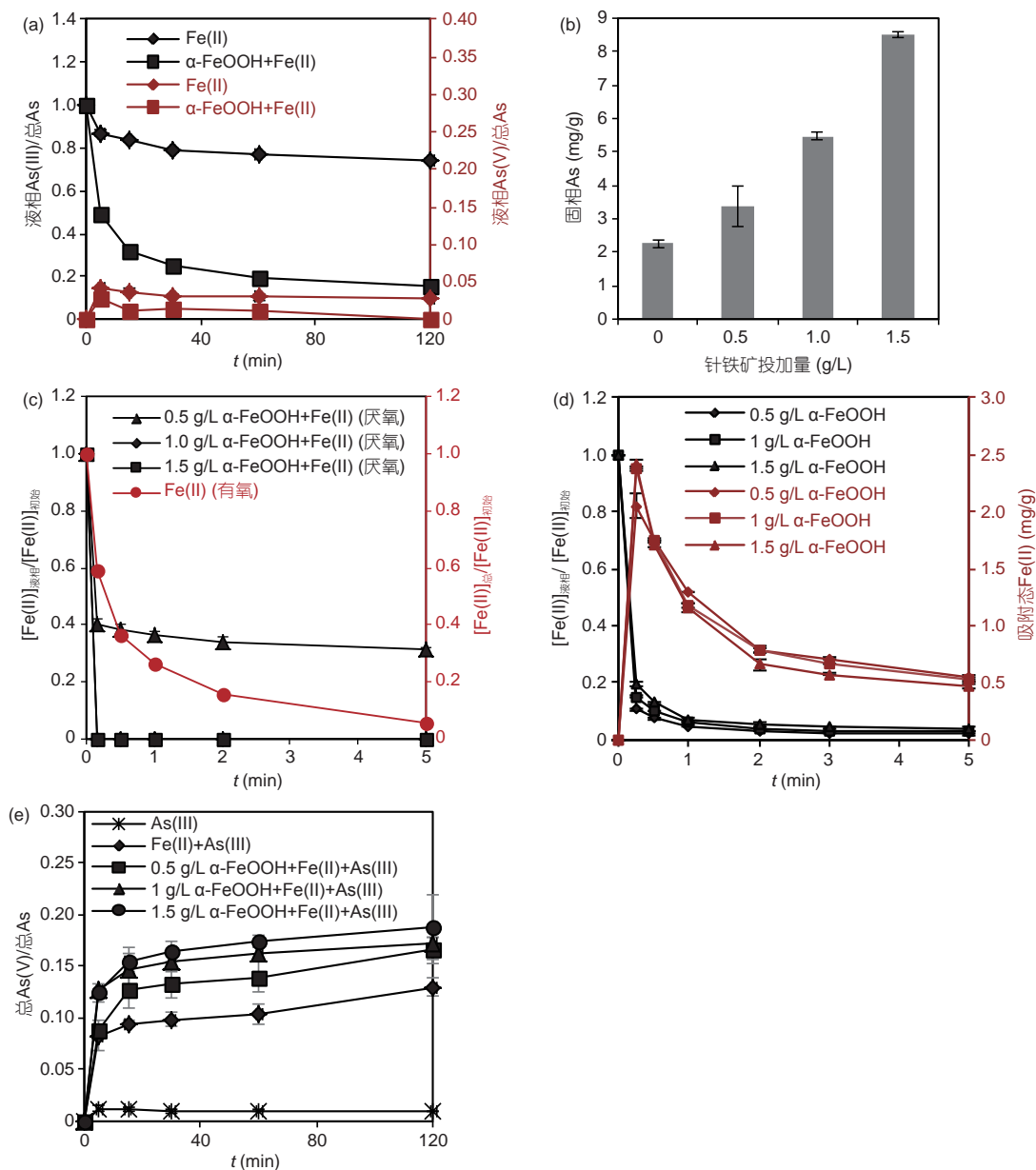


图2 (网络版彩色) 针铁矿对Fe(II)介导的As(III)吸附和氧化动力学影响. (a) As(III)在有氧条件的氧化与As(V)生成动力学(针铁矿投加量: 1.5 g/L; Fe(II)初始浓度: 10 mg/L); (b) 不同针铁矿投加量对As在有氧条件下固定的影响(Fe(II)初始浓度: 10 mg/L; 2 h); (c) 厌氧条件下不同浓度针铁矿的Fe(II)吸附动力学和有氧条件下Fe(II)氧化动力学(Fe(II)初始浓度: 10 mg/L); (d) 不同针铁矿投加量的有氧体系中, 液相Fe(II)和吸附态Fe(II)动力学(Fe(II)初始浓度: 10 mg/L); (e) 有氧条件下As(V)的生成动力学和不同针铁矿投加量对As(V)生成动力学的影响

Figure 2 (Color online) Effect of goethite on As(III) adsorption and oxidation mediated by Fe(II) oxidation. (a) Kinetics of As(III)/As(V) in aqueous phase in reactions of 10 mg/L Fe(II) with As(III) in presence and absence of 1.5 g/L goethite under oxic condition; (b) concentrations of solid phase As with adding different concentrations of goethite and 10 mg/L Fe(II) under oxic condition after reacting 2 h; (c) kinetics of dissolved Fe(II) in different concentrations of goethite systems under anoxic condition and total Fe(II) in the reaction without adding goethite under oxic condition; (d) kinetics of aqueous Fe(II) and adsorbed Fe(II) in different concentrations of goethite system under oxic condition; (e) generating kinetics of As(V) in As(III) system and in As(III) system with adding different concentrations of goethite and 10 mg/L Fe(II) under oxic condition

As(III)含量在5 min内迅速下降约15%, 并在120 min内持续缓慢降低剩约80%, 这可能是溶液中Fe(II)被氧化, 并水解形成水合铁氧化物次级矿物吸附溶液中As(III)

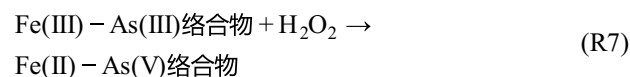
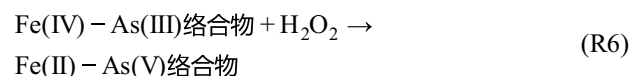
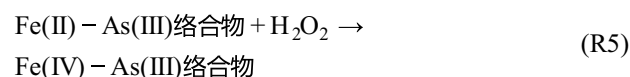
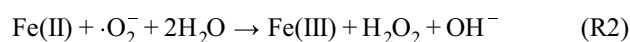
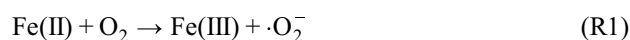
所致^[32,33]. 当针铁矿(1.5 g/L)存在的情况下, 溶液中As(III)的去除速率明显加快: 在5 min内迅速下降约55%, 并逐渐下降至20%左右(120 min); 这可能与针铁矿加

入显著增加As(III)吸附位点有关^[34,35]。与此同时,在上述两个体系的反应过程中,溶液中均检测到了不同含量的As(V)。Fe(II)的体系中共有0.4 mg/L的As(V)(占总砷约4%)存在于溶液中。当有针铁矿存在时,反应约5 min时,溶液可以检测到少量As(V),但在120 min内完全消失,这可能是被针铁矿完全吸附所致(图2(a))。如图2(b)所示,在仅含Fe(II)的反应体系中,总砷吸附量为2 mg/g左右,当该体系中有针铁矿存在(0.5~1.5 g/L)的情况下,总砷吸附率明显升高(3.5~8.5 mg/g),进一步证明了上述推测。上述结果表明,两个体系中的As(III)均发生了均相与非均相的氧化反应以及伴随的吸附过程^[17,36]。

为了进一步明确As(III)的氧化过程主要是发生在均相溶液还是基于针铁矿的界面过程,尝试比较了Fe(II)在有氧条件的均相氧化动力学与厌氧吸附动力学过程。如图2(c)所示,在仅有Fe(II)(10 mg/L)的有氧体系中,约40%的Fe(II)在10 s发生了氧化,并随着反应时间逐渐下降至初始浓度的5%左右(5 min),一级氧化动力学常数(k_1)约为 0.52 min^{-1} 。而在排除氧气影响(即厌氧条件)情况下,发现60%~100%的Fe(II)(10 mg/L)迅速(<10 s)吸附于针铁矿表面,并达到吸附平衡,吸附动力学零级常数(k_0)为3.5~6.0,远快于Fe(II)的均相氧化。因此,在有氧条件下,可以推测当As(III)和Fe(II)同时加入针铁矿体系时,51.5%~92.3%(即0.5 g/L条件: $e^{-(0.52/6)} - (1-3.5/6) \approx 51.5\%$; 1.5 g/L条件: 92.3%)的Fe(II)在10 s内首先迅速吸附于针铁矿表面。上述结果表明,As(III)的氧化主要通过针铁矿表面发生,并随着其投加量增加,Fe(II)介导的As(III)均相氧化贡献大大降低。此外,图2(d)表明,针铁矿存在的反应体系中Fe(II)含量约1 mg/L(5 min),高于单纯Fe(II)反应体系中的Fe(II)含量(0.5 mg/L)(图2(c))。这一现象可能主要是Fe(II)活化氧气过程中产生 H_2O_2 ^[18],并进一步与针铁矿材料表面氧空位反应产生Fe(II)所致^[31]。

在上述基础上,我们进一步研究了体系中总As(V)的生成。从图2(e)可以看到,单纯As(III)在溶液中极少发生氧化(~1%左右, 120 min)。当加入Fe(II)后,总As(V)的生成速率和总含量明显升高,在5 min内约8%的总As(III)发生了氧化,最终缓慢上升至初始砷浓度的12%左右(1.2 mg/L, 120 min)。该结果表明,在pH 7.4的条件下,Fe(II)的加入可有效促进As(III)氧化(式(1)~(7))^[18]。加入针铁矿后,As(V)生成速率明显提高,其中,As(V)含量在5 min内上升至占总砷的9%~13%;鉴于大

部分Fe(II)迅速吸附于针铁矿表面,表明针铁矿吸附态Fe(II)可能直接活化氧气来促进As(III)的氧化^[15,16]。在上述体系反应终点(120 min),As(V)含量随着针铁矿投加量的增加而提高:随着投加量从0.5 g/L上升至1.5 g/L,As(V)含量从15.5%上升至18%,可能是由于针铁矿投加量增加导致氧空位数量增加,从而加速了反应过程中的电子传递所致^[31]。在针铁矿存在的体系中,反应生成的As(V)主要位于固相上(图2(a)),表明As(V)主要来源于液相As(III)的氧化再吸附或液相As(III)的吸附再氧化两个过程^[37,38]。



综上,针铁矿的加入明显提高了砷的去除率;针铁矿介导Fe(II)非均相体系活化氧气促进了As(III)氧化,且随着针铁矿投加量的增加As(V)含量明显升高;As(III)氧化可能与针铁矿表面吸附态Fe(II)以及材料氧空位有关,生成As(V)主要位于固相上。

2.3 Fe(II)对针铁矿固定氧化As(III)影响

在仅有针铁矿(1 g/L)的有氧体系中(图3(a)),反应30 min内溶液中As(III)含量下降约55%,表明液相中As(III)吸附到针铁矿上;当上述体系中Fe(II)(15 mg/L)参与反应时,溶液中As(III)的去除速率略有升高,溶液中的As(III)含量下降约58%(30 min),表明当Fe(II)加入反应时Fe(II)氧化产生的水合铁氧化物可能加速溶液中As(III)的去除。在仅有针铁矿的有氧体系中,溶液中的As(V)含量在反应15 min内被针铁矿完全吸附;当该体系加入Fe(II)的情况下,液相As(V)含量迅速(5 min)上升约3%并达到平衡,表明Fe(II)加入针铁矿体系后产生的As(V)在铁矿物上达到吸附饱和或与溶液其他共存离子在铁矿物表面达到竞争吸附平衡^[39]。

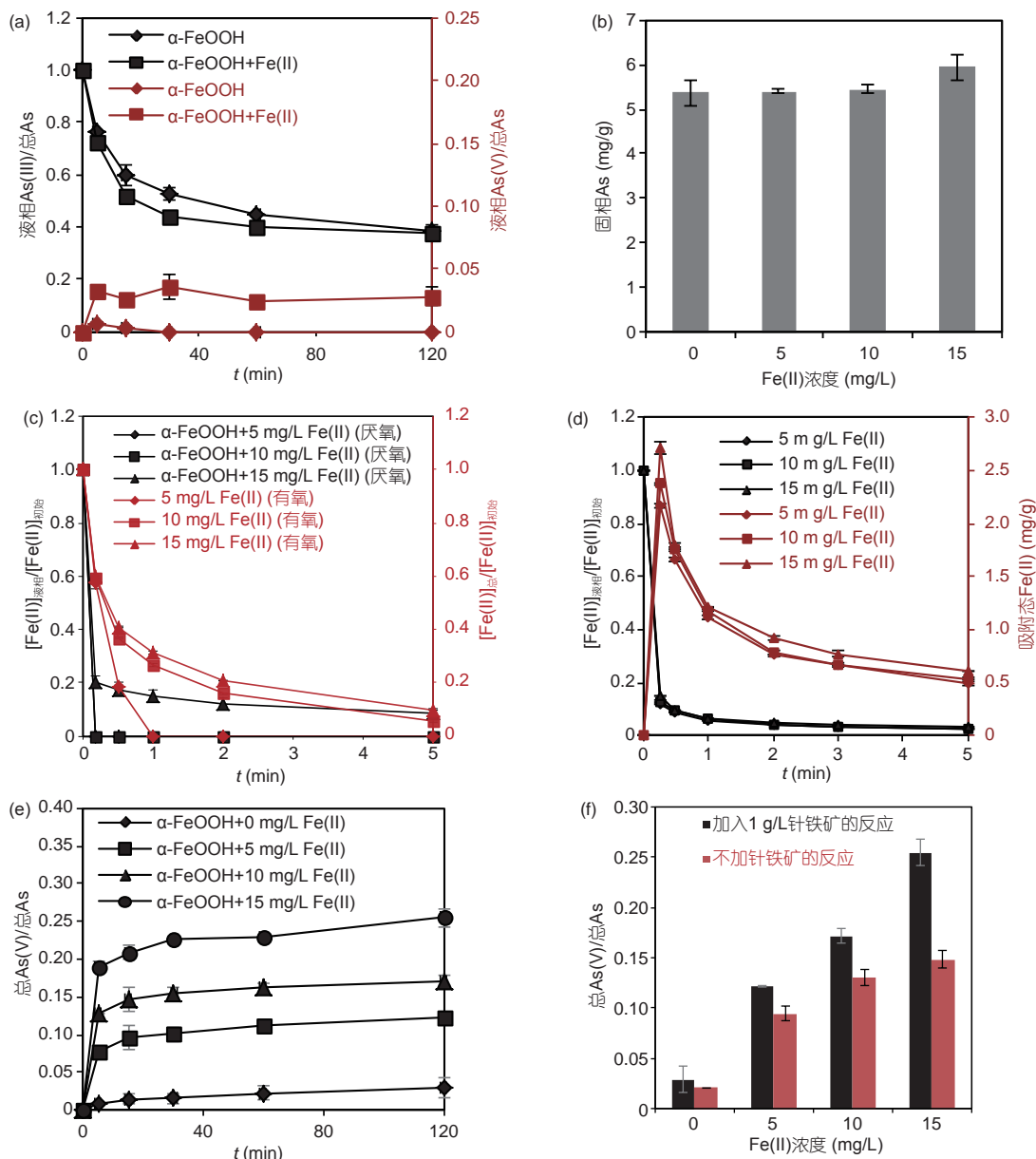


图3 (网络版彩色)Fe(II)对针铁矿固定和氧化As(III)的影响. (a) 有氧条件下溶液中As(III)反应与As(V)生成动力学(Fe(II)初始浓度: 15 mg/L); (b) 有氧条件下, 不同Fe(II)初始浓度对针铁矿固定As的影响; (c) 厌氧条件下Fe(II)的吸附动力学和有氧条件下Fe(II)的氧化动力学; (d) 有氧条件下溶液和固相Fe(II)变化动力学; (e) 有氧条件下Fe(II)初始浓度对As(V)生成动力学的影响; (f) 有氧条件下不同Fe(II)初始浓度对总As(V)生成的影响(反应时间: 2 h). 针铁矿投加量均为1 g/L

Figure 3 (Color online) Effect of Fe(II) on As(III) adsorption and oxidation on goethite. (a) Kinetics of dissolved As(III)/As(V) in the reactions of 1 g/L goethite with As(III) with and without adding 15 mg/L Fe(II) under oxic condition; (b) concentrations of solid phase As with adding 1 g/L goethite and different concentrations of initial Fe(II) under oxic condition after reacting 2 h; (c) kinetics of dissolved Fe(II) in 1 g/L goethite system under anoxic condition and total Fe(II) after adding different initial concentrations of Fe(II) under oxic condition; (d) kinetics of aqueous Fe(II) and adsorbed Fe(II) in different initial concentrations of Fe(II) system under oxic condition; (e) generating kinetics of As(V) in reactions with adding 1 g/L goethite and different initial concentrations of Fe(II); (f) concentrations of total As(V) with adding different initial concentrations of Fe(II) in presence and absence of 1 g/L goethite under oxic condition after reacting 2 h

如图3(c)所示, 仅有Fe(II)的有氧体系中, 当Fe(II)初始浓度为5 mg/L, Fe(II)在1 min内被完全氧化; 当Fe(II)初始浓度分别上升到10和15 mg/L, Fe(II)氧化速率下

降, Fe(II)含量在5 min内分别下降至初始浓度的5%和10%左右. 对上述氧化反应1, 5和5 min进行一级动力学拟合, k 值分别为3.4, 0.5和0.4 min^{-1} . 在厌氧条件下针铁

矿(1 g/L)存在的反应体系中, 当Fe(II)初始浓度为5和10 mg/L时, 溶液中的Fe(II)在10 s内被完全吸附; 当Fe(II)初始浓度上升到15 mg/L时, 厌氧条件下溶液中的Fe(II)在10 s内被吸附80%左右, 并基本达到吸附平衡. 对上述反应10 s内进行零级动力学拟合, k 值分别为6.0, 6.0和4.8 min^{-1} , 明显高于上述有氧体系中Fe(II)的氧化速率. 因此在有氧条件下, 加入的Fe(II)可能大部分迅速吸附到针铁矿上, 并氧化重结晶成为针铁矿的一部分, 从而导致As吸附位点数量变化较小^[40,41], 这可能是As吸附量在Fe(II)初始浓度为5和10 mg/L时变化不明显的主要原因(~5.40 mg/g, 2 h)(图3(b)); 当Fe(II)吸附过饱和时, 溶液中可能有Fe(II)氧化生成水合铁氧化物并促进As的吸附, 这可能是Fe(II)初始浓度为15 mg/L时As吸附量明显上升的主要原因(~5.93 mg/g, 2 h)(图3(b)).

此外, 随着Fe(II)初始浓度从5 mg/L上升到10和15 mg/L, 反应5 min时添加针铁矿的有氧体系中Fe(II)含量(15%, 10%和9%)(图3(d))均高于未添加针铁矿的反应体系中Fe(II)的含量(0%, 5%和8%)(图3(c)), 说明针铁矿上的氧空位可能促进了Fe(II)的生成^[31].

如图3(e)所示, 在无Fe(II)的有氧条件中, 随着反应的进行, As(V)含量缓慢上升至初始砷浓度的2.5% (120 min). 由于针铁矿本身不会对As(III)产生氧化效应^[17], 因此该过程可能与氧气有关, 且针铁矿结构在该过程起到介导作用^[30,42]. Fe(II)加入上述体系后, 随着Fe(II)初始浓度从5 mg/L上升到15 mg/L, As(V)含量从7.5%上升至20%(5 min). 由于厌氧条件下Fe(II)吸附速率明显高于有氧条件下Fe(II)氧化速率, 且厌氧条件下随着Fe(II)初始浓度的升高(5~15 mg/L), Fe(II)吸附量从5 mg/g上升至12 mg/g(10 s)(图3(c)), 因此生成As(V)的含量可能与吸附态Fe(II)浓度有关. 如图3(f)示, As(V)含量在添加针铁矿的反应体系中明显高于未添加针铁矿的反应体系. 由于在针铁矿存在的体系中, 56.7%以上的Fe(II)(即 $e^{(-3.4/6)} - (1 - 6/6) \approx 56.7\%$)在加入反应体系的瞬间迅速(10 s)吸附于针铁矿表面, 因此吸附态Fe(II)可能通过直接活化氧气来促进As(III)的氧化.

综上, Fe(II)的加入略微促进针铁矿对As的吸附, 但是效果不明显; Fe(II)促进了针铁矿存在体系中As(III)的氧化, 且随着Fe(II)初始浓度的增加As(V)含量明显提高; As(III)氧化程度可能与针铁矿表面吸附态Fe(II)浓度有关.

对反应后的针铁矿进行XRD表征, 图4(a)衍射谱图

显示, 反应后没有明显的次级峰产生, 与标准卡片PDF 29-0713对比一致. 未加Fe(II)的反应体系中, 反应后材料特征峰强度变弱; 相反, 加入Fe(II)的反应体系中, 反应后特征峰强度又变强, 与反应材料针铁矿对比整体特征峰强度变弱. 说明As(III)/As(V)在吸附到针铁矿的过程中竞争脱附针铁矿表面的Fe(III)^[35]. 此外, 在加入Fe(II)反应体系中, 吸附于针铁矿表面的Fe(II)氧化参与针铁矿的重结晶. SEM图(图4(b))可以看到, 加入Fe(II)反应后, 针铁矿没有发生显著的形貌变化. 对反应后的针铁矿表面的As进行XPS表征, 在反应后的针铁矿表面检测到As 3d的峰分别位于44.8和43.8 eV, 对其进行分峰处理, As(III)和As(V)的分布情况如图4(c)和(d)所示. 未加Fe(II)的反应体系中吸附态As(III)和As(V)的比例大约为20:1, 加入Fe(II)的反应体系中吸附态As(III)和As(V)的比例大约为3:1, 与LC-HG-AFS检测结果相一致.

2.4 活性氧物种及Fe(IV)对As(III)氧化的影响

加入淬灭剂后, 反应体系氧化生成的As(V)较未加淬灭剂前均有所下降(图5(a)). 反应2 h时, 加入异丙醇、对苯醌、二甲亚砷和过氧化氢酶的反应产生的As(V)含量从原来的17.6%分别下降至14.5%, 3.3%, 16.3%和10.1%(图5(b)), 表明 H_2O_2 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是该过程中As(III)氧化的主要影响因素, $\cdot\text{OH}$ 和Fe(IV)对该过程As(III)氧化影响较小, 这与前期研究结果相似^[29]. 如图5(c)示, 反应加入针铁矿后有 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成, 而不加针铁矿的体系没有 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成. 从图5(d)可知两个反应体系都有 H_2O_2 生成, 反应开始时加入针铁矿的反应体系 H_2O_2 生成量略高于不加针铁矿的体系, 随后迅速下降, 这可能是 H_2O_2 氧化As(III)造成.

2.5 针铁矿催化Fe(II)活化氧气氧化As(III)作用机制

一方面, 反应过程中Fe(II)可能吸附到针铁矿上直接活化氧气^[15,16], 产生活性氧物种如 H_2O_2 来促进As(III)氧化; 另一方面, 近些年有研究发现铁矿物的类质同象置换会诱导矿物产生高活性氧空位, 并且促进 H_2O_2 分解为 $\cdot\text{O}_2^-/\cdot\text{OH}$ 以及Fe(II)的循环^[30]. Fe(II)活化氧气过程会产生 H_2O_2 ^[18], 且针铁矿天然存在着缺陷^[31], 因此针铁矿上的氧空位可能通过分解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{O}_2^-$, 以及促进Fe(II)生成而参与As(III)的氧化. 文献[17~19]报道, 在Fe(II)均相芬顿反应介导砷氧化过程中, H_2O_2

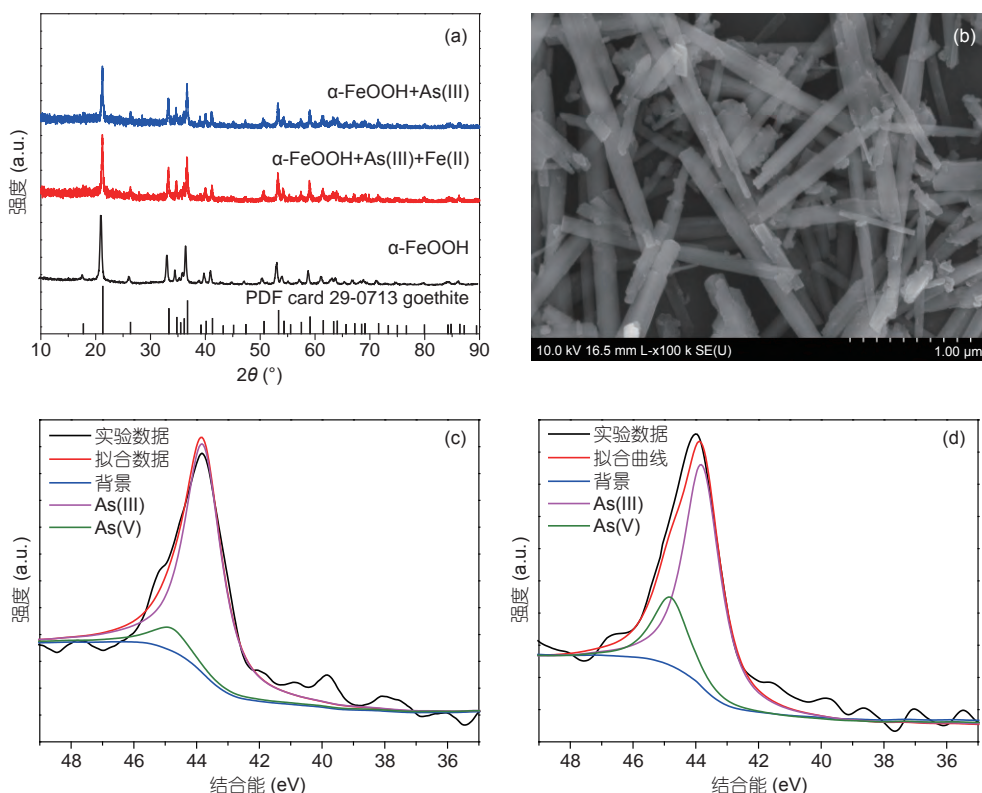
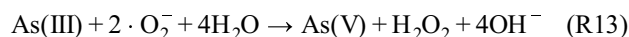
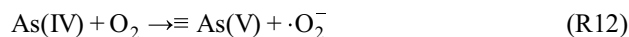
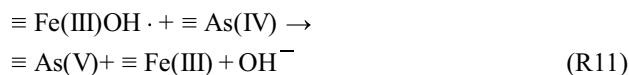
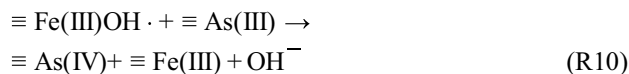
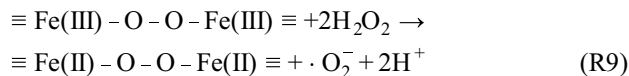
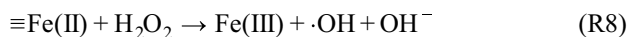


图4 针铁矿反应前后的固相表征. (a) XRD图; (b) Fe(II)加入反应后材料SEM图; (c) 添加Fe(II)反应As的XPS谱图; (d) 不加Fe(II)反应As的XPS谱图

Figure 4 Characterization of goethite samples before and after the reaction. (a) XRD diagrams of goethite; (b) SEM image of goethite in reaction after the addition of Fe(II); (c) XPS spectra of As on goethite in reaction with adding Fe(II); (d) XPS spectra of As on goethite in reaction without adding Fe(II)

以及Fe(IV)是砷氧化主要的氧化剂, 且该过程伴随一系列铁矿物的生成. 而2.4节已经证明, 在针铁矿介导Fe(II)活化氧气氧化As(III)过程中, H_2O_2 和 $\cdot O_2^-$ 是该过程中As(III)氧化的主要影响因素. 因此, 在均相体系和针铁矿介导的非均相体系中, Fe(II)活化氧气氧化As(III)作用机制存在着巨大的差异.

综上对针铁矿体系砷氧化进行准一级动力学拟合, 猜测加入反应时吸附于针铁矿表面的Fe(II)活化氧气产生的氧自由基和 H_2O_2 (式(1)~(4)^[18])是初始As(III)主要的氧化剂^[12]. 随即 H_2O_2 与氧空位反应生成 $\cdot O_2^-/\cdot OH$ 和Fe(II)(式(8), (9)^[31]), 产生的 $\cdot O_2^-$ 主要参与第二阶段的砷氧化. 而Fe(II)参与的铁循环主要介导第三阶段的砷氧化. Fe(II)加入反应前, As(III)首先被针铁矿表面以及氧气氧化(式(10)~(12)^[42]), 与氧气反应生成的少量 $\cdot O_2^-$ 随后与As(III)反应生成 H_2O_2 (式(13)). 最终与针铁矿氧空位反应, 进行添加Fe(II)的反应体系中的第二和第三阶段砷氧化过程(图6).



我们将0点到第一个时间点视作零级反应, 第1~3个时间点视作第二阶段反应, 第3~5个时间点视作第三阶段反应, 并进行分段拟合. 不加Fe(II)的反应体系中As(III)氧化作用较微弱, 第二阶段和第三阶段砷氧化过程区分不明显, 因此将第二阶段和第三阶段砷氧化合并为一个阶段, 对其进行准一级动力学拟合. 准一级线性方程用 $\ln(C/C_0) = -k_{obs} \cdot t$ 表示, 其中C为As(V)实时浓度, C_0 为As的初始浓度, k_{obs} 为准一级动力学表观速率常数, 单位为 min^{-1} , 拟合结果如图7所示.

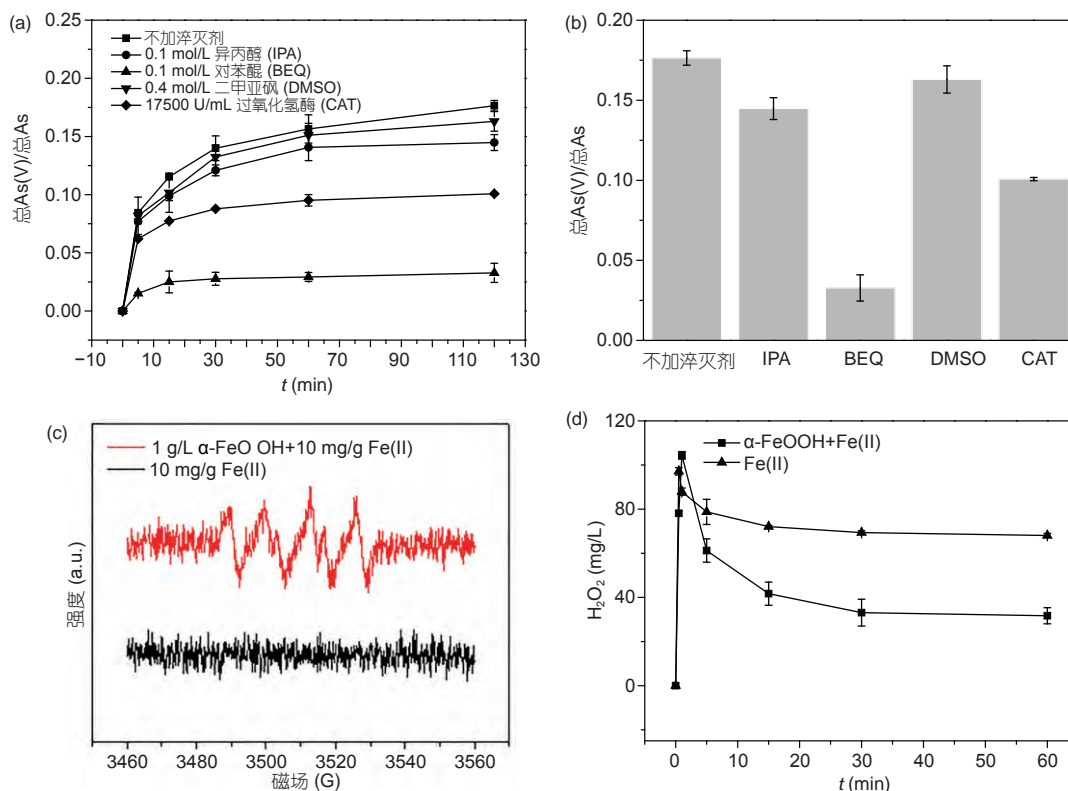


图 5 活性物种对As(III)氧化的影响。(a) 10 mg/L Fe(II)加入针铁矿(1.5 g/L)反应体系, 自由基淬灭后, As(III)氧化动力学; (b) 自由基淬灭2 h后As(V)浓度变化; (c) 超氧自由基的测定; (d) 反应过程中 H_2O_2 的生成

Figure 5 Effect of reactive species on As(III) oxidation. (a) Kinetics of As(III) oxidation after quenching radicals; (b) changes of As(V) concentration when quenching radical 2 h; (c) determination of superoxide radicals and (d) formation of H_2O_2 in the reaction of Fe(II)-mediated activation of oxygen by goethite for As(III) oxidation

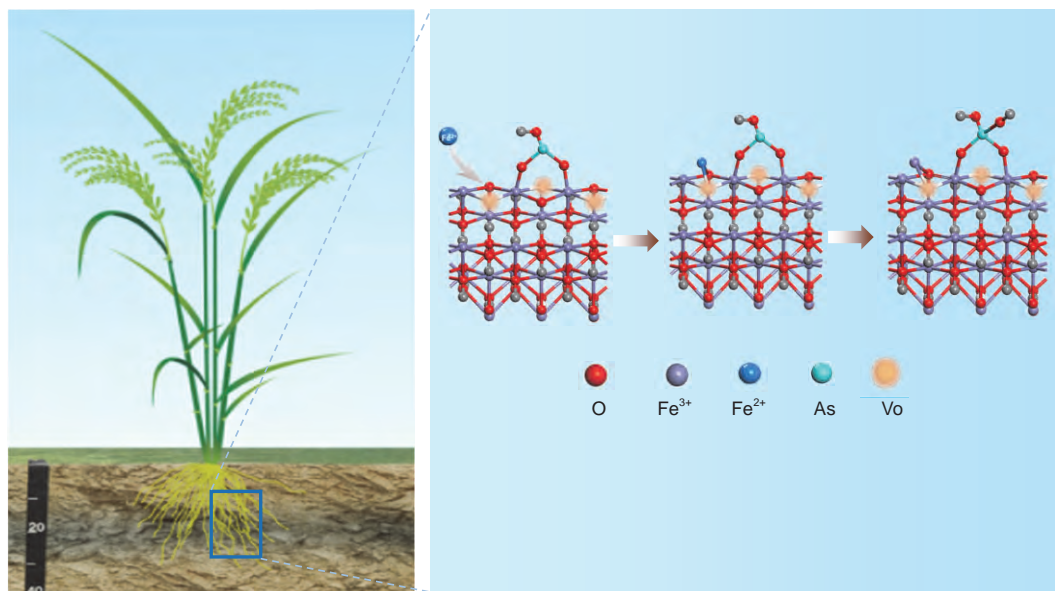


图 6 水稻根际中针铁矿界面As(III)氧化过程模型示意图

Figure 6 A schematic diagram of As(III) oxidation on the surface of goethite in the rhizosphere of paddy soil

Fe(II)加入反应后明显提高了As(III)的氧化,其一级反应速率的第二阶段As(III)氧化速率 $k(0.0012 \text{ min}^{-1})$ 远高于其第三阶段的As(III)氧化速率 $k(0.0002 \text{ min}^{-1})$,并明显高于无Fe(II)的As(III)氧化反应速率 $(0.0002 \text{ min}^{-1})$. 综上,Fe(II)介导As(III)氧化主要由第一和第二阶段的氧化反应为主导.

3 结论

本研究表明,针铁矿加入Fe(II)反应体系明显提高了砷的吸附率,而Fe(II)加入针铁矿反应体系不能显著影响砷的吸附效果. Fe(II)介导针铁矿活化氧气过程明显促进了As(III)的氧化,且生成的As(V)含量随着针铁矿投加量和Fe(II)初始浓度的增加而提高. As(III)氧化可能与针铁矿表面吸附态Fe(II)以及针铁矿表面的氧空位有关,生成As(V)主要位于固相上,其中 H_2O_2 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是As(III)氧化的主要影响因素. 反应第一阶段主要为吸附态Fe(II)活化氧气产生活性氧物种;反应第二阶段为针铁矿氧空位催化 H_2O_2 分解产生氧自由基,是砷氧化过程的关键步骤. 加入针铁矿的反应与不加针铁矿的

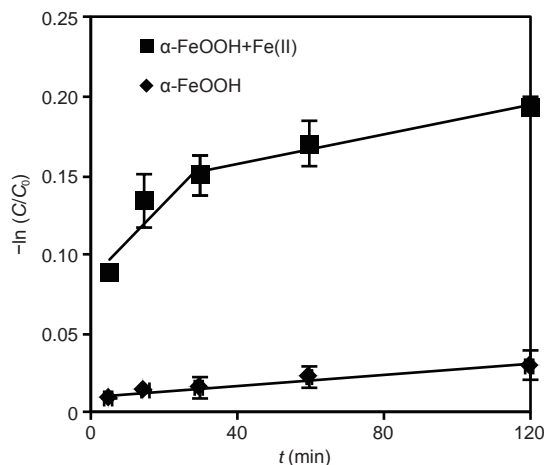


图7 Fe(II)(10 mg/L)加入反应前后针铁矿(1.5 g/L)介导As(III)氧化动力学的线性准一级动力学拟合

Figure 7 Linear pseudo-first-order dynamics fitting of As(III) oxidation in reaction with and without adding 10 mg/L Fe(II) in presence of 1.5 g/L goethite under oxic condition

反应中Fe(II)活化氧气氧化As(III)的作用机制存在着明显的差异.

参考文献

- Mandal B. Arsenic round the world: A review. *Talanta*, 2002, 58: 201–235
- Gorny J, Billon G, Lesven L, et al. Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review. *Sci Total Environ*, 2015, 505: 423–434
- Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J Hazard Mater*, 2007, 142: 1–53
- Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 15–23
- Fitz W J, Wenzel W W. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: Fundamentals and potential application to phytoremediation. *J Biotech*, 2002, 99: 259–278
- Liu H, Probst A, Liao B. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Sci Total Environ*, 2005, 339: 153–166
- Smits A J M, Laan P, Thier R H, et al. Root aerenchyma, oxygen leakage patterns and alcoholic fermentation ability of the roots of some nymphaeid and isoetid macrophytes in relation to the sediment type of their habitat. *Aquat Bot*, 1990, 38: 3–17
- Mei X Q, Ye Z H, Wong M H. The relationship of root porosity and radial oxygen loss on arsenic tolerance and uptake in rice grains and straw. *Environ Pollut*, 2009, 157: 2550–2557
- Zhong S X, Yin G C, Chen Z L, et al. Iron induced effects on arsenic's environmental chemical behavior in paddy soil: A review (in Chinese). *Soil*, 2016, 48: 854–862 [钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. 水稻土中砷的环境化学行为及铁对砷形态影响研究进展. *土壤*, 2016, 48: 854–862]
- Burbano A A, Dionysiou D D, Suidan M T, et al. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Res*, 2005, 39: 107–118
- Du J, Bao J, Fu X, et al. Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 184: 132–141
- Um W, Chang H S, Icenhower J P, et al. Immobilization of 99-technetium (VII) by Fe(II)-goethite and limited reoxidation. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 4904–4913
- Wang Y, Gao Y, Chen L, et al. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catal Today*, 2015, 252: 107–112
- Guimarães I R, Oliveira L C A, Queiroz P F, et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous fenton process. *Appl Catal A-General*, 2008, 347: 89–93

- 15 Hofstetter T B, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 519–528
- 16 Elsner M, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 799–807
- 17 Amstatter K, Borch T, Laresca-Casanova P, et al. Redox transformation of arsenic by Fe(II)-activated goethite (α -FeOOH). *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 102–108
- 18 Ding W, Xu J, Chen T, et al. Co-oxidation of As(III) and Fe(II) by oxygen through complexation between As(III) and Fe(II)/Fe(III) species. *Water Res*, 2018, 143: 599–607
- 19 Han X, Song J, Li Y L, et al. As(III) removal and speciation of Fe (oxyhydr)oxides during simultaneous oxidation of As(III) and Fe(II). *Chemosphere*, 2016, 147: 337–344
- 20 Thorat S, Rose J, Garnier J M, et al. XAS study of iron and arsenic speciation during Fe(II) oxidation in the presence of As(III). *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 9478–9485
- 21 Cornell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. New York: John Wiley & Sons, 2003
- 22 Dai H W, Chen J X, Miao X Z, et al. Effect of alcohols on scavenging efficiencies to hydroxyl radical in UV-fenton system (in Chinese). *China Environ Sci*, 2018, 38: 202–209 [戴慧旺, 陈建新, 苗笑增, 等. 醇类对UV-Fenton体系羟基自由基淬灭效率的影响. *中国环境科学*, 2018, 38: 202–209]
- 23 Kedderis G L, Koop D R, Hollenberg P F. *N*-demethylation reactions catalyzed by chloroperoxidase. *J Biol Chem*, 1980, 255: 10174–10182
- 24 Song Y, Buettner G R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide. *Free Radical Biol Med*, 2010, 49: 919–962
- 25 Bataineh H, Pestovsky O, Bakac A. pH-induced mechanistic changeover from hydroxyl radicals to iron(IV) in the Fenton reaction. *Chem Sci*, 2012, 3: 1594–1599
- 26 Biaglow J E, Kachur A V. The generation of hydroxyl radicals in the reaction of molecular oxygen with polyphosphate complexes of ferrous ion. *Radiat Res*, 1997, 148: 181–187
- 27 Chu S, Shao F L, Williams C, et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in O_3/H_2O_2 advanced oxidation system with titanium oxalate. *Chem Eng J*, 2011, 25: 27–31
- 28 Hockridge J G, Jones F, Loan M, et al. An electron microscopy study of the crystal growth of schwertmannite needles through oriented aggregation of goethite nanocrystals. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 3876–3882
- 29 Hou X, Huang X, Ai Z, et al. Ascorbic acid/Fe@Fe₂O₃: A highly efficient combined Fenton reagent to remove organic contaminants. *J Hazard Mater*, 2016, 310: 170–178
- 30 Wang Y R. Electron transfer and environmental effects between L-cysteine-goethite (in Chinese). Master Thesis. Beijing: China University of Geosciences, 2019 [王娅茹. L-半胱氨酸-针铁矿间的电子转移及环境效应. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学, 2019]
- 31 Jin H, Tian X, Nie Y, et al. Oxygen vacancy promoted heterogeneous Fenton-like degradation of ofloxacin at pH 3.2–9.0 by Cu substituted magnetic Fe₃O₄@FeOOH nanocomposite. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 12699–12706
- 32 Notini L, Latta D E, Neumann A, et al. The role of defects in Fe(II)-goethite electron transfer. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2751–2759
- 33 Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4182–4189
- 34 Manning B A, Fendorf S E, Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2383–2388
- 35 Guo H, Ren Y, Liu Q, et al. Enhancement of arsenic adsorption during mineral transformation from siderite to goethite: Mechanism and application. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 1009–1016
- 36 Zhang L, Zhu T, Liu X, et al. Simultaneous oxidation and adsorption of As(III) from water by cerium modified chitosan ultrafine nanobiosorbent. *J Hazard Mater*, 2016, 308: 1–10
- 37 Zhao Z, Jia Y, Xu L, et al. Adsorption and heterogeneous oxidation of As(III) on ferrihydrite. *Water Res*, 2011, 45: 6496–6504
- 38 Yang G, Liu Y, Song S. Competitive adsorption of As(V) with co-existing ions on porous hematite in aqueous solutions. *J Environ Chem Eng*, 2015, 3: 1497–1503
- 39 Handler R M, Beard B L, Johnson C M, et al. Atom exchange between aqueous Fe(II) and goethite: An Fe isotope tracer study. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 1102–1107
- 40 Frierdich A J, Helgeson M, Liu C, et al. Iron atom exchange between hematite and aqueous Fe(II). *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 8479–8486
- 41 Kanematsu M, Young T M, Fukushi K, et al. Arsenic(III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 106: 404–428
- 42 Wen Z, Zhang Y, Dai C, et al. Nanocasted synthesis of magnetic mesoporous iron cerium bimetal oxides (MMIC) as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for oxidation of arsenite. *J Hazard Mater*, 2015, 287: 225–233

Summary for “Fe(II)介导针铁矿活化氧气催化As(III)氧化过程与作用机制”

Fe(II)-mediated activation of oxygen by goethite for the As(III) oxidation and the mechanisms

Zebin Hong^{1,2,3,4†}, Liping Fang^{2,3†}, Songxiong Zhong^{1,2,3,4}, Kai Liu^{1,2,3,4} & Fangbai Li^{2,3,*}¹ Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;² Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, Guangdong Institute of Eco-environmental Science & Technology, Guangzhou 510650, China;³ National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Guangzhou 510650, China;⁴ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

† These authors contributed equally to this work

* Corresponding author, E-mail: cefbli@soil.gd.cn

The contamination of arsenic (As) in paddy soils is one of the most critical issues in China, and subsequently threatening food safety and human health. Previous studies suggest that the transformation of As species in paddy soil is a key factor determining its availability, uptake and accumulation in crops, particularly rice grains; arsenite As(III) is more toxic and mobile than arsenate As(V). Being important components in soils, evidence shows that redox-active iron minerals play an important role in the transformation and fate of As in the rhizosphere zone in paddy soils, however, the underlying mechanisms are largely unknown. To address the above mentioned scientific questions, in this work, a simulated rhizosphere reaction system in paddy soil was built to investigate the reaction process of As(III) on the surface of goethite with and without the addition of Fe(II) under different oxic conditions (e.g., the effects of Fe(II) concentration and goethite dosages), and the transformation of As(III) to As(V) was monitored and compared in systems. Furthermore, the possible reactive oxygen species (ROSs) were identified by quenching experiments and electron spin resonance (ESR). Together with X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the mechanism of As(III) oxidation on the surface of goethite mediated by Fe(II) under oxic conditions were proposed. Our results indicate that both Fe(II) concentration and goethite dosage determine the As(III) oxidation; the presence of goethite significantly enhances the oxidation extent of As(III) from 12% (without goethite) to 18% (1.5 g/L goethite). Despite both homogenous and heterogeneous reactions of As(III) oxidation occur, results suggest that the oxidation reaction of As(III) on the surface of goethite predominates due to the rapid adsorption of As(III) onto the goethite within seconds. The increase of goethite dosage leads to a higher oxidation extent of As(III), which is likely caused by the presence of higher oxygen vacancies on goethite. Moreover, the increase of Fe(II) concentration from 5 to 15 mg/L significantly enhances the As(III) oxidation extents from ~10% to ~25% (the As(III) and Fe(II) initial concentrations are 10 and 15 mg/L), while the adsorption of total As is insignificantly affected by the concentration of Fe(II). Quenching experiments indicates that the $\cdot\text{O}_2^-$ species are the dominant ROSs determining the As(III) oxidation, which has also been confirmed by the ESR spectra. Besides, the generated As(V) mainly adsorbs on or incorporates in goethite. In conclusion, our findings suggest that the Fe(II) adsorbed on the goethite can directly activate oxygen to generate reactive oxygen species and then promote the oxidation of As(III) under oxic conditions. Importantly, the oxygen vacancies on goethite can further accelerate the oxidation of As(III) by enhancing the iron cycling and the decomposition of H_2O_2 to $\cdot\text{O}_2^-$ species. The findings of this study provide new insight into understanding the reaction process of As(III) near the rhizosphere zone and can be useful for developing new techniques for regulating the As contamination in paddy soils.

goethite, oxygen vacancy, Fe(II), arsenic oxidation, radicals

doi: 10.1360/TB-2019-0718