

纳米二氧化钛光催化修复二苯砷酸污染土壤的研究^①

王阿楠^{1,2}, 骆永明^{1,3*}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049;

3 中国科学院海岸带环境过程重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东烟台 264003)

摘要: 利用纳米二氧化钛去除土壤中的二苯砷酸(diphenylarsinic acid, DPAA), 研究了纳米二氧化钛对土壤吸附 DPAA 能力的影响, 着重比较了原位直接光解法与异位泥浆处理法在去除 DPAA 效率上的差异, 并对纳米二氧化钛催化降解的实验室条件进行了优化。结果表明: 纳米二氧化钛添加可提高土壤对 DPAA 的吸附能力, 但由于纳米颗粒的稳定性受到土壤有机质影响, 仅能提高红壤对 DPAA 的固定能力。直接施加纳米颗粒的原位光降解受纳米二氧化钛用量影响较小, 主要受限于光在土层中的光照厚度及土壤含水量。汞灯照射 10 天后, DPAA 的降解率最高仅为 39.5%, 但加水将土壤调制成泥浆、通过搅拌提高紫外照射下土壤与纳米颗粒的受辐射几率, 可显著提高降解率, 其中水土比变化较纳米二氧化钛用量更显著影响催化反应效率。将水土比从 1:1 提升至 10:1, 光照 1.5 h 后 DPAA 的降解率从 34.3% 上升至 72.2%。泥浆搅拌下, 二氧化钛光催化降解的方法在不同土壤中均表现出良好的降解效率, 在有机质含量较低的红壤中 DPAA 的降解率最高达 78.6%。

关键词: 二苯砷酸; 纳米二氧化钛; 光催化; 土壤修复

中图分类号: X53

二苯砷酸(diphenylarsinic acid, DPAA)是一类含苯基的有机砷化物, 具有较强的神经与遗传毒性。其中, 二苯氯砷或二苯氰砷水解或氧化后形成的产物, 在 20 世纪的两世界大战中被用于制造致喷剂和致呕剂, 并在战后被大量掩埋或丢弃于土壤或海洋^[1]。二战结束至今, 全球各地频现掩埋化学武器的泄漏事件, 造成严重的人员伤害及环境污染。其中, 砷污染现象严重^[2]。DPAA 是这些污染场地中主要的砷化合物, 难以被降解, 在环境中能长期稳定地存在。同时, DPAA 与土壤颗粒的结合能力较弱, 具有较强的迁移能力, 会造成泄漏地区周边土壤与地下水环境的连锁砷污染, 严重威胁人类的生态安全^[3]。因此, 亟需研发能快速有效处理该污染物的修复技术。

目前处理 DPAA 污染的方法主要包括生物修复、客土置换和化学催化降解^[4]。有报道显示, 厌氧环境下 DPAA 能被土著微生物转化, 但转化率有限^[5]。尽管可以通过调控土壤环境中的硫还原性加强土著微生物对 DPAA 的转化, 但所需时间仍较长^[6]。目前研究人员已筛选出 4 株能直接降解 DPAA 的微生物菌

株, 在实验室条件下其中一株菌对 DPAA 的降解率可达 90% 以上, 但实验中 DPAA 的初始浓度仅为 5 mg/L, 远低于实际污染水平^[7]。Nakajima 等^[4]人也曾利用双氧水催化降解 DPAA, 但该反应需在高温下进行, 也制约了此方法的实际应用。纳米二氧化钛光催化剂因其高效的催化能力, 强大的吸附性及便利的反应条件已被广泛应用于砷污染的处理。前人研究表明, 纳米二氧化钛能将毒性较高的亚砷酸离子有效地转化为砷酸离子^[8], 对于甲基砷、二甲基砷和苯砷酸等有机砷纳米二氧化钛也能快速将其降解^[9-11], 但尚未有纳米二氧化钛催化降解土壤中 DPAA 的报道。

本实验室前期研究发现, 纳米二氧化钛催化能快速降解溶液中的 DPAA, 且终产物为砷酸根离子, 这为利用纳米二氧化钛修复 DPAA 污染土壤提供了依据。为了解纳米二氧化钛对 DPAA 污染土壤的修复效果, 本文拟研究纳米二氧化钛添加对土壤吸附 DPAA 能力的影响, 比较纳米二氧化钛在原位状态及泥浆搅拌状态下对土壤中 DPAA 的去除能力, 并考察不同反应条件对 DPAA 降解效率的影响, 以建立

基金项目: 国家自然科学基金项目(41230858, 41171248)资助。

* 通讯作者(ymluo@yic.ac.cn)

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

较优的光催化降解条件,为今后实际利用纳米二氧化钛快速、有效处理 DPAA 等有机砷化物污染土壤提供理论指导。

1 材料与方方法

1.1 供试试剂

二苯砷酸购于 Wako Co., 纯度为 97%。催化剂纳米二氧化钛为 Degussa P25, 由 80% 锐钛矿型与

20% 金红石型的氧化钛组成。乙腈为色谱纯,其余试剂均为分析纯。

1.2 供试土壤

供试红壤采自江西省鹰潭市,黄棕壤采自江苏省南京市,黑土采自黑龙江省海伦市。所有土壤样品均采自耕作层,使用前风干并过 60 目筛。供试土壤部分理化性质如表 1 所示。DPAA 污染土壤为人工配制,浓度为 20 mg/kg。

表 1 土壤理化性质及不同土壤中 DPAA 光催化降解率
Table 1 Soil properties and removal efficiencies of DPAA in different soils

土壤	pH	有机质 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	游离 Fe ₂ O ₃ (g/kg)	机械组成(g/kg)		
					黏粒	粉粒	砂粒
红壤	5.1	5.5	8.8	24.1	554	414	32
黑土	6.9	25.8	30.3	10.3	177	453	369
黄棕壤	5.4	9.8	17.4	11.9	126	641	233

1.3 吸附与解吸试验

吸附试验采用批平衡法,配制浓度为 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20 mg/L 系列浓度的 DPAA 溶液,背景溶液为 0.01 mol/L 的 NaNO₃,并含有 100 mg/L 的抑菌剂 NaN₃。称取 2.000 g 土壤或土壤与二氧化钛混合物于玻璃离心瓶中,加入 20 ml DPAA 水溶液,用稀 NaHCO₃ 调节 pH 与土壤 pH 一致,并记录重量 m_1 。离心瓶口螺纹采用密封胶带缠绕,拧紧盖子,置于摇床上于(25 ± 1)°C、200 r/min 下避光振荡 3 天,再将离心瓶于 1 500 r/min 离心 10 min,取上清液,过 0.22 μm 滤膜、待测。试验每处理 3 次重复。

弃去离心瓶中上清液,记录重量 m_2 ,通过 m_1 和 m_2 的差值计算吸附平衡溶液残留在土壤中的体积。加入背景溶液 20 ml 为解吸液,于 25°C、200 r/min 避光振荡 72 h 后取样待测,取样方法同上。每处理重复 3 次。

吸附量通过式(1)进行计算:

$$q = \frac{(c_0 - c)v}{w} \quad (1)$$

式中: q 为砷吸附量(mg/kg), c_0 初始浓度(mg/L), c 为平衡浓度(mg/L), v 为溶液体积(L), w 为烘干土质量(kg)。

解吸量通过式(2)进行计算:

$$q_d = \frac{v_d c_d - \Delta v c_e}{w} \quad (2)$$

式中: q_d 为解吸量(mg/kg), v_d 为解吸平衡溶液体积(L), c_d 为解吸平衡溶液浓度(mg/L), c_e 为吸附平衡溶液浓度(mg/L), Δv 为吸附平衡溶液残留在土壤中的体积(L), w 为烘干土质量(kg)。

1.4 光催化降解试验

因我国受化学武器泄漏影响的区域大多位于东北地区,故试验中主要以该地区典型的黑土为研究对象。泥浆法光催化降解试验均在旋转式光化学反应仪中进行,光源为 500W 高压汞灯,反应试管为 50 ml 玻璃试管,在反应中心处光强为 40 mW/cm²。精确称量 4.00 g DPAA 污染土壤于试管中,按比例加入一定量的水和纳米二氧化钛颗粒,遮光搅拌 30 min 后放入光化学反应仪,边照射边搅拌一定时间后取出。反应后的泥浆转入玻璃离心管中,2 000 r/min 离心 15 min。取上清液测定 DPAA 浓度,记为 C_s 。同时,残留土壤加入 0.1 mol/L Na₂HPO₄,体积约为 40 ml,25°C 振荡 6 h,再按之前步骤离心,取上清检测 DPAA 浓度,记为 C_r 。每组 3 次重复。降解率按下式计算:

$$Y = \frac{C_0 M_0 - (C_s V_s + C_r M_0)}{C_0 M_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_0 为 DPAA 在土壤中的初始浓度, M_0 为称取的土壤质量。

原位降解法则是将 4.00 g 土壤均匀撒于塑料培养皿上,所用光源与上述相同。其降解率按式(4)计算:

$$Y = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_0 为土壤中初始 DPAA 浓度, C_s 为反应后土壤中 DPAA 浓度。

1.5 样品检测方法

色谱条件为 Shimadzu 高效液相色谱仪,配备 LC-20AT 二元泵, SIL-20A 自动进样器和 SPD-m20A 检测器。色谱分离柱采用 Shimadzu VP-ODS 反相 C18

柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm), 柱温 30°C。流动相 A 为乙腈, B 为 0.02 mol/L 的 KH₂PO₄ 水溶液, pH = 2.7 (用磷酸调节), A : B(v : v = 19 : 81)。流速为 1.0 ml/min, 进样体积为 10 μl。

1.6 数据统计与分析

采用 Excel 2010、SPSS 16.0 软件对数据进行处理与分析。

2 结果与讨论

2.1 纳米二氧化钛对 DPAA 吸附-解吸的影响

不同纳米二氧化钛添加量对土壤吸附 DPAA 的影响如图 1 所示, 各吸附等温线均用 Freundlich 方程拟合, 方程各参数列于表 1。

参数中 K_f 值为吸附常数, 其大小可表征吸附剂对 DPAA 的吸附能力。由表 1 可见, 黑土与红壤对 DPAA 的吸附能力随纳米二氧化钛添加量的增加而提高。其中, 纳米二氧化钛的添加对红壤吸附 DPAA 的能力影响较大, K_f 值从 31.69 提高到 41.28; 对黑土则影响较小, K_f 值仅从 2.29 增加到 3.97。该结果可能是由于 DPAA 主要被土壤中金属氧化物专性吸

附^[12], 纳米二氧化钛的添加, 能显著增加土壤中羟基基团的数目, 分别提高两种土壤对 DPAA 的吸附量。但同时纳米二氧化钛可以被土壤中可溶性有机质包裹, 导致其比表面积及土壤中羟基基团数目的下降^[13], 因此在有机质含量较高的黑土中, 纳米二氧化钛对其吸附 DPAA 能力的影响较红壤小。

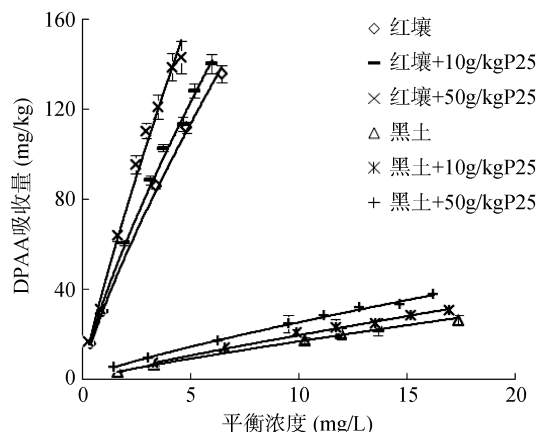


图 1 不同纳米二氧化钛(P25)添加量对黑土与红壤吸附 DPAA 的影响

Fig. 1 Effects of nano TiO₂ addition on adsorption of DPAA by an red soil and black soil

表 2 DPAA 在两种土壤中的 Freundlich 方程吸附等温线拟合系数
Table 2 Adsorption coefficients of DPAA in soils by Freundlich equation

处理	K_f		n		R^2	
	红壤	黑土	红壤	黑土	红壤	黑土
对照	31.69 ± 0.84	2.29 ± 0.38	0.79 ± 0.04	0.87 ± 0.06	0.999	0.999
+10 g/kg P25	35.25 ± 0.63	2.58 ± 0.24	0.78 ± 0.05	0.88 ± 0.03	0.995	0.994
+50 g/kg P25	41.28 ± 0.92	3.97 ± 0.41	0.85 ± 0.02	0.81 ± 0.03	0.991	0.998

图 2 为土壤中 DPAA 的解吸量与吸附量之间的相互关系。由图 2 可见, 解吸量与吸附量呈极显著线性相关, 其斜率可视为土壤中 DPAA 的解吸率, 解吸率越高表示土壤对 DPAA 的固定能力越低。由此可见, 纳米二氧化钛提高了红壤对 DPAA 的固定能力, 并随添加量的增加而提高, 斜率可从 0.23 下降到 0.19; 但黑土中的纳米二氧化钛却未能提高土壤对 DPAA 的固定能力, 斜率基本保持不变。原因可能是由于黑土中有机质含量较高, 导致纳米颗粒在土壤环境中的稳定性较高^[14], 使得吸附 DPAA 的纳米颗粒本身难以被吸附或沉降在土壤颗粒表面, 当环境条件改变时, 纳米颗粒极易被解吸下来, 重新进入土壤溶液, 导致土壤对 DPAA 的固定能力无明显变化。但在红壤中, 有机质含量较少, 土壤中黏土矿物可以同纳米颗粒产生较为牢固的静电结合, 导致更多的 DPAA 被固定在土壤中。

纳米二氧化钛的催化活性与其在环境中的稳定

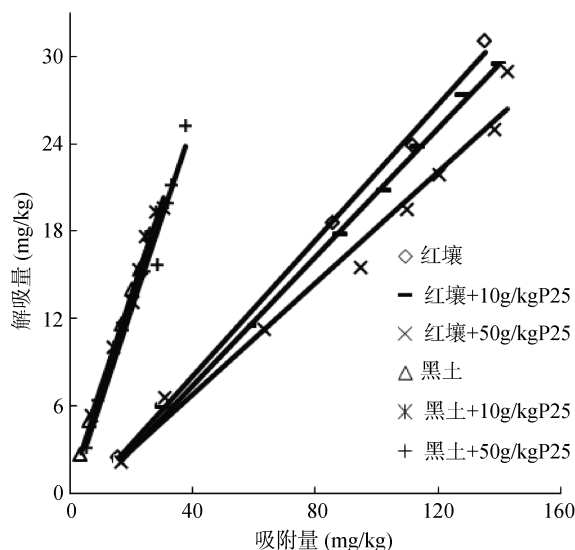


图 2 不同用量纳米二氧化钛(P25)对 DPAA 在土壤中吸附量与解吸量相关性的影响

Fig. 2 Correlations between adsorption and desorption amounts of DPAA in soils amended with various amounts of P25

性相关,为此,本研究进一步考察了两种不同土壤对纳米二氧化钛光催化降解 DPAA 的影响,结果如图 3 所示。纳米二氧化钛在黑土中对 DPAA 的降解效率要远高于在黑土中,这可能是由于黑土中大量有机质既屏蔽了纳米颗粒对光的吸收,又猝灭了纳米二氧化钛光辐射生成的羟基自由基^[15]。另一方面,纳米二氧化钛与红壤中大量的铁氧化物静电结合后,增加了 DPAA 在催化剂表面的吸附量,提高了催化降解的效率^[16]。

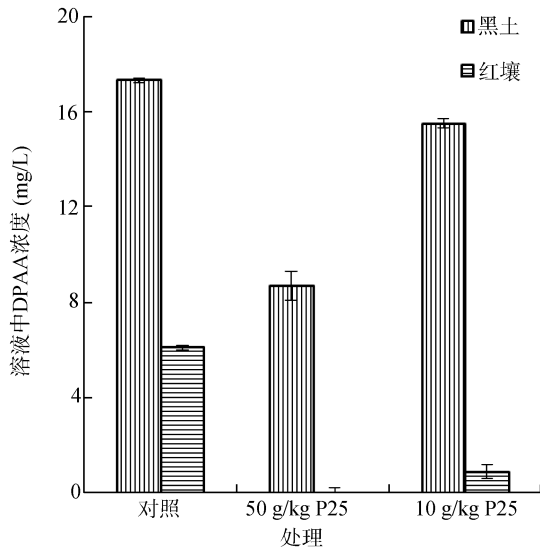


图 3 溶液中不同土壤对纳米二氧化钛(P25)光催化降解 DPAA 的影响

Fig. 3 Effects of different soils on removal efficiencies of DPAA in solution by nano TiO₂

2.2 纳米二氧化钛对土壤表层 DPAA 降解动力学的影响

根据前人的实验方法^[17]研究了原位状态下纳米二氧化钛对土壤表层 DPAA 的光催化降解动力学。结果发现,在暗反应中,所有供试土样的 DPAA 含量均未发生明显变化。添加纳米二氧化钛并经紫外照射后,土壤表层 DPAA 的浓度较对照组显著下降,降解率从 31.8% 提高到 39.5%。但不同剂量纳米二氧化钛处理之间,DPAA 降解率无明显差异。同时,降解反应均发生在照射最初的 24 h 之内;此后随着反应时间的增加,DPAA 基本不发生降解(图 4)。该结果可能是由于:

光在土层中穿透力弱。以可见光为主的太阳光仅能穿透约 0.1 ~ 0.5 mm 的土层,紫外线波长较短,对土层的穿透力更弱。在紫外照射无法达到的土层中,纳米二氧化钛无法发挥催化性能,使降解 DPAA 的反应难以进行; 试验所用土中水分含量较少,既抑制底部反应底物向上迁移的能力,又降低纳米二氧化钛表面羟基化的程度,导致纳米颗粒催化性能减弱^[17]。

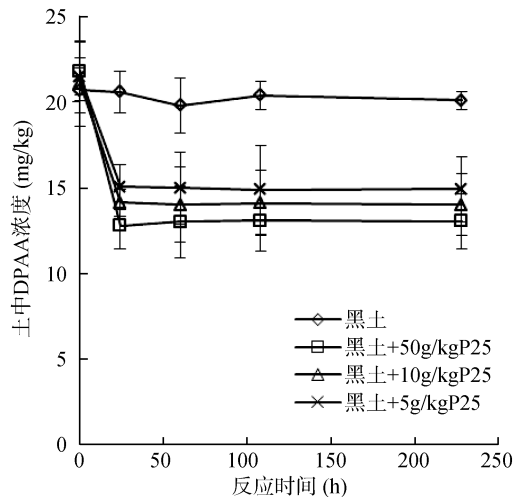
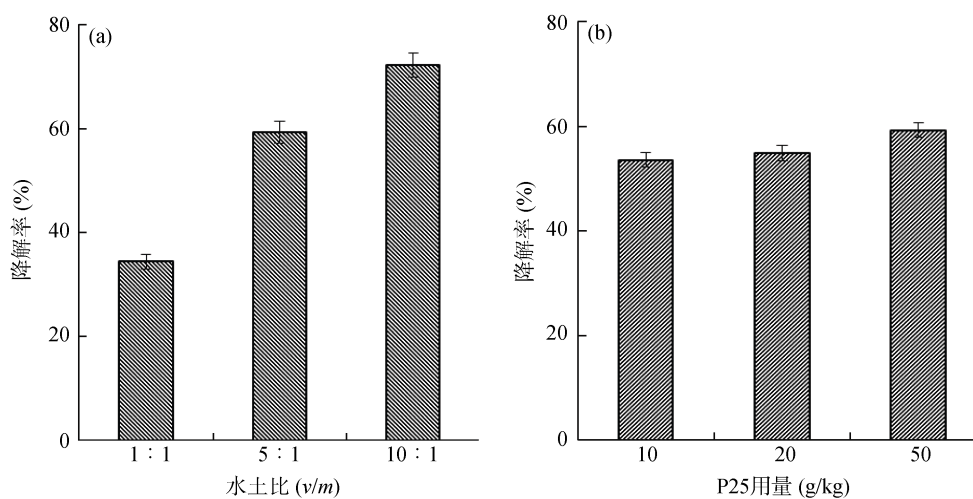


图 4 原位状态下纳米二氧化钛(P25)光催化降解黑土表层中 DPAA 的反应动力学

Fig. 4 Degradation kinetics of DPAA onto black soil amended with different amounts of nano TiO₂

2.3 纳米二氧化钛对泥浆中 DPAA 降解效率的影响

由上可见,利用纳米二氧化钛原位降解 DPAA 的效率受制于土层厚度及水分含量。为突破上述瓶颈,提高降解效率,本研究加水将土壤调制成泥浆,并在光反应中持续搅拌,以增加土壤及纳米颗粒受紫外辐射的机率,提高纳米颗粒表面羟基化的程度,从而保证二氧化钛的催化性能。为此,本研究考察了不同水土比和纳米二氧化钛添加量对黑土中 DPAA 光催化降解效率的影响,结果如图 5 所示。当纳米二氧化钛用量相同时,光照 1.5 h 后,纳米二氧化钛对土壤中 DPAA 的降解效果随水土比的增加而显著提高,降解率从 34.3% 上升至 72.2%,能有效去除土壤中的 DPAA。上述结果可能是由于含水量的增加能提高纳米颗粒在反应体系中的分散性,降低对入射光线的衰减,从而提高催化效率。当水土比为 5:1 并照射 1.5 h 后,纳米二氧化钛对 DPAA 的降解率随纳米颗粒用量的增加而略有上升,仅从 53.6% 上升至 60.1%。这可能是由于黑土中存在的大量有机质同纳米二氧化钛相结合,既降低了纳米颗粒对 DPAA 的吸附量,自身又能消耗纳米颗粒所生成的羟基自由基。与土壤中的有机质含量相比,DPAA 所占比重极小。尽管随着纳米二氧化钛用量的增加,能产生更多的活性氧基团,但大部分仍然被土壤有机质消耗。因此,增加纳米二氧化钛用量对提高 DPAA 降解率的影响较小。这表明在实际应用中,可以通过优化其他反应条件如土水比、光照强度及反应时间等以提高降解 DPAA 的效率,同时降低纳米二氧化钛用量以节约处理成本。



(a : 纳米二氧化钛的用量为 50 g/kg ; b : 水土比为 5 : 1)

图 5 泥浆法中水土比及纳米二氧化钛(P25)用量对光催化降解 DPAA 效率的影响

Fig. 5 Effects of water/soil ratios and nano TiO₂ dosages on degradation efficiencies of DPAA in soil slurries

除北方外,在我国中东部地区也曾发现化学武器的埋藏点。为研究纳米二氧化钛在 DPAA 污染土壤修复中的适用性,本研究同时考察了另外 2 种典型区域土壤中即红壤和黄棕壤中纳米二氧化钛对 DPAA 的去除率。纳米二氧化钛对 DPAA 的降解在 3 种土壤中均达在 70% 以上,降解率从大到小依次为:红壤(78.6%)>黄棕壤(74.0%)>黑土(72.2%)。这可能也是由于土壤有机质含量不同所致。

3 结论

纳米二氧化钛可有效催化去除土壤中的 DPAA。纳米二氧化钛可以提高土壤对 DPAA 的吸附量,但仅能提高有机质含量较低的红壤对 DPAA 的固定能力。直接施用纳米二氧化钛至 DPAA 污染土壤中,降解效率受限于光在土壤表层所能穿透的厚度及土壤含水量。将土壤调制成泥浆可有效提高 DPAA 的二氧化钛催化降解,其中水土比是反应的关键因素。水土比越大,降解率越高。土壤中存在大量的有机质,因而纳米二氧化钛的用量对光催化降解 DPAA 的效率影响较低。但鉴于降解终产物为无机砷,因此提高纳米二氧化钛的用量可以增强土壤对无机砷的固定能力,降低土壤修复后的生态风险。在后续研究中,需进一步了解纳米光催化修复 DPAA 污染土壤后,对土壤性质,尤其是生态毒性的影响。

参考文献:

[1] Daus B, Hempel M, Wennrich R, Weiss H. Concentrations and speciation of arsenic in groundwater polluted by warfare agents[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(11): 3 439-3 444

[2] Hempel M, Daus B, Vogt C, Weiss H. Natural Attenuation potential of phenylarsenicals in anoxic groundwaters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18): 6 989-6 995

[3] Umezu T, Nakamiya K, Kita K, Ochi T, Shibata Y, Morita M. Diphenylarsinic acid produces behavioral effects in mice relevant to symptoms observed in citizens who ingested polluted well water[J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2012, 34(1): 143-151

[4] Nakajima T, Kawabata T, Kawabata H, Takashi H, Ohki A, Maeda S. Degradation of phenylarsinic acid and its derivatives into arsenate by hydrothermal treatment and photocatalytic reaction[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2005, 19(2): 254-259

[5] Arai T, Maejima Y, Baba K. Uptake of Aromatic Arsenicals from soil contaminated with diphenylarsinic acid by rice[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(4): 1 097-1 101

[6] Guan L, Hisatomi S, Fujii K, Nonaka M, Harada N. Enhanced transformation of diphenylarsinic acid in soil under sulfate-reducing conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 241: 355-362

[7] Nakamiya K, Nakayama T, Ito H, Edmonds JS, Shibata Y, Morita M. Degradation of arylarsenic compounds by microorganisms[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2007, 274(2): 184-188

[8] Guan XH, Du JS, Meng XG, Sun YK, Sun B, Hu QH. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215: 1-16

[9] Xu TL, Cai Y, O'Shea KE. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO₂ suspensions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5 471-5 477

[10] Xu ZH, Jing CY, Li FS, Meng XG. Mechanisms of photocatalytic degradation of monomethylarsonic and

- dimethylarsinic acids using nanocrystalline titanium dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(7): 2 349–2 354
- [11] Zheng S, Cai Y, O'Shea KE. TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 210(1): 61–68
- [12] Wang AA, Li SX, Teng Y, Liu WX, Wu LH, Zhang HB, Huang YJ, Luo YM, Christie P. Adsorption and desorption characteristics of diphenylarsenicals in two contrasting soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(6): 1 172–1 179
- [13] Yang K, Lin DH, Xing BS. Interactions of Humic Acid with nanosized inorganic oxides[J]. *Langmuir*, 2009, 25(6): 3 571–3 576
- [14] Keller AA, Wang HT, Zhou DX, Lenihan HS, Cherr G, Cardinale BJ, Miller R, Ji ZX. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(6): 1 962–1 967
- [15] Minero C, Mariella G, Maurino V, Vione D, Pelizzetti E. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system[J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 8 964–8 972
- [16] Zhou DX, Tjan S, Abdel-Fattah AI, Keller A. Clay particles destabilize engineered nanoparticles in aqueous environments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 7 520–7 526
- [17] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 363–373

Application of Nano TiO₂ in Remediation of DPAA-Contaminated Soils

WANG A-nan^{1,2}, LUO Yong-ming^{1,3*}

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

Abstract: The application of nano TiO₂ in the remediation of DPAA contaminated soils was studied. Results showed the addition of nano TiO₂ enhanced the adsorbed amount of the DPAA onto red soil, yellow-brown soil and black soil. Due to the stability of nano TiO₂ particles could be influenced by the soil organic materials, the addition nano TiO₂ only increased the immobility of DPAA in red soil. Comparison two different utilization ways of nano TiO₂ into black soil, the in-situ photocatalytic degradation was limited by the depth of light irradiation into soil and soil water contents. The removal efficiency was only 39.5% after 10-day irradiation, but promoted by 34.3% to 72.2% when converting soil to soil slurry by raising the water: soil ratio from 1 : 1 to 10 : 1, and this increasing trend were validated in red soil and yellow-brown soil with the degradation efficiency could reach 78.6% in red soil of lower organic matter content, higher than those in the other two soils.

Key words: Diphenylarsinic acid; Nano-TiO₂; Photo-catalytical degradation; Soil remediation