

目次

加速能源转型与产业结构调整的环境健康协同效益评估:以京津冀鲁地区为例	杨玺, 孙奕生, 常世彦, 李胜悦, 郑昊天, 王书肖, 张希良 (3627)
基于不同电力需求的中国减排降碳协同增效路径	向梦宇, 王深, 吕连宏, 张楠, 白梓函 (3637)
城市碳达峰碳中和行动评估方法与应用	张保留, 白梓函, 张楠, 吕连宏, 阳平坚 (3649)
基于可解释性机器学习的城市 O ₃ 驱动因素挖掘	董佳奇, 胡冬梅, 闫雨龙, 彭林, 张辉辉, 牛月圆, 段小琳 (3660)
基于响应曲面法的臭氧生成敏感性分析	朱禹寰, 陈冰, 张雅茹, 刘晓, 李光耀, 舍静, 陈强 (3669)
基于 WRF-CMAQ/ISAM 模型的榆林市夏季 O ₃ 来源解析	王伊凡, 仝纪龙, 陈羽翔, 林鑫, 刘永乐, 敖丛杰, 刘浩天 (3676)
基于轻量级梯度提升机的南京大气臭氧浓度预测	朱珈莹, 安俊琳, 冯悦政, 贺婕, 张玉欣, 王俊秀 (3685)
2022 年广东省冬季一次臭氧污染过程的气象成因及潜在源区分析	李婷苑, 陈靖扬, 龚宇, 沈劲 (3695)
夏季对流层臭氧辐射强迫对华北地区天气和空气质量的影响	杜楠, 陈磊, 廖宏, 朱佳, 李柯 (3705)
气象、本地光化学生成和外围传输对长沙市 2018~2020 年臭氧污染趋势变化影响的识别	杨俊, 杨雷峰, 丁华, 谢丹平, 刘妍妍, 余涛, 吕明, 袁自冰 (3715)
2000~2021 年成渝城市群 PM _{2.5} 时空变化及驱动机制多维探测	徐勇, 郭振东, 郑志威, 戴强玉, 赵纯, 黄雯婷 (3724)
基于 GTWR-XGBoost 模型的四川省 PM _{2.5} 小时浓度估算	吴迪, 杜宁, 王莉, 吴宇宏, 张少磊, 周彬, 张显云 (3738)
2013~2021 年邢台 PM _{2.5} 重污染过程输送和增长特性	江琪, 盛黎, 靳雨晨, 王继康, 尤媛, 王飞 (3749)
基于高分辨率在线观测数据分析上海市城区秋冬季大气有机气溶胶化学特征及污染来源	朱书慧 (3760)
机动车尾气碳质气溶胶排放因子及其稳定碳同位素特征	于鸣媛, 王谦, 付明亮, 戈畅, 谢峰, 曹芳, 章炎麟 (3771)
沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献	关璐, 苏枫枫, 库盈盈, 胡建林, 于兴娜 (3779)
疫情管控期间深圳市城区 VOCs 的变化特征及减排效果评估	云龙, 林楚雄, 李成柳, 邱志诚, 古添发, 李光程, 张明棣, 郭健锋 (3788)
西安市冬季道路扬尘中有机质组成特征及其氧化潜势	王擎雯, 陈庆彩, 王超, 王瑞鹤, 刘国瑞, 李豪, 李艳广 (3797)
淮北孙疃矿区地表尘中多环芳烃类化合物的污染特征及致癌风险评价	徐振鹏, 钱雅慧, 洪秀萍, 罗钟庚, 高秀龙, 梁汉东 (3809)
雄安建设初期白洋淀水质时空差异及其对降雨和土地利用的响应	王子铭, 杨丽虎, 宋献方 (3820)
流域尺度污染溯源模拟-优化防控方法:以铜陵市顺安河流域为例	刘国王辰, 陈磊, 李佳奇, 张钰晨, 赵奕欣, 刘妍琪, 沈珍瑶 (3835)
南昌市浅层地下水水质评价及监测指标优化	郑紫吟, 储小东, 徐金英, 马志飞 (3846)
闪电河流域“三水”氢氧同位素特征及水体转换分析	杨丽娜, 贾德彬, 高瑞忠, 苏文旭, 卢方园, 郝玉胜 (3855)
金沙江丰富类和稀有类浮游真核微生物的分布特征与影响因素	燕炳成, 崔戈, 孙胜浩, 王沛芳, 王超, 吴程, 陈娟 (3864)
嘉陵江不同干扰断面河道沉积物细菌群落多样性	竹兰萍, 张拓, 李佳宁, 王佳颖, 郭伟亮, 徐飞, 张富斌 (3872)
水库水深变化对不同浮游微生物群落及网络互作关键种的影响	王洵, 廖琴, 王沛芳, 袁秋生, 胡斌, 邢小蕾, 徐浩森 (3881)
典型工业区地下水细菌群落多样性特征与环境因子响应初探	吴建强, 张书源, 王敏, 陈敏, 叶文娟, 熊丽君, 黄沈发 (3892)
太湖流域肥料施用策略调整对典型作物系统氮磷流失的影响	俞映倬, 王逸之, 杨根, 杨林章, 段婧婧, 韩雪梅, 薛利红 (3902)
基于机器学习的长江流域农田氮径流流失负荷估算	张有福, 潘哲祺, 陈丁江 (3913)
千岛湖地区上梧溪流域地表径流非点源氮污染分类识别	俞珂, 严璇, 唐张轩, 张方方, 何圣嘉, 姜培坤 (3923)
沱江和涪江水系干支流氮磷营养盐的空间分布特征	李子阳, 周明华, 徐鹏, 陈露, 刘祥龙, 林洪羽, 江南, 任兵, 张博文 (3933)
外秦淮河底泥污染及疏浚效果	张沐, 任增谊, 张曼, 赵琼, 尹洪斌 (3945)
新污染物多环芳烃衍生物的来源、分布与光化学行为	葛林科, 王子宇, 曹胜凯, 车晓佳, 朱超, 张蓬, 马宏瑞 (3957)
镉砷在针铁矿界面共吸附的相互作用机制	苏子贤, 刘赛红, 管玉峰, 陶亮 (3970)
环糊精键合 Fe-TAML 催化剂的制备及其活化 H ₂ O ₂ 氧化水中有机微污染物	刘清泉, 蔡本哲, 蔡喜运 (3978)
Co(II) 活化过一硫酸盐降解氨基三甲膦酸的性能及反应机制	朱敬林, 汪舒 (3990)
微塑料诱导下污泥造粒潜能变化及微生物富集特征	谢晴帆, 俞楠, 张妮, 谢周云, 单珂欣, 吴亦馨, 唐力, 夏静芬, 杨国靖 (3997)
中国农田土壤 Cd 累积分布特征及概率风险评价	王静, 魏恒, 潘波 (4006)
渝东南典型地质高背景区土壤重金属来源解析及污染评价	蒋玉莲, 余京, 王锐, 王佳彬, 李瑜, 余飞, 张云逸 (4017)
基于 PMF 模型的农田土壤重金属源暴露风险综合评价:以浙江省某电子垃圾拆解区为例	方嘉, 何影, 黄乃涛, 支裕优, 傅伟军 (4027)
乌鲁木齐市郊农田土壤及农作物中多环芳烃的污染特征及风险评价	范悦, 曹双瑜, 艾力江·努尔拉, 于芸云江·吗米提敏, 阿不都艾尼·阿不里, 谢宣宣, 古丽斯坦·阿不都拉, 刘河疆 (4039)
荒漠绿洲土壤抗生素抗性基因分布特征及驱动机制	黄福义, 周曙仡, 苏建强, 朱永官 (4052)
近 15 年我国土壤抗生素污染特征与生物修复研究进展	赵晓东, 乔青青, 秦宵睿, 李晓晶, 李永涛 (4059)
改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展	吕鹏, 李莲芳, 黄晓雅 (4077)
沼液还田对土壤-作物系统重金属累积的影响:Meta 分析	赵奇志, 杨志敏, 孔凡靖, 熊海灵, 朱康文, 陈玉成 (4091)
两种铁改性生物炭对微碱性砷镉污染土壤的修复效果	梁欣冉, 何丹, 郑墨华, 付庆灵, 胡红青, 朱俊 (4100)
秸秆离田对土壤 Cd 生物有效性及水稻 Cd 积累的影响	王子钰, 周航, 周坤华, 谭文韬, 蒋毅, 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4109)
秸秆与脱硫石膏配施改良黄河三角洲盐碱地的理化性质	赵惠丽, 于金艺, 刘涛, 王丽, 赵英 (4119)
基于环境 DNA 的复合污染土壤生物评价和胁迫诊断	黄湘云, 钟文军, 刘训杰, 毕婉娟, 钱林皓, 张效伟 (4130)
地质高背景区土壤-玉米重金属综合质量评价	张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (4142)
浙江省蔬菜生产系统重金属污染生态健康风险	张述敏, 刘翠玲, 杨桂玲, 邓美华 (4151)
生物炭配施磷肥对土壤养分、酶活性及紫花苜蓿养分吸收的影响	刘鑫裕, 王冬梅, 张泽洲, 张鹏, 樊桐桐 (4162)
低密度聚乙烯微塑料对空心菜生长和生理特征的影响	周颖, 蒋文婷, 刘训悦, 朱高荻, 唐荣贵, 章海波, 蔡延江 (4170)
沼液施用对麦茬口期土壤微生物群落结构特征及功能的影响	乔宇颖, 奚辉, 李娜, 陈喜靖, 沈阿林, 喻曼 (4179)
大同铅锌尾矿不同污染程度土壤细菌群落分析及生态功能特征	刘泽勋, 庄家尧, 刘超, 郑康, 陈玲 (4191)
马尾松采伐迹地火烧黑炭对土壤有机碳组分和碳转化酶活性的影响	姚智, 焦鹏宇, 吴晓生, 严强, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (4201)
《环境科学》征订启事(3648) 《环境科学》征稿简则(3659) 信息(3714, 4150, 4178)	

环糊精键合 Fe-TAML 催化剂的制备及其活化 H_2O_2 氧化水中有机微污染物

刘清泉, 蔡本哲, 蔡喜运*

(大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 为了提高 Fe-TAML 催化剂的稳定性和催化活性, 通过磺酰氯化反应、金属螯合反应和亲核取代反应等方法将 Fe-TAML 与环糊精(CD)以共价键形式结合, 制备了单-6-氧-CD 键合 Fe-TAML 催化剂(CD-Fe-TAML)。开展了 CD-Fe-TAML 的催化活性、稳定性测试及其活化 H_2O_2 氧化降解水中抗生素和农药等 34 种有机微污染物研究。与 Fe-TAML 相比, CD-Fe-TAML 在 pH 为 7.0 条件下活化 H_2O_2 生成高价铁的速率提高 49 倍, 对底物的催化降解速率提高 25 倍, 且其自氧化速率降低 70%。CD-Fe-TAML 在 pH 为 3.0~10.0 范围内的稳定性比 Fe-TAML 的稳定性提高 0.7~699 倍, 其中, 在 pH 为 3.0~7.0 范围内提高 33~699 倍。CD-Fe-TAML 的分子结构中的磺酸基官能团具有吸电子效应, 能增加活性中心中 Fe 离子的正电荷密度, 不仅加快 H_2O_2 的过氧键裂解和高价铁物种的生成, 提高 Fe-TAML 的催化活性, 还能提高其水解稳定性。同时, 分子结构中的 CD 基团具有“电子穿梭体”效应和包合作用, 前者通过加快活性中心 Fe-TAML 与 H_2O_2 之间的电子转移而促进高价铁物种的生成, 提高 Fe-TAML 的催化活性; 后者能通过对活性中心 Fe-TAML 的包合而抑制了其水解和自氧化反应, 提高其稳定性。与 Fe-TAML/ H_2O_2 相比, 在 pH 为 5.0~7.0 的范围内, CD-Fe-TAML/ H_2O_2 对有机微污染物的降解速率提高了 0.4~59 倍。在 pH 为 8.0 条件下, CD-Fe-TAML/ H_2O_2 对摩尔体积小于 $0.20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的啉虫脒和磺胺嘧啶等 9 种微污染物的降解速率提高 0.3~1.1 倍, 对摩尔体积大于 $0.20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的微污染物的降解速率没有显著性变化。碘离子的氧化实验结果显示, 水中的 I^- 没有被 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系氧化为 HIO 或 IO^- , 不会进一步与 DOM 反应生成碘代消毒副产物(I-DBPs)。同时, CD-Fe-TAML/ H_2O_2 对地表水样中微污染物的降解不受 DOM 和无机盐离子等水体组分的干扰。所构建的 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系具有比 Fe-TAML/ H_2O_2 体系更高的催化降解活性和稳定性, 在水体中有机微污染物去除方面具有应用潜力。

关键词: 环糊精键合 Fe-TAML; 催化剂; 过氧化氢; 有机微污染物; 氧化降解

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)07-3978-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202208235

Preparation of Catalyst Cyclodextrin-Fe-TAML to Activate H_2O_2 and Oxidize Organic Micropollutants in Water

LIU Qing-quan, CAI Ben-zhe, CAI Xi-yun*

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to improve the stability and catalytic activity of Fe-TAML, mono-6-oxy-cyclodextrin bonded Fe-TAML catalyst (CD-Fe-TAML) was prepared by bonding Fe-TAML with cyclodextrin (CD) through chlorosulfonation reaction, metal chelation reaction, and nucleophilic substitution reaction. The catalytic activity and stability of CD-Fe-TAML and the oxidation degradation efficiencies of 34 organic micropollutants such as antibiotics and pesticides by activation of H_2O_2 in water were studied. Compared with that of Fe-TAML, CD-Fe-TAML at pH 7.0 had a 49-fold and 25-fold increase in the rate of activating H_2O_2 to produce iron (V/IV)-oxo intermediates and the degradation rate of the substrate, respectively, and its self-oxidation rate was reduced by 70%. The stability of CD-Fe-TAML was 0.7-699 times higher than that of Fe-TAML in the pH range of 3.0-10.0. Specifically, the stability of CD-Fe-TAML was 33-699 times higher than that of Fe-TAML in the pH range of 3.0-7.0. The sulfonic acid group in the molecular structure of CD-Fe-TAML had an electrophilic effect, which could increase the positive charge density of Fe in the active center, accelerate the O-O bond cleavage of H_2O_2 and the generation of iron(V/IV)-oxo intermediates, improve the catalytic activity of Fe-TAML, and also improve its hydrolysis stability. Meanwhile, the CD group in the molecular structure had the “electron shuttle” effect and inclusion effect. The former could accelerate the electron transfer between the active center Fe-TAML and H_2O_2 to improve the catalytic activity of Fe-TAML. The latter could inhibit the hydrolysis and self-oxidation of the active center Fe-TAML by inclusion or binding of the hydrolysis sites and oxidation sites, thus improving its stability. The degradation efficiencies of micropollutants by CD-Fe-TAML/ H_2O_2 under weakly acidic and neutral conditions (in the pH range of 5.0-7.0) were 0.4-59 times higher than those of Fe-TAML/ H_2O_2 . The degradation efficiencies of CD-Fe-TAML/ H_2O_2 on nine micropollutants with a molar volume less than $0.20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, such as acetamiprid and sulfadiazine, were 0.3-1.1 times higher than that of Fe-TAML/ H_2O_2 at pH 8.0, and there were no significant differences between CD-Fe-TAML/ H_2O_2 and Fe-TAML/ H_2O_2 for micropollutants with a molar volume greater than $0.20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. The results of iodide oxidation by CD-Fe-TAML/ H_2O_2 showed that I^- was not oxidized to produce iodo-disinfection byproducts (I-DBPs). The degradation of micropollutants by CD-Fe-TAML/ H_2O_2 in the surface water sample was not disturbed by water components. The CD-Fe-TAML/ H_2O_2 system has a potential application in the removal of organic micropollutants from water.

Key words: CD-Fe-TAML; catalyst; H_2O_2 ; organic micropollutants; oxidation degradation

收稿日期: 2022-08-25; 修订日期: 2022-09-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1803803); 国家自然科学基金项目(21677024)

作者简介: 刘清泉(1987~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水体有机微污染控制, E-mail: qqliu@mail.dlut.edu.cn

* 通信作者, E-mail: xyuncai@dlut.edu.cn

农药和抗生素等多种有机污染物在地表水体中被频繁检出,其浓度水平通常处于 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1} \sim \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [1~5]。然而,水体中很多污染物难降解,能够在水体中长期存在,且通常具有毒性和内分泌干扰性 [6~9]。特别地,抗生素已被证明能够诱导抗性基因的产生 [10,11]。

高级氧化技术(AOPs)被认为是高效的水体有机污染物处理技术 [12~18]。但 AOPs 选择性差,处理微污染物时容易被溶解性有机质(DOM)和无机盐离子等水体组分干扰,不仅导致氧化剂的大量消耗,而且容易转化生成毒性副产物 [19~21]。例如,AOPs 容易将水中的卤素离子氧化为次卤酸或次卤酸根,与水中 DOM 反应转化为卤代消毒副产物(DBPs) [22~24]。因此,需要开发具有选择性的处理技术。

Fe-TAML 具有与 P450 酶和过氧化物酶的活性中心类似的结构,能够活化 H_2O_2 生成具有高氧化活性的 $\text{Fe}^{\text{IV/V}}$ 高价铁物种,可快速降解酚类、农药和抗生素等多种有机污染物 [25~30]。Fe-TAML/ H_2O_2 体系受 DOM 的影响较小,显示出一定的选择性 [26,31~33]。然而,与生物酶相比,Fe-TAML 的催化活性和稳定性仍然不高 [34,35]。由于 Fe-TAML 不含蛋白结构,只能与底物通过疏水作用和静电作用等发生弱的结合 [26],无法与底物发生特异性的结合,降低了 Fe-TAML 与底物的有效碰撞几率,导致催化活性下降。而且,Fe-TAML 在磷酸缓冲液、酸性和中性溶液中容易发生水解 [36,37],并在氧化过程中容易发生分子内的自氧化降解 [35]。这就导致 Fe-TAML/ H_2O_2 体系对酸性和中性水体的处理效果较差,并在实际处理过程中会逐渐失活,限制了其实际应用 [35]。

一系列不同结构的 Fe-TAML 催化剂通过在“头部”和“尾部”引入吸电子基团(例如卤素、硝基、磺酸基和氮甲基等)或引入双苯环结构被开发出来 [25,38,39]。其中,双苯环结构的 2b 和 2c 对底物 Orange II 的催化降解速率分别达到了 $2.6 \times 10^5 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $5.2 \times 10^5 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$,远高于第一代的“尾部”结构为甲基的 Fe-TAML 催化剂 1c [$4.95 \times 10^3 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$] [39]。但这两种高催化活性的催化剂的自氧化降解速率是 1c 的 67 倍和 283 倍 [39],说明这两种催化活性高的催化剂具有更差的稳定性,在实际氧化处理过程中更容易失活。

环糊精(cyclodextrin, CD)具有一个疏水性的纳米尺寸空腔,能通过立体匹配及氢键、疏水作用和范德华力等作用对有机化合物分子进行特异性包合,并能对客体分子的结构特性与反应性能起到调控作用 [40,41]。CD 还可通过拉近底物与 CD 键合的催

化活性中心之间的距离来提高反应效率 [42,43]。例如,酮基修饰 β -CD 可催化过氧化氢对苯甲醇的氧化反应,反应速率比无 CD 时提高 60 000 倍以上 [44]。可见环糊精可以作为类蛋白结构与催化活性中心结合构筑高效高选择性的超分子催化体系。

本文制备了环糊精键合 Fe-TAML 催化剂(CD-Fe-TAML),并采用质谱(MS)、傅里叶红外光谱(FTIR)和 X 射线衍射(XRD)对催化剂的结构进行表征;开展了 CD-Fe-TAML 的催化性能测试、稳定性测试和在不同 pH 值条件下活化 H_2O_2 降解去离子水中及地表水水样中有机微污染物的研究,来评估 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 在地表水体有机微污染物处理中的应用潜力。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

β -CD (AR)购自山东滨州智源生物科技有限公司;氯磺酸(AR)购自上海麦克林生化科技有限公司;二氯亚砷(AR)和过氧化氢(30%)购自天津市科密欧化学试剂有限公司;无水氯化铁、正丁基锂(溶于正己烷, $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、四氢呋喃(AR)、Orange II、番红 O、磺胺类和氯喹诺酮类等 9 种抗生素(纯度 98% 以上)购自北京百灵威科技有限公司;乙醚和 NaOH(AR)购自天津市东丽区天大化学试剂厂;丙酮(AR)购自天津进丰化工有限公司;碘化钾(AR)、2-碘苯酚(AR)、4-碘苯酚(AR)、氯酸钾(AR)和苯酚(AR)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;啉虫脒、除草定、酰胺类除草剂、新烟碱类杀虫剂、三唑类杀菌剂和磺酰脲类除草剂等 25 种农药(纯度 95%~99%)由大连瑞泽农药股份有限公司提供或购自山东滨农科技有限公司。实验用水为超纯水机(OKP-S020,上海涞科仪器有限公司)制备的去离子水。TAML 及 Fe-TAML 均为参照美国专利 US7060818 B2 自制 [45]。

1.2 CD-Fe-TAML 催化剂的制备与表征

参照美国专利,将 TAML 与氯磺酸在二氯亚砷的催化下进行氯磺酰化反应制备 TAML 磺酰氯 [46],将 TAML 磺酰氯与氯化铁通过金属螯合反应制备 Fe-TAML 磺酰氯 [45],将 Fe-TAML 磺酰氯与 β -CD 发生亲核取代反应制备 CD-Fe-TAML [47],并通过重结晶、硅胶柱层析和凝胶柱层析进行产物的纯化。对所制备产物,采用 Waters 公司微 MALDI-TOF 系统在负离子模式下进行 MS 分析,采用日本岛津 Prestige-21 傅立叶红外光谱仪进行 FTIR 分析,采用 Lab XRD-7000s 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析。

1.3 CD-Fe-TAML 催化剂的催化性能测试

以染料 Orange II 为探针分子,开展降解动力学实验来评估 CD-Fe-TAML 的催化性能^[39]. 改变催化剂浓度,在比色皿中加入 Orange II (pH 为 7.0)、CD-Fe-TAML 和 H_2O_2 ,使得三者的浓度分别为 27、0.1 ~ 1.0 和 440 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 加入 H_2O_2 后,采用 HITACHI U-2900 紫外-可见分光光度计记录染料在 485 nm 波长处的吸光度变化. 改变氧化剂

浓度,设置 Orange II、CD-Fe-TAML 和 H_2O_2 的浓度分别为 360、100 和 100 ~ 1 000 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,记录吸光度变化. 改变底物浓度,设置 Orange II、CD-Fe-TAML 和 H_2O_2 的浓度分别为 10 ~ 100、100 和 1 000 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,记录吸光度变化. 根据 Fe-TAML 的催化过程(图 1),对 CD-Fe-TAML 的催化降解动力学参数 k_1 、 k_{II} 和 k_i 进行测定(k_{-1} 的值可忽略)^[39].

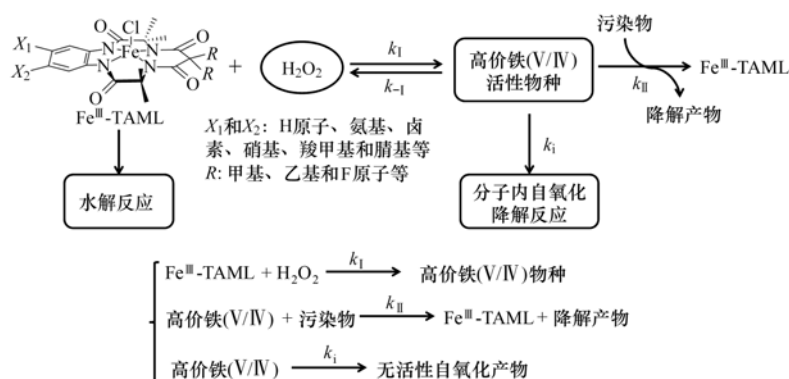


图 1 Fe-TAML 的催化降解过程及动力学参数

Fig. 1 Catalytic degradation processes and kinetic parameters of Fe-TAML

CD-Fe-TAML 活化 H_2O_2 生成高价铁的速率 k_1 和 CD-Fe-TAML 对底物 orange II 的催化降解速率 k_{II} 通过方程(1)拟合得到,CD-Fe-TAML 的自降解速率 k_i 通过方程(2)计算得到^[39].

$$\text{rate} = \frac{k_1 k_{\text{II}} [\text{Fe}^{\text{III}}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{substrate}]}{k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{II}} [\text{substrate}]} \quad (1)$$

$$\ln \frac{[\text{substrate}]_0}{[\text{substrate}]_{\infty}} = \frac{k_{\text{II}}}{k_i} [\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{tot}} \quad (2)$$

式中,rate 为染料 orange II 的初始降解速率 [$\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$],通过降解动力学实验获取. $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 和 $[\text{substrate}]$ 分别为 CD-Fe-TAML、 H_2O_2 和 orange II 的初始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $[\text{substrate}]_0$ 和 $[\text{substrate}]_{\infty}$ 分别为 orange II 的初始浓度和降解后的最终浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{tot}}$ 为 CD-Fe-TAML 的总浓度,即初始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.4 CD-Fe-TAML 催化剂的稳定性测试

CD-Fe-TAML 的稳定性测试步骤为:分别配置 pH 为 3.0 ~ 10.0 的水溶液,取水溶液加入到比色皿中,依次加入 CD-Fe-TAML 和 H_2O_2 ,使其浓度分别为 0.25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 采用紫外-可见分光光度计测试上述溶液在 365 nm 波长处的吸光度的变化. 水解稳定性的测试步骤为:分别配置 pH 为 3.0 ~ 10.0 的水溶液,取水溶液加入到比色皿中,加入 CD-Fe-TAML 使其浓度为 0.25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,检测上述水溶液在 365 nm 处的吸光度^[37]. 采用一级反应动力学模型计算自降解速率

和水解反应速率.

1.5 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对有机微污染物的降解性能测试

在锥形瓶中加入浓度为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 34 种有机微污染物(25 种农药和 9 种抗生素)的混标溶液,分别调节 pH 为 5.0 ~ 8.0,先后加入 CD-Fe-TAML 和 H_2O_2 使其浓度分别为 10 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 0、1、2、4、8、15、30 和 60 min 时取样,并依次用过氧化氢酶和 HCl 溶液(0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)淬灭反应. 样品中的微污染物采用 Water-MA HPLC-MS/MS 进行分析^[48].

1.6 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对碘离子的氧化实验

取 1.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘离子溶液加入到锥形瓶中,调节 pH 到 8.0,依次加入 CD-Fe-TAML 和 H_2O_2 使 CD-Fe-TAML 的浓度为 10 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,过氧化氢的浓度为 1.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡反应. 定时取样,依次加入过氧化氢酶和 HCl 溶液淬灭反应. 采用离子色谱仪(ICS-1100)对样品中 I^- 和 IO_3^- 浓度进行测定. 在锥形瓶中加入浓度为 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 I^- 溶液,加入定量的 CD-Fe-TAML 和 H_2O_2 使得催化剂、氧化剂和 I^- 的浓度比为 1:1 000:100,反应 1 h 后淬灭反应. 在淬灭后的反应溶液中加入苯酚(能与 HIO/IO^- 快速反应生成 2-碘苯酚和 4-碘苯酚),采用 HPLC (Hitachi L2000)测定 2-碘苯酚和 4-碘苯酚的浓度来计算生成的 HIO/IO^- 浓度^[23,24].

1.7 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对地表水水样中有机污染物的降解实验

采集了大连凌水水库表层水样(距水面 0 ~ 20 cm), 采用水样快速检测仪测得水样 pH 为 7.3, 电阻率为 $1931 \Omega \cdot \text{cm}$. 采用 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜对水样进行过滤, 去除悬浮颗粒物. 利用耶拿 multi N/C 3100 TOC 分析仪测得过滤后的水样的 ρ [总有机碳 (TOC)] (以 C 计) 为 $(8.85 \pm 0.15) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在过滤后的水样中加入 34 种微污染物混标制得浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的有机污染水样. 在 pH 为 5.0、6.0 和 7.3 条件下, 开展了 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对水样中微污染物的降解实验, 实验步骤与去离子水中相同.

2 结果与讨论

2.1 CD-Fe-TAML 的制备及表征

CD-Fe-TAML 的 MS 谱图显示, 相对丰度为

100% 的质谱峰的 m/z 为 1 622, CD 与 Fe-TAML 磺酰氯发生单取代反应脱去一个 HCl 分子得到的产物 [M] 的相对分子量为 1 623, $[\text{M}-\text{H}^+]^-$ 的质谱峰的 m/z 为 1 622, 表明所制备的催化剂为 CD 单取代 Fe-TAML [图 2(a)]. FTIR 表征结果表明, 合成的 CD-Fe-TAML 包含了 CD ($-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$) 和磺酰化 Fe-TAML (苯环、 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{SO}_2-$) 的基团结构 [图 2(b)]. XRD 表征结果表明, CD-Fe-TAML 包含了 CD 和 Fe-TAML 的晶体结构 [图 2(c)]. 在与本文中 Fe-TAML 磺酰氯与 β -CD 的亲核取代反应相同的条件下, 对甲苯磺酰氯与 β -CD 结构中的 6 位羟基发生了亲核取代反应, 制得了单-6-氧-对甲苯磺酰基- β -环糊精 (6-O-monotosyl- β -cyclodextrin) [40,49,50], 表明本研究制备的 CD-Fe-TAML 为单-6-氧-CD-磺酰基-Fe-TAML.

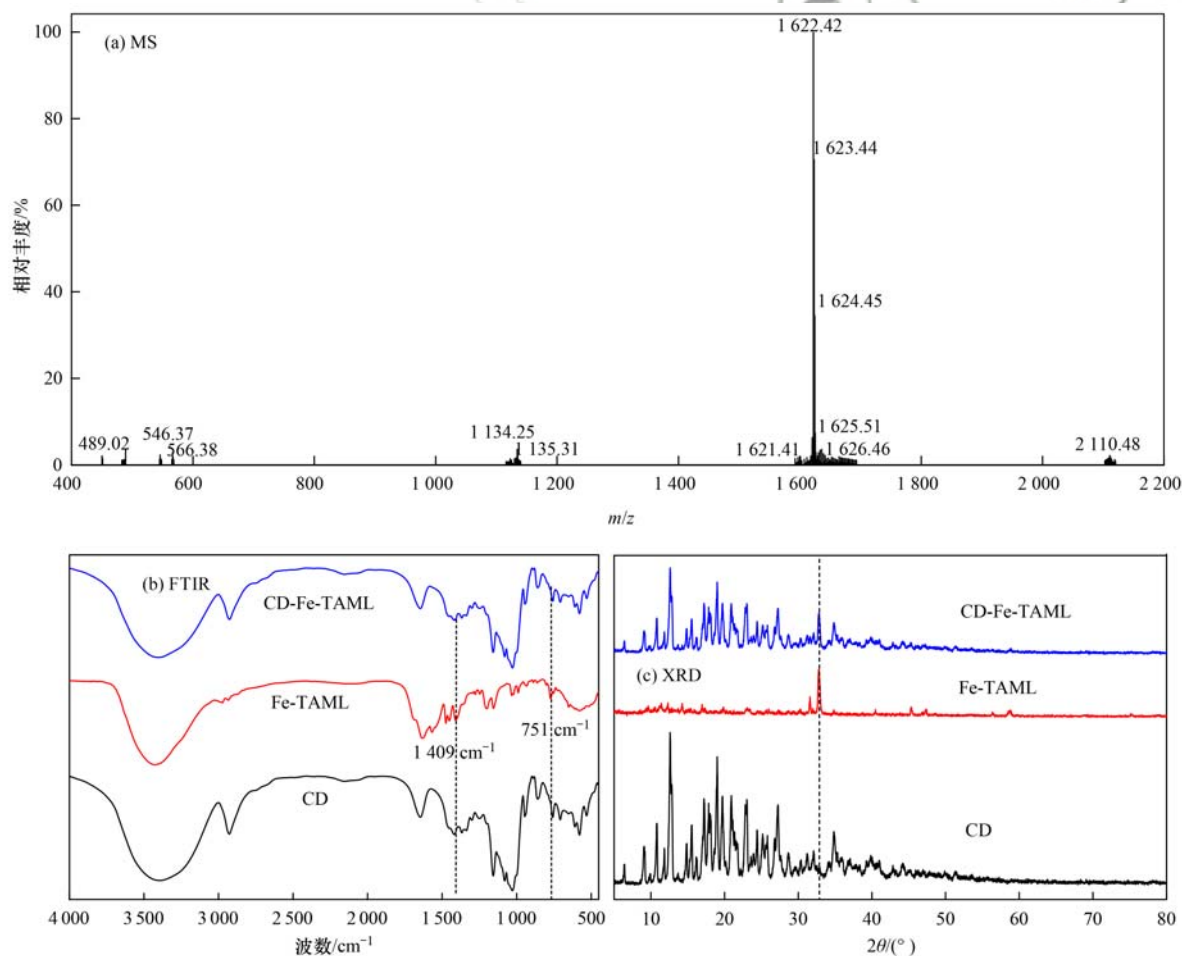


图 2 CD-Fe-TAML 的 MS、FTIR 和 XRD 谱图

Fig. 2 MS, FTIR, and XRD images of CD-Fe-TAML

2.2 CD-Fe-TAML 催化剂的催化性能

表 1 比较了 CD-Fe-TAML、Fe-TAML、Fe-TAML/CD 混合体系和目前开发的 Fe-TAML 的催化降解动力学参数^[39]. 与催化剂 1c 相比, CD-Fe-

TAML 催化剂活化 H_2O_2 生成高价铁的速率 k_1 提高 49 倍, 自降解速率 k_i 降低 70%, 最终 CD-Fe-TAML 催化剂对污染物的催化降解速率 k_{II} 提高 25 倍. 与目前开发的 Fe-TAML 催化剂相比, CD-Fe-TAML 体系

的 k_1 和 k_{11} 值[分别为 $1460\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $1.5\times 10^5\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$]均与活性最高的催化剂 2b [k_1 和 k_{11} 分别为 $1850\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $2.6\times 10^5\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$]和 2c [k_1 和 k_{11} 分别为 $1900\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $5.2\times 10^5\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$]接近. 而 CD-Fe-TAML 的 k_i 值($8.0\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$)与自氧化降解反应较慢的 1a (k_i 为 $9.0\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$)相当,比 2b 和 2c (k_i 分别为 $2.0\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ 和 $8.5\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$)小很多^[39].

表 1 CD-Fe-TAML 的催化降解性能参数对比

Table 1 Comparison of kinetic parameters of CD-Fe-TAML

Fe-TAML	$X_1/X_2/R^{1)}$	$k_1/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	$k_{11}\times 10^4/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	$k_i\times 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	数据来源
CD-Fe-TAML	CD-SO ₂ /H/Me	1460 ± 60	15 ± 2	0.08 ± 0.01	自测
1c	H/H/Me	29.4 ± 0.3	0.573 ± 0.005	0.27 ± 0.03	
Fe-TAML/CD	H/H/Me	19.8 ± 0.2	0.387 ± 0.009	0.10 ± 0.02	
1a	H/H/Et	1.8 ± 0.1	0.28 ± 0.01	0.09 ± 0.01	文献[39]
1b	NH ₂ /H/Me	28 ± 2	0.42 ± 0.02	1.15 ± 0.07	
1c	H/H/Me	31.4 ± 0.1	0.495 ± 0.002	0.30 ± 0.01	
1d	CO ₂ Me/H/Me	38 ± 1	0.73 ± 0.01	0.11 ± 0.01	
1e	Me/Me/Me	49 ± 3	0.90 ± 0.05	0.42 ± 0.01	
1f	NO ₂ /H/Me	152 ± 5	2.7 ± 0.2	0.34 ± 0.02	
1g	NO ₂ /H/F	350 ± 2	4.1 ± 0.1	1.1 ± 0.3	
1h	Cl/Cl/F	361 ± 1	12 ± 1	2.50 ± 0.03	
2a	Cl/Cl/Me	1490 ± 20	4.0 ± 0.2	11.0 ± 0.4	
2b	CN/H/Me	1850 ± 90	26 ± 1	20 ± 1	
2c	NO ₂ /H/Me	1900 ± 100	52 ± 7	85 ± 6	
3a	H/H/Ph	85 ± 3	0.19 ± 0.01	0.23 ± 0.05	
3b	H/H/Me	140 ± 20	2.3 ± 0.2	3.0 ± 0.4	
3c	NO ₂ /H/Me	1500 ± 30	6.8 ± 0.7	2.2 ± 0.3	
4	-/-/Me ²⁾	0.63 ± 0.02	$(1.19\pm 0.03)\times 10^{-4}$	$(4.1\pm 0.1)\times 10^{-4}$	

1) X_1 和 X_2 为 Fe-TAML“头部”结构中苯环上的取代基,包括 H 原子、卤素、氨基和硝基等; R 为 Fe-TAML“尾部”结构的取代基,包括烷基、苯环和 F 原子等; 2) 催化剂 4 是“头部”结构为 2,3-二甲基丁烷的 Fe-TAML,不含苯环结构

通过对不同的催化剂的动力学参数进行多元线性回归分析发现, $\lg k_{11}$ 和 $\lg k_i$ 与 $\lg k_1$ 分别具有式(3) ($R^2=0.748$, $P<0.001$) 和式(4) ($R^2=0.605$, $P<0.001$) 的关系. $\lg k_{11}$ 和 $\lg k_i$ 均与 $\lg k_1$ 显著正相关,说明催化剂活化 H_2O_2 生成高价铁的活性越高,对底物的催化降解活性和自降解活性均越高. 而本研究制备的 CD-Fe-TAML 的催化降解活性较高,但自降解速率较低. 说明 CD 键合不仅提高了 Fe-TAML 的催化活性,还提高了其稳定性.

$$\lg k_{11} = 1.935 + 1.061 \lg k_1 \tag{3}$$

$$\lg k_i = -5.086 + 0.907 \lg k_1 \tag{4}$$

Collins 团队报道了在 Fe-TAML 分子“头部”或“尾部”结构中引入卤素、硝基和磺酸基等吸电子基团,具有吸电子效应,能够提高 Fe-TAML 的中心 Fe 离子的正电荷密度,加快 Fe-TAML 活化 H_2O_2 反应中过氧键的断裂,促进 k_1 的提高和高价铁活性物种的生成,提高 Fe-TAML 的催化活性^[39,51]. CD-Fe-TAML 结构中引入的强吸电子基团磺酸基也能促进 Fe-TAML 活化 H_2O_2 的反应,提高活性中心 Fe-TAML 的催化活性. 有研究提出 CD 可作为“电子穿梭体”加快铁卟啉的 Fe 与 H_2O_2 之间的电子转移过程,进而加快高价铁的生成^[52,53],说明 CD-Fe-TAML

结构中的 CD 还可作为电子穿梭体,通过加快电子转移促进活性中心 Fe-TAML 活化 H_2O_2 的反应,进而也能提高活性中心 Fe-TAML 的催化活性. 同时,吸电子基团的引入对 Fe-TAML 的水解反应具有显著的抑制作用^[36,51],说明 CD-Fe-TAML 结构中的磺酸基能抑制活性中心 Fe-TAML 的水解,提高其水解稳定性. 文献报道了与 Fe-TAML 结构类似的铁卟啉键合在 CD 小口上可通过包合作用限制了活性中心 Fe 与自氧化降解位点的接触,抑制了其自氧化反应^[44,45]. CD-Fe-TAML 结构中的 CD 基团也能对活性中心 Fe-TAML 的自氧化位点进行空腔包合或结合,抑制其自氧化反应,促进其氧化稳定性的提高. CD-Fe-TAML 的 k_1 提高和 k_i 降低促进其对底物的催化降解反应加快,使得其 k_{11} 提高. 此外,CD 对底物的包合可拉近底物与 CD 上修饰的催化活性中心的距离,加快底物的催化反应^[42~44,53]. CD-Fe-TAML 中 Fe-TAML 键合在 CD 的小口上,底物能从 CD 大口进入到空腔中拉近底物与活性中心 Fe-TAML 的距离,促进二者的接触,加快对底物的催化降解反应.

对照实验显示,与 Fe-TAML 相比,Fe-TAML/CD 混合体系的 k_1 和 k_i 分别下降了 33% 和 63%,导致其 k_{11} 下降了 35% (表 1). 刘师宇等^[54] 的研究发现

β -CD 可通过对阿特拉津的光解活性位点氯原子及异丙基进行包合,限制其与光子的接触,进而抑制阿特拉津的光解.这说明 CD 对 Fe-TAML 的包合或结合可限制 Fe-TAML 与 H_2O_2 的接触,导致 Fe-TAML 的 k_i 下降. Fukushima 等^[55]的研究发现羟丙基- β -环糊精 (HPCD) 可以通过与铁卟啉形成包合物抑制铁卟啉的自氧化降解.这说明 CD 对 Fe-TAML 的包合可抑制其自氧化反应,使得 Fe-TAML 的 k_i 下降. Fe-TAML/CD 混合体系的 k_i 下降会导致其 k_{II} 下降.此外,CD 还可通过对底物的包合限制其反应位点与活性物质的接触,抑制底物的降解.如 Possetto 等^[56]的研究发现 β -CD 会通过包合作用抑制生物丙烯菊酯的光-Fenton 氧化.这说明 CD 对底物的空腔包合能

够限制底物与高价铁活性物种的接触,也会导致 k_{II} 下降.

2.3 CD-Fe-TAML 催化剂的稳定性

在催化剂和 H_2O_2 浓度分别为 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,CD-Fe-TAML 的自降解速率在 pH 为 3.0 ~ 7.0 的范围内从 0.013 min^{-1} 逐渐下降到 $8.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,在 pH 为 8.0 ~ 10.0 的范围内从 $1.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 逐渐上升到 $5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (图 3). CD-Fe-TAML 的稳定性在 pH 为 3.0 ~ 7.0 的范围内比 Fe-TAML 提高 33 (pH 为 7.0) ~ 699 (pH 为 3.0) 倍,在 pH 为 8.0 ~ 10.0 的范围内比 Fe-TAML 提高 0.7 (pH 为 8.0) ~ 3.1 (pH 为 10.0) 倍.

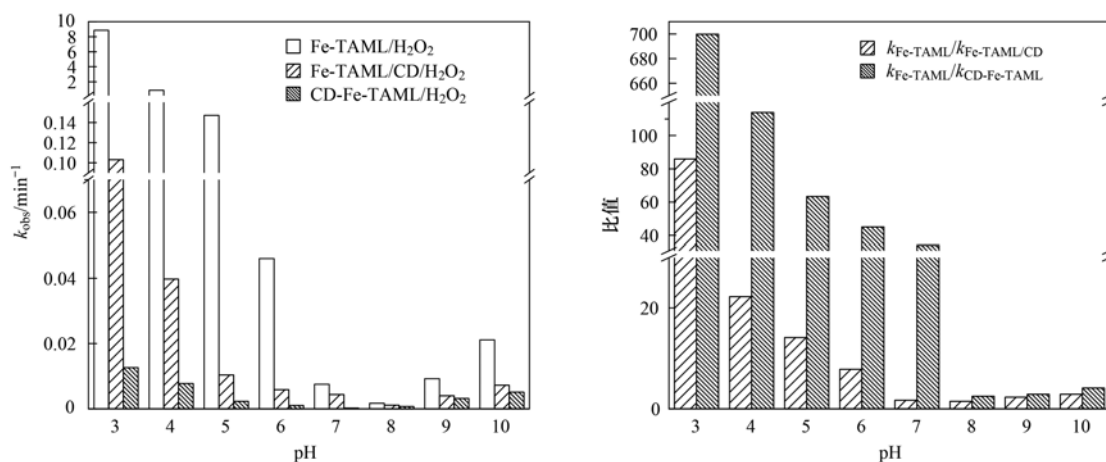


图 3 不同 pH 值条件下 CD-Fe-TAML 催化剂的稳定性

Fig. 3 Stability of CD-Fe-TAML catalyst at different pH values

CD-Fe-TAML 的水解反应速率随 pH 的升高逐渐降低,在 pH 为 3.0 ~ 7.0 的范围内从 0.013 min^{-1} 逐渐下降到 $5.7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,在 pH 为 8.0 及以上时 CD-Fe-TAML 的水解速率可忽略 (图 4). CD-Fe-TAML 在 pH 为 3.0 ~ 7.0 的范围内水解稳定性比 Fe-TAML 提高 47 (pH 为 7.0) ~ 703 (pH 为 3.0)

倍,在 pH 为 8.0 ~ 10.0 范围内的水解稳定性与对照体系无显著性差异.结果表明,CD 的键合显著提高了 Fe-TAML 在酸性和中性条件下的水解稳定性.

Fe-TAML 分子中四氨基铁在酸性或中性溶液中容易发生酸催化水解反应,导致 Fe^{3+} 从 TAML 配体中脱出而失去活性^[37].前文提到 CD-Fe-TAML 结

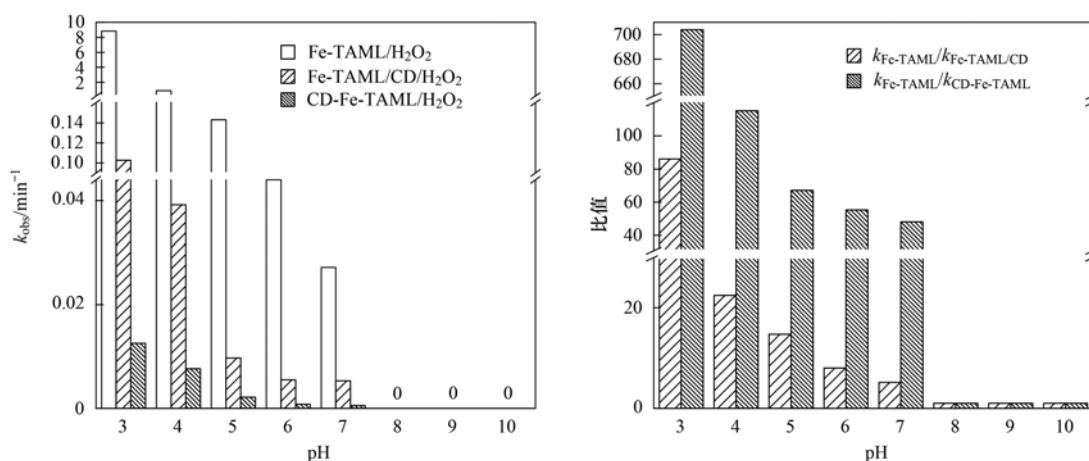
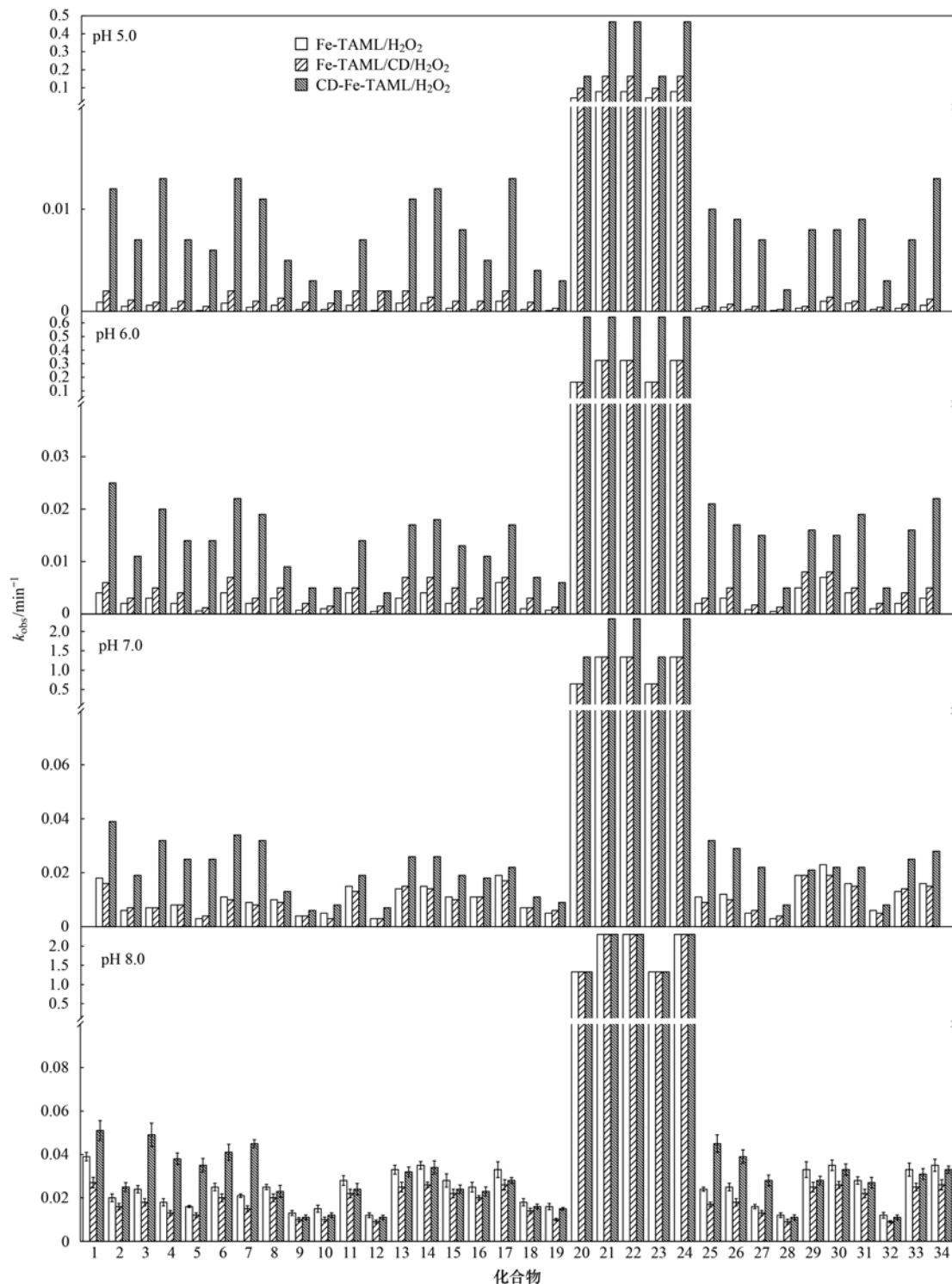


图 4 不同 pH 值条件下 CD-Fe-TAML 催化剂的水解稳定性

Fig. 4 Hydrolytic stability of CD-Fe-TAML catalyst at different pH values

构中引入的磺酸基提高了 Fe-TAML 的水解稳定性. Fe-TAML/CD 混合体系中 Fe-TAML 的水解稳定性比单独 Fe-TAML 提高了 4.2 (pH 为 7.0) ~ 85 (pH 为 3.0) 倍. Zhang 等^[57] 和 Choudhury 等^[58] 的研究均

发现 HPCD 对药物的包合能够抑制药物的水解反应,说明 Fe-TAML/CD 混合体系中的 CD 对 Fe-TAML 水解位点的包合也会限制 Fe-TAML 水解位点四氨基铁与 H^+ 的接触,抑制 Fe-TAML 的酸催化



1. 啉虫脒, 2. 磺胺嘧啶, 3. 磺胺甲噁唑, 4. 磺胺噻唑, 5. 磺胺密特, 6. 诺氟沙星, 7. 噻菌灵, 8. 吡虫啉, 9. 百菌清, 10. 腈菌唑, 11. 甲霜灵, 12. 噻虫嗪, 13. 三唑酮, 14. 三唑醇, 15. 二嗪磷, 16. 戊唑醇, 17. 甲基硫菌灵, 18. 甲磺隆, 19. 烟嘧磺隆, 20. 除草定, 21. 乙草胺, 22. 异丙甲草胺, 23. 异丙威, 24. 马拉硫磷, 25. 磺胺二甲嘧啶, 26. 磺胺氯哒唑, 27. 磺胺间甲氧嘧啶, 28. 恩诺沙星, 29. 苯磺隆, 30. 啉菌酯, 31. 吡嘧磺隆, 32. 砒嘧磺隆, 33. 氯吡嘧磺隆, 34. 磺酰磺隆

图 5 不同 pH 条件下 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 对有机微污染物的降解速率

Fig. 5 Degradation rates of organic micropollutants by CD-Fe-TAML/ H_2O_2 under different pH values

水解. 而 CD-Fe-TAML 结构中的 CD 也能对活性中心 Fe-TAML 的水解位点进行部分包合或结合, 抑制其水解反应. CD-Fe-TAML 在 pH 为 3.0 ~ 7.0 的范围内的水解稳定性的提升程度是 Fe-TAML/CD 体系的 4 ~ 8 倍, 说明 CD-Fe-TAML 引入磺酸基使得活性中心 Fe-TAML 的结构稳定性的提高是活性中心 Fe-TAML 的水解稳定性提升的主要原因.

根据自降解反应速率和水解反应速率对 CD-Fe-TAML 的自氧化反应速率进行了计算, CD-Fe-TAML 的自氧化反应速率在 pH 为 3.0 ~ 10.0 的范围内从 $1.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 逐渐上升至 $5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. CD-Fe-TAML 在 pH 为 3.0 ~ 7.0 范围内的氧化稳定性比 Fe-TAML 提高 0.26 (pH 为 7.0) ~ 39 (pH 为 3.0) 倍, 在 pH 为 8.0 ~ 10.0 范围内的氧化稳定性比 Fe-TAML 提高 0.7 (pH 为 8.0) ~ 3.1 (pH 为 10.0) 倍. 可见, CD-Fe-TAML 在酸性和中性条件下稳定性的提高主要是由于活性中心 Fe-TAML 的水解反应被抑制, 在碱性条件下稳定性的提高主要是由于活性中心 Fe-TAML 的自氧化反应被抑制.

Fe-TAML“尾部”结构中的烷基被分子内的活性中心高价铁氧化, 导致 Fe-TAML 开环而失去活性^[38]. CD-Fe-TAML 结构中的 CD 基团对“尾部”烷基的包合或结合能够限制其与活性中心的接触, 抑制活性中心 Fe-TAML 的自氧化反应. Fe-TAML/CD 混合体系的自氧化速率与 CD-Fe-TAML 体系相差不大, 也说明了 CD 对自氧化位点的包合或结合是 CD-Fe-TAML 的氧化稳定性提高的主要原因.

2.4 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对有机微污染物的降解性能

在催化剂、 H_2O_2 和有机微污染物的浓度分别为 $10 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对 34 种有机微污染物的降解率和降解速率均随 pH 值升高而升高. 在 pH 为 5.0 时, 34 种微污染物在 60 min 内的降解率达到 14% ~ 100%, 一级降解速率达到 $0.002 \sim 0.47 \text{ min}^{-1}$. 当 pH 升高到 8.0 时, 60 min 内的降解率达到 35% ~ 100%, 降解速率达到 $0.011 \sim 2.3 \text{ min}^{-1}$ (图 5).

CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系在弱酸性和中性条件 (pH 分别为 5.0、6.0 和 7.0) 下对 34 种微污染物的降解速率均比 Fe-TAML/ H_2O_2 体系显著提高, 其中, 在 pH 为 5.0 时提高 2.8 ~ 59 倍, 在 pH 为 6.0 时提高 1.0 ~ 22.3 倍, 在 pH 为 7.0 时提高 0.4 ~ 7.3 倍. CD-Fe-TAML 在弱酸性和中性条件下对微污染物的催化性能的提高主要是由活性中心 Fe-TAML 的水

解稳定性的提高贡献的.

在弱碱性条件 (pH 为 8.0) 下, 与 Fe-TAML/ H_2O_2 体系相比, CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对 10 种微污染物的降解速率提高了 0.3 ~ 1.1 倍, 对其余污染物的降解速率无显著性差异 (图 5). 其中 9 种降解加快的微污染物的摩尔体积小于 $0.20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 16 种降解速率无显著性差别的微污染物的摩尔体积大于 $0.23 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 该结果表明, 摩尔体积小的微污染物更容易从 CD 的大口进入到空腔中与 Fe-TAML 接触和反应. 而摩尔体积大的微污染物不容易进入 CD 空腔, 限制其与 Fe-TAML 的接触, 抑制其降解.

2.5 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系产生 I-DBPs 的潜力评估

CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系氧化碘离子实验结果显示, 在氧化过程中 I^- 浓度 ($1.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 未发生显著性变化 (图 6). 在 I^- ($20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的氧化反应后的溶液中加入苯酚溶液, 未检出 2-碘苯酚和 4-碘苯酚的生成 (检出限均为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 说明 I^- 的氧化反应后的溶液中未检出 HIO 或 IO^- . 而且, 其反应过程中未检出 IO_3^- (检出限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Shin 等^[59] 的研究发现高铁酸盐会将碘离子氧化为 HIO 或 IO^- , 进一步快速被氧化为 IO_3^- , 中间产物 HIO 或 IO^- 不会与 DOM 反应生成 I-DBPs. 而 Shin 等^[60] 的研究发现 O_3 、 KMnO_4 、PMS 和 Fe(VI) 等体系均能将碘离子氧化为 HIO 或 IO^- , 但加入 H_2O_2 后会快速被还原为 I^- . 结果说明, 在 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系中 I^- 没有转化为 HIO 或 IO^- , 不会与 DOM 反应生成 I-DBPs.

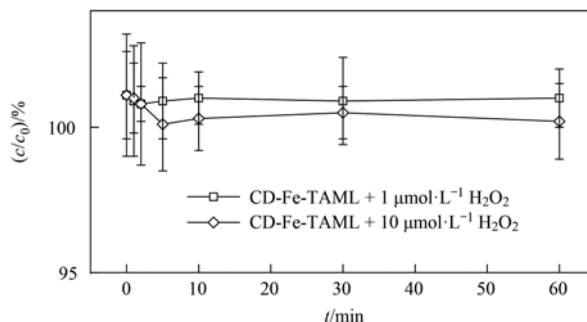
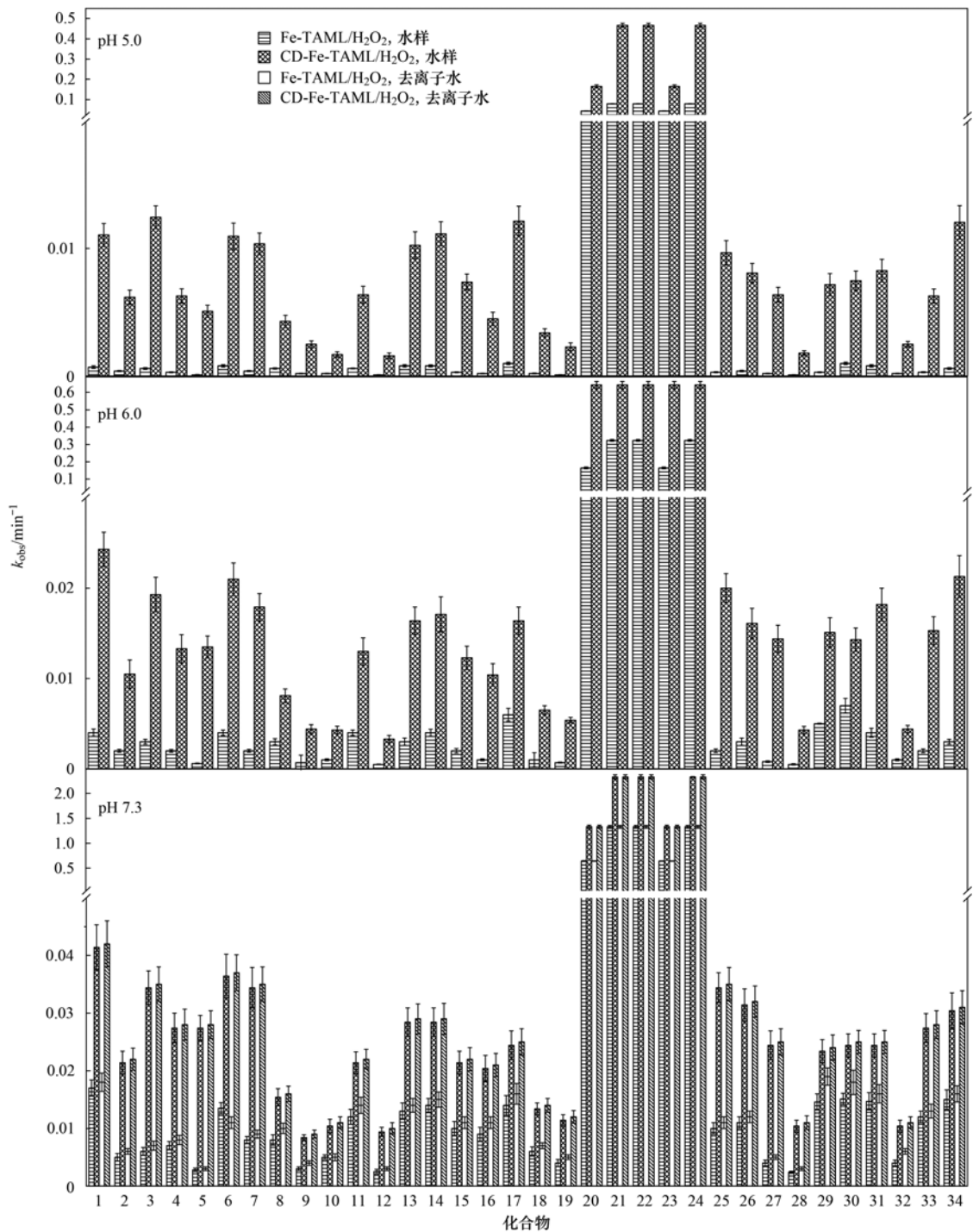


图 6 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系氧化碘离子实验结果

Fig. 6 Experimental results of iodide oxidation in CD-Fe-TAML/ H_2O_2 system

2.6 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对地表水水样中有机微污染物的去除

在 pH 为 5.0、6.0 和 7.3 条件下, CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系 1 h 内对地表水水样中 34 种有机微污染物的去除率分别达到 13% ~ 100%、17% ~ 100% 和 31% ~ 100%, 降解速率分别达到 $0.002 \sim 0.47$ 、 $0.003 \sim 0.64$ 和 $0.009 \sim 2.3 \text{ min}^{-1}$ (图 7).



1. 啉虫脒, 2. 磺胺嘧啶, 3. 磺胺甲噁唑, 4. 磺胺噻唑, 5. 磺胺密特, 6. 诺氟沙星, 7. 噻菌灵, 8. 吡虫啉, 9. 百菌清, 10. 腈菌唑, 11. 甲霜灵, 12. 噻虫嗪, 13. 三唑酮, 14. 三唑醇, 15. 二嗪磷, 16. 戊唑醇, 17. 甲基硫菌灵, 18. 甲磺隆, 19. 烟嘧磺隆, 20. 除草定, 21. 乙草胺, 22. 异丙甲草胺, 23. 异丙威, 24. 马拉硫磷, 25. 磺胺二甲嘧啶, 26. 磺胺氯哒嗪, 27. 磺胺间甲氧嘧啶, 28. 恩诺沙星, 29. 苯磺隆, 30. 噻菌酯, 31. 苄嘧磺隆, 32. 砒嘧磺隆, 33. 氯吡嘧磺隆, 34. 磺酰磺隆

图 7 CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对地表水水样中有机微污染物的降解速率

Fig. 7 Degradation rates of organic micropollutants by CD-Fe-TAML/ H_2O_2 system in surface water samples

CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系在水样中对 34 种有机微污染物的降解速率与在去离子水中的降解速率无显著性差异,说明水样中的天然组分未对催化降解反应产生明显干扰. 与 Fe-TAML/ H_2O_2 体系相比,CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系在 pH 为 5.0、6.0 和

7.3 条件下对 34 种有机微污染物的降解速率分别提高了 2.8 ~ 63、1.3 ~ 26 和 0.6 ~ 8.8 倍,略高于去离子水中的实验结果. 结果表明,CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对地表水水样中微污染物的降解性能也显著高于 Fe-TAML/ H_2O_2 体系,且不受水体组分

干扰。

3 结论

(1) 制备了 6 位单取代的 CD 键合 Fe-TAML。与 Fe-TAML 相比, CD-Fe-TAML 在 pH 为 7.0 条件下活化 H_2O_2 生成高价铁的速率提高 49 倍, 自氧化速率下降 70%, 对 Orange II 的催化降解速率提高 25 倍。

(2) CD-Fe-TAML 在弱酸性和中性溶液中对 34 种有机微污染物的催化降解性能比 Fe-TAML 提高 0.4 ~ 59 倍。在弱碱性溶液中, 9 种摩尔体积小于 $0.20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的微污染物分子更容易从 CD 大口进入空腔中与 Fe-TAML 接触, 降解性能提高 0.3 ~ 1.1 倍。

(3) CD-Fe-TAML/ H_2O_2 体系对地表水样中 34 种有机微污染物的降解速率比 Fe-TAML/ H_2O_2 体系提高 0.6 ~ 63 倍, 不受水体组分干扰, 且没有产生 I-DBPs, 是一种有效的消除水体中有机微污染物的方法。

参考文献:

- [1] Winchell M F, Snyder N J. Comparison of simulated pesticide concentrations in surface drinking water with monitoring data: explanations for observed differences and proposals for a new regulatory modeling approach [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, **62**(2): 348-359.
- [2] Vieno N M, Härkki H, Tuhkanen T, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(14): 5077-5084.
- [3] Benotti M J, Trenholm R A, Vanderford B J, *et al.* Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U. S. drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(3): 597-603.
- [4] 武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 等. 长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(6): 2996-3004.
- Wu J M, Wei L, Peng J Q, *et al.* Spatiotemporal distribution and risk assessment of pharmaceuticals in typical drinking water sources in the middle reaches of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 2996-3004.
- [5] 刘昔, 王智, 王学雷, 等. 我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2094-2100.
- Liu X, Wang Z, Wang X L, *et al.* Status of antibiotic contamination and ecological risks assessment of several typical Chinese surface-water environments [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2094-2100.
- [6] 范丹丹, 刘红玲, 杨柳燕. 我国地表水新烟碱类杀虫剂对水生生物安全的威胁 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(6): 2987-2995.
- Fan D D, Liu H L, Yang L Y. Neonicotinoid insecticides threaten surface waters at the national scale in China [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 2987-2995.
- [7] 张琴, 包丽颖, 刘伟江, 等. 我国饮用水水源内分泌干扰物的污染现状分析 [J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(2): 91-96.
- Zhang Q, Bao L Y, Liu W J, *et al.* Current status of endocrine disrupting chemicals pollution in drinking water source of China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(2): 91-96.
- [8] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, *et al.* The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. *Science*, 2006, **313**(5790): 1072-1077.
- [9] Hayes T B, Khoury V, Narayan A, *et al.* Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*) [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, **107**(10): 4612-4617.
- [10] Storteboom H, Arabi M, Davis J G, *et al.* Tracking antibiotic resistance genes in the South Platte River basin using molecular signatures of urban, agricultural, and pristine sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(19): 7397-7404.
- [11] Zarei-Baygi A, Harb M, Wang P, *et al.* Evaluating antibiotic resistance gene correlations with antibiotic exposure conditions in anaerobic membrane bioreactors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(7): 3599-3609.
- [12] Abdelmelek S B, Greaves J, Ishida K P, *et al.* Removal of pharmaceutical and personal care products from reverse osmosis retentate using advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3665-3671.
- [13] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, **452**(7185): 301-310.
- [14] 张彪军, 赵姚云川, 房岐, 等. 光助-二茂铁/ H_2O_2 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 5043-5050.
- Zhang B J, Zhao Y Y C, Fang Q, *et al.* Photo-assisted degradation of sulfamethazine by ferrocene-catalyzed heterogeneous Fenton-like system [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5043-5050.
- [15] 徐冬莹, 余静, 郝旗, 等. 磁性 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 催化 H_2O_2 降解亚甲基蓝效能及机制 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(5): 2650-2661.
- Xu D Y, Yu J, Hao Q, *et al.* Efficiency and mechanism of degradation of methylene blue with H_2O_2 catalyzed by magnetic $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(5): 2650-2661.
- [16] 余雨清, 陈翔宇, 蔡权华, 等. Fe-cyclam/ H_2O_2 体系催化降解罗丹明 B 机制 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2746-2753.
- Yu Y Q, Chen X Y, Cai Q H, *et al.* Mechanisms of Fe-cyclam/ H_2O_2 system catalyzing the degradation of rhodamine B [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2746-2753.
- [17] 张少朋, 陈瑀, 白淑琴, 等. 氧氮铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明 B [J]. *环境科学*, 2019, **40**(11): 5009-5014.
- Zhang S P, Chen Y, Bai S Q, *et al.* Catalytic degradation of rhodamine B by FeOCl activated hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 5009-5014.
- [18] 冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 等. UV/ H_2O_2 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2129-2137.
- Feng X X, Du E D, Guo Y Q, *et al.* Degradation of organic sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/ H_2O_2 process: kinetics and factors [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2129-2137.

- [19] Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(20): 4141-4166.
- [20] Yang X, Rosario-Ortiz F L, Lei Y, *et al.* Multiple roles of dissolved organic matter in advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(16): 11111-11131.
- [21] Ike I A, Karanfil T, Cho J, *et al.* Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes-a critical review [J]. *Water Research*, 2019, **164**, doi: 10.1016/j.watres.2019.114929.
- [22] 楚文海, 肖融, 丁顺克, 等. 饮用水中的消毒副产物及其控制策略[J]. *环境科学*, 2021, **42**(11): 5059-5074.
- Chu W H, Xiao R, Ding S K, *et al.* Disinfection by-products in drinking water and their control strategies: a review [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5059-5074.
- [23] Dong H Y, Qiang Z M, Richardson S D. Formation of iodinated disinfection byproducts (I-DBPs) in drinking water: emerging concerns and current issues[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, **52**(4): 896-905.
- [24] Criquet J, Allard S, Salhi E, *et al.* Iodate and iodo-trihalomethane formation during chlorination of iodide-containing waters: role of bromide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7350-7357.
- [25] Collins T J, Ryabov A D. Targeting of high-valent iron-TAML activators at hydrocarbons and beyond[J]. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(13): 9140-9162.
- [26] Liu Q Q, Fu Z Q, Wang Z Y, *et al.* Rapid and selective oxidation of refractory sulfur-containing micropollutants in water using Fe-TAML/H₂O₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **315**, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121535.
- [27] Gupta S S, Stadler M, Noser C A, *et al.* Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide[J]. *Science*, 2002, **296**(5566): 326-328.
- [28] Shappell N W, Vrabel M A, Madsen P J, *et al.* Destruction of estrogens using Fe-TAML/peroxide catalysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(4): 1296-1300.
- [29] Chanda A, Khetan S K, Banerjee D, *et al.* Total degradation of fenitrothion and other organophosphorus pesticides by catalytic oxidation employing Fe-TAML peroxide activators[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(37): 12058-12059.
- [30] Su H R, Yu C Y, Zhou Y F, *et al.* Quantitative structure-activity relationship for the oxidation of aromatic organic contaminants in water by TAML/H₂O₂ [J]. *Water Research*, 2018, **140**: 354-363.
- [31] Li H C, Shan C, Li W, *et al.* Peroxymonosulfate activation by iron(III)-tetraamidomacrocyclic ligand for degradation of organic pollutants via high-valent iron-oxo complex[J]. *Water Research*, 2018, **147**: 233-241.
- [32] Liu J S, Greenwood D R, Kuntz L, *et al.* Oxidative degradation of cylindrospermopsin and anatoxin-a by Fe^{III}-B*/H₂O₂ [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2022, **8**(2): 385-395.
- [33] Xian Z Y, Liang S J, Jin X, *et al.* Application of Fe^{III}-TAML/H₂O₂ system for treatment of fluoroquinolone antibiotics [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **99**: 110-118.
- [34] Ghosh A, Mitchell D A, Chanda A, *et al.* Catalase-peroxidase activity of iron(III)-TAML activators of hydrogen peroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(45): 15116-15126.
- [35] Chanda A, Ryabov A D, Mondal S, *et al.* Activity-stability parameterization of homogeneous green oxidation catalysts [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2006, **12**(36): 9336-9345.
- [36] Polshin V, Popescu D L, Fischer A, *et al.* Attaining control by design over the hydrolytic stability of Fe-TAML oxidation catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(13): 4497-4506.
- [37] Ghosh A, Ryabov A D, Mayer S M, *et al.* Understanding the mechanism of H⁺-induced demetalation as a design strategy for robust iron(III) peroxide-activating catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(41): 12378-12379.
- [38] Collins T J. TAML oxidant activators: a new approach to the activation of hydrogen peroxide for environmentally significant problems[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, **35**(9): 782-790.
- [39] DeNardo M A, Mills M R, Ryabov A D, *et al.* Unifying evaluation of the technical performances of iron-tetra-amido macrocyclic ligand oxidation catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(9): 2933-2936.
- [40] Crini G. Review: a history of cyclodextrins [J]. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(21): 10940-10975.
- [41] Del Valle E M M. Cyclodextrins and their uses: a review [J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**(9): 1033-1046.
- [42] Breslow R, Dong S D. Biomimetic reactions catalyzed by cyclodextrins and their derivatives [J]. *Chemical Reviews*, 1998, **98**(5): 1997-2012.
- [43] Bellia F, La Mendola D, Pedone C, *et al.* Selectively functionalized cyclodextrins and their metal complexes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(9): 2756-2781.
- [44] Marinescu L G, Bols M. Very high rate enhancement of benzyl alcohol oxidation by an artificial enzyme [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**(28): 4590-4593.
- [45] Meier M, Tronich W. Process for the preparation of aromatic sulfonyl chlorides [P]. United States Patent; US 5136043, 1992-08-04.
- [46] Horwitz C P, Ghosh A. Synthesis of macrocyclic tetraamido compounds and new metal insertion process [P]. United States Patent; US 7060818-B2, 2006-06-13.
- [47] Defaye J, Crouzy S, Evrard N, *et al.* Region-selective method for preparing cyclodextrin C-6 monosulphonyl derivatives [P]. United States Patent; US 6570009, 2003-05-27.
- [48] Jing X D, Li Q, Qiao X L, *et al.* Effects of accumulated straw residues on sorption of pesticides and antibiotics in soils with maize straw return [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **418**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126213.
- [49] Takahashi K, Hattori K, Toda F. Monotosylated α - and β -cyclodextrins prepared in an alkaline aqueous solution [J]. *Tetrahedron Letters*, 1984, **25**(31): 3331-3334.
- [50] Tripodo G, Wischke C, Neffe A T, *et al.* Efficient synthesis of pure monotosylated beta-cyclodextrin and its dimers [J]. *Carbohydrate Research*, 2013, **381**: 59-63.
- [51] Popescu D L, Chanda A, Stadler M J, *et al.* Mechanistically inspired design of Fe^{III}-TAML peroxide-activating catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(37): 12260-12261.
- [52] 沈含熙, 毛陆原. β -环糊精修饰氯化血红素的合成、表征及人工酶性质[J]. *高等学校化学学报*, 1998, **19**(S1): 442-443.
- Shen H X, Mao L Y. Characterization and artificial peroxidase properties of hemin modified by β -cyclodextrin [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1998, **19**(S1): 442-443.

- [53] Huang Y P, Ma W H, Li J, *et al.* A novel β -CD-hemin complex photocatalyst for efficient degradation of organic pollutants at neutral pHs under visible irradiation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, **107**(35): 9409-9414.
- [54] 刘师宇, 向武, 黄碧捷, 等. 腐殖酸和 β -环糊精对阿特拉津光降解的影响[J]. 环境科学与技术, 2017, **40**(7): 93-96.
Liu S Y, Xiang W, Huang B J, *et al.* Effects of humic acids and β -cyclodextrins on photodegradation of atrazine [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **40**(7): 93-96.
- [55] Fukushima M, Tatsumi K. Effect of hydroxypropyl- β -cyclodextrin on the degradation of pentachlorophenol by potassium monopersulfate catalyzed with iron(III)-porphyrin complex[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(23): 9337-9342.
- [56] Possetto D, Natera J, Sancho M I, *et al.* Bioallethrin degradation by photo-Fenton process in acetonitrile/water and aqueous β -cyclodextrin solutions [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, **365**: 103-109.
- [57] Zhang X Y, Liu J P, Qiao H, *et al.* Increased stability and solubility of dihydroartemisinin in aqueous solution through the formation of complexes with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2009, **18**(2): 170-176.
- [58] Choudhury S, Mitra A K. Kinetics of aspirin hydrolysis and stabilization in the presence of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin [J]. Pharmaceutical Research, 1993, **10**(1): 156-159.
- [59] Shin J, Von Gunten U, Reckhow D A, *et al.* Reactions of ferrate(VI) with iodide and hypiodous acid: kinetics, pathways, and implications for the fate of iodine during water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(13): 7458-7467.
- [60] Shin J, Lee Y, Von Gunten U. Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and aqueous iodine: implications for technical and natural aquatic systems [J]. Water Research, 2020, **179**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115852.



CONTENTS

Assessing the Environmental and Health Co-benefits of Accelerated Energy Transition and Industrial Restructuring: A Case Study of the BTHS Region	YANG Xi, SUN Yi-sheng, CHANG Shi-yan, <i>et al.</i> (3627)
Synergistic Paths of Reduced Pollution and Carbon Emissions Based on Different Power Demands in China	XIANG Meng-yu, WANG Shen, LÜ Lian-hong, <i>et al.</i> (3637)
Evaluation Method and Application for Urban Carbon Peaking & Neutrality Performance	ZHANG Bao-liu, BAI Zi-han, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3649)
Revealing Driving Factors of Urban O ₃ Based on Explainable Machine Learning	DONG Jia-qi, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (3660)
Sensitivity Analysis of Ozone Formation Using Response Surface Methodology	ZHU Yu-huan, CHEN Bing, ZHANG Ya-ru, <i>et al.</i> (3669)
Analysis of O ₃ Sources in Yulin City in Summer Based on WRF-CMAQ/ISAM Model	WANG Yi-fan, TONG Ji-long, CHEN Yu-xiang, <i>et al.</i> (3676)
Atmospheric Ozone Concentration Prediction in Nanjing Based on LightGBM	ZHU Jia-ying, AN Jun-lin, FENG Yue-zheng, <i>et al.</i> (3685)
Meteorological Formation Mechanisms and Potential Sources of an Ozone Pollution Process in Winter of 2022 in Guangdong Province	LI Ting-yuan, CHEN Jing-yang, GONG Yu, <i>et al.</i> (3695)
Impact of Summer Tropospheric Ozone Radiative Forcing on Meteorology and Air Quality in North China	DU Nan, CHEN Lei, LIAO Hong, <i>et al.</i> (3705)
Identification of Impacts from Meteorology and Local and Transported Photochemical Generation on Ozone Trends in Changsha from 2018 to 2020	YANG Jun, YANG Lei-feng, DING Hua, <i>et al.</i> (3715)
Spatio-temporal Variation and Multi-dimensional Detection of Driving Mechanism of PM _{2.5} Concentration in the Chengdu-Chongqing Urban Agglomeration from 2000 to 2021	XU Yong, GUO Zhen-dong, ZHENG Zhi-wei, <i>et al.</i> (3724)
Estimation of PM _{2.5} Hourly Concentration in Sichuan Province Based on GTWR-XGBoost Model	WU Di, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (3738)
Transmission and Growth Characteristics of Severe PM _{2.5} Pollution Events from 2013 to 2021 in Xingtai, Hebei	JIANG Qi, SHENG Li, JIN Yu-chen, <i>et al.</i> (3749)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Urban Shanghai During Cold Season Based on High Time-resolution Measurements of Organic Molecular Markers	ZHU Shu-hui (3760)
Emission Factors of Carbonaceous Aerosol and Stable Carbon Isotope for In-use Vehicles	YU Ming-yuan, WANG Qian, FU Ming-liang, <i>et al.</i> (3771)
Composition Characteristics of Volatile Organic Compounds and Associated Contributions to Secondary Pollution in Shenyang Industrial Area in Summer	GUAN Lu, SU Cong-cong, KU Ying-ying, <i>et al.</i> (3779)
Characteristics of VOCs and Assessment of Emission Reduction Effect During the Epidemic Lockdown Period in Shenzhen Urban Area	YUN Long, LIN Chu-xiong, LI Cheng-liu, <i>et al.</i> (3788)
Characteristics of Organic Matter Composition and Oxidation Potential in Road Dust in Winter in Xi'an	WANG Qing-wen, CHEN Qing-cai, WANG Chao, <i>et al.</i> (3797)
Contamination Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Compounds in Surface Dust of Suntuan Mining Area in Huaibei	XU Zhen-peng, QIAN Ya-hui, HONG Xiu-ping, <i>et al.</i> (3809)
Spatial-temporal Variation in Water Quality and Its Response to Precipitation and Land Use in Baiyangdian Lake in the Early Stage of the Construction of Xiong'an New Area	WANG Zi-ming, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (3820)
Simulation of Pollution Apportionment and Optimization of Control Methods in Watershed Scale: A Case Study of the Shun'an Watershed in Tongling City	LIU Guo-wangchen, CHEN Lei, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (3835)
Evaluation of Shallow Groundwater Quality and Optimization of Monitoring Indicators in Nanchang	ZHENG Zi-yin, CHU Xiao-dong, XU Jin-ying, <i>et al.</i> (3846)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics and Influencing Factors of "Three Waters" in Shandian River Basin	YANG Li-na, JIA De-bin, GAO Rui-zhong, <i>et al.</i> (3855)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Abundant and Rare Planktonic Microeukaryotes in Jinsha River	YAN Bing-cheng, CUI Ge, SUN Sheng-hao, <i>et al.</i> (3864)
Bacterial Community Diversity in Channel Sediments of Different Disturbance Sections of the Jialing River	ZHU Lan-ping, ZHANG Tuo, LI Jia-ning, <i>et al.</i> (3872)
Effects of Reservoir Water Depth on Different Plankton Communities and Keystone Species of Network Interaction	WANG Xun, LIAO Qin, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (3881)
Correlation Between the Diversity Characteristics of Groundwater Bacterial Community and Environmental Factors in Typical Industrial Areas	WU Jian-qiang, ZHANG Shu-yuan, WANG Min, <i>et al.</i> (3892)
Effects of Fertilizer Application Strategy Adjustments on Nitrogen and Phosphorus Loss from Typical Crop Systems in Taihu Lake Region	YU Ying-liang, WANG Yi-zhi, YANG Bei, <i>et al.</i> (3902)
Estimation of Cropland Nitrogen Runoff Loss Loads in the Yangtze River Basin Based on the Machine Learning Approaches	ZHANG Yu-fu, PAN Zhe-qi, CHEN Ding-jiang (3913)
Classification and Identification of Non-point Source Nitrogen Pollution in Surface Flow of the Shangwu River Watershed in the Qiandao Lake Region	YU Ke, YAN Yan, TANG Zhang-xuan, <i>et al.</i> (3923)
Spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in the Main Stream and Typical Tributaries of Tuojiang River and Fujiang River	LI Zi-yang, ZHOU Ming-hua, XU Peng, <i>et al.</i> (3933)
Sediment Pollution and Dredging Effect of Waqinhui River	ZHANG Mu, REN Zeng-yi, ZHANG Man, <i>et al.</i> (3945)
Critical Review on Environmental Occurrence and Photochemical Behavior of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	GE Lin-ke, WANG Zi-yu, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (3957)
Cadmium and Arsenic Interactions During Co-adsorption onto Goethite	SU Zi-xian, LIU Sai-hong, GUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Catalyst Cyclodextrin-Fe-TAML to Activate H ₂ O ₂ and Oxidize Organic Micropollutants in Water	LIU Qing-quan, CAI Ben-zhe, CAI Xi-yun (3978)
Performance and Reaction Mechanism of Co(II) Mediated Activation of Peroxymonosulfate for Degrading Nitrilotris (Methylene Phosphonic Acid)	ZHU Jing-lin, WANG Shu (3990)
Change in Granulation Potential and Microbial Enrichment Characteristics of Sludge Induced by Microplastics	XIE Qing-fan, YU Nan, ZHANG Ni, <i>et al.</i> (3997)
Accumulation Characteristics and Probabilistic Risk Assessment of Cd in Agricultural Soils Across China	WANG Jing, WEI Heng, PAN Bo (4006)
Source Analysis and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Geological High Background Area in Southeastern Chongqing	JIANG Yu-lian, YU Jing, WANG Rui, <i>et al.</i> (4017)
Integrated Analysis on Source-exposure Risk of Heavy Metals in Farmland Soil Based on PMF Model: A Case Study in the E-waste Dismantling Area in Zhejiang Province	FANG Jia, HE Ying, HUANG Nai-tao, <i>et al.</i> (4027)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Farmland Soil and Crops in the Suburbs of Urumqi	FAN Yue, CAO Shuang-yu, Nuerla Ailijiang, <i>et al.</i> (4039)
Distribution and Driving Mechanisms of Antibiotic Resistance Genes in Desert-Oasis Continuum	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yidan, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4052)
Characteristics of Antibiotic Contamination of Soil in China in Past Fifteen Years and the Bioremediation Technology: A Review	ZHAO Xiao-dong, QIAO Qing-qing, QIN Xiao-rui, <i>et al.</i> (4059)
Modified Biochar for Remediation of Soil Contaminated with Arsenic and Cadmium: A Review	LÜ Peng, LI Lian-fang, HUANG Xiao-ya (4077)
Effect of Biogas Slurry Return to Field on Heavy Metal Accumulation in Soil-crop System: A Meta-analysis	ZHAO Qi-zhi, YANG Zhi-min, KONG Fan-jing, <i>et al.</i> (4091)
Remediation Effect of Two Iron-modified Biochars on Slightly Alkaline Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	LIANG Xin-ran, HE Dan, ZHENG Zhao-hua, <i>et al.</i> (4100)
Effects of Straw Removal Measure on Soil Cd Bioavailability and Rice Cd Accumulation	WANG Zi-yu, ZHOU Hang, ZHOU Kun-hua, <i>et al.</i> (4109)
Application of Desulphurized Gypsum with Straw to Improve Physicochemical Properties of Saline-alkali Land in Yellow River Delta	ZHAO Hui-li, YU Jin-yi, LIU Tao, <i>et al.</i> (4119)
Biological Evaluation and Key Stress Factor Diagnosis of Compound Contaminated Soil Based on Environmental DNA	HUANG Xiang-yun, ZHONG Wen-jun, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4130)
Comprehensive Quality Assessment of Soil-Maize Heavy Metals in High Geological Background Area	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (4142)
Ecological Risk and Health Risk of Heavy Metal Pollution in Vegetable Production System of Zhejiang Province	ZHANG Shu-min, LIU Cui-ling, YANG Gui-ling, <i>et al.</i> (4151)
Effect of Biochar with Phosphorus Fertilizer on Soil Nutrients, Enzyme Activity, and Nutrient Uptake of <i>Alfalfa</i>	LIU Xin-yu, WANG Dong-mei, ZHANG Ze-zhou, <i>et al.</i> (4162)
Effects of Low-density Polyethylene Microplastics on the Growth and Physiology Characteristics of <i>Ipomoea aquatica</i> Forsk	ZHOU Ying, JIANG Wen-ting, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4170)
Effects of Biogas Slurry Application on Soil Microbial Communities Structure and Function During Wheat-rice Stubble Period	QIAO Yu-ying, XI Hui, LI Na, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Soil Bacterial Community Structure and Ecological Function Characteristics in Different Pollution Levels of Lead-zinc Tailings in Datong	LIU Ze-xun, ZHUANG Jia-yao, LIU Chao, <i>et al.</i> (4191)
Effect of Fire-deposited Charcoal on Soil Organic Carbon Pools and Associated Enzyme Activities in a Recently Harvested <i>Pinus massoniana</i> Plantation Subjected to Broadcast Burning	YAO Zhi, JIAO Peng-yu, WU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (4201)