

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源	林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析	杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征	黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响	刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长秋季生物物质燃烧对PM _{2.5} 中WSOC吸光性的影响	孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源	王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析	任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献	韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征	孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单	王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化	李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析	张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟	张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析	周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析	李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价	姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析	赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响	陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素	李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用	王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较	桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用	张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例	王亚楠, 祝伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5	李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H ₂ O ₂ 体系催化降解罗丹明B机制	余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO ₂ -NTs为光阳极	卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性	陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT对改良式A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响	赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化	孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响	王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替	薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)
游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响	沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰	苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价	陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系	毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征	宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响	黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价	肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素	胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果	陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征	李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布	张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响	王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄土壤N ₂ O排放及番茄产量的影响	商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用	尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价	汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析	贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估	蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)	蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)	

Fe-cyclam/H₂O₂ 体系催化降解罗丹明 B 机制

余雨清, 陈翔宇, 蔡权华, 黄歆珏, 陈曼*

(福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002)

摘要: 传统的利用 Fenton 反应处理染料废水的方法 pH 适用范围窄、需大量亚铁盐的持续投加, 限制了其应用. 工作中成功制备了桥连四氮杂环十四烷铁配合物 (Fe-cyclam), 在较宽的 pH 范围 (2~7) 内都能活化 H₂O₂ 降解罗丹明 B, 且在低催化剂条件下 (<50 μmol·L⁻¹), 对罗丹明 B 的降解效果优于 Fenton 反应. 该体系能快速降解罗丹明 B、酸性红 88、酸性橙 II、活性红 24、中性红等多种染料, 并对偶氮类染料有较高的选择性. Fe-cyclam 的稳定性良好, 3 次循环降解后, 罗丹明 B 的去除效率依然保持在 90% 以上. 淬灭实验证明该过程为非自由基主导的降解过程, 并通过电子顺磁共振 (EPR) 中捕获到高价铁-氧活性中间体 Fe^V-oxo 的生成. 本工作证明了基于 Fe-cyclam/H₂O₂ 体系能高效地降解废水中染料, 具有较高的应用潜力.

关键词: 染料废水; cyclam 配体; 高价铁-氧物质; 非自由基; 罗丹明 B

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2746-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201911011

Mechanisms of Fe-cyclam/H₂O₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B

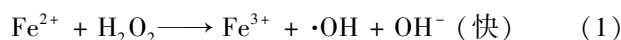
YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, HUANG Xin-jue, CHEN Man*

(College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Fenton reaction is a traditional method for the treatment of dye-containing wastewater. However, this process should be performed in a narrow pH range and requires large amounts of ferrous salt input, limiting its application. In this work, a robust iron complex bearing a cross-bridge cyclam ligand (Fe-cyclam) was successfully prepared. This complex could effectively activate H₂O₂ to degrade rhodamine B at a pH range of 2-7. The Fe-cyclam/H₂O₂ system was more effective in the degradation of rhodamine B than the Fenton reaction, when the input [Fe] was lower than 50 μmol·L⁻¹. Moreover, in addition to rhodamine B, the Fe-cyclam/H₂O₂ system was also capable of degrading dyes such as acid red 88, acid orange II, reactive red 24, and neutral red. This system was more efficient in the degradation of azo dyes than that of triphenylmethane dyes. The removal of rhodamine B remained higher than 90% in three cycle experiments, indicating the excellent stability of Fe-cyclam. The quenching experiments proved that the degradation of rhodamine B by Fe-cyclam/H₂O₂ was a free-radical-control process. Meanwhile, the electron paramagnetic resonance captured the signals of high valent Fe^V-oxo species, indicating that Fe^V-oxo possibly mediated the degradation of rhodamine B in the Fe-cyclam/H₂O₂ system. This work proves the potential application of Fe-cyclam/H₂O₂ in the degradation of dyes in a practical environment.

Key words: dye-containing wastewater; cyclam ligand; Fe^V-oxo species; radical-free; rhodamine B

随着纺织工业的迅速发展,染料的使用量随之增加.据报道,2015 年我国排放的纺织废水总量达 18.4 亿 m³[1].在染料使用过程中,10%~15% 的染料将流入环境,给人类及生物造成严重危害[2].目前,处理染料的方法主要有物理截留与吸附、生物代谢及化学氧化降解等[3].其中,Fenton 反应是染料处理常用的方法.如方程(1)所示[4],在酸性条件下,亚铁盐与 H₂O₂ 反应生成具有强氧化性的羟基自由基(·OH, E₀ = 2.8 eV),能够快速降解染料.然而,Fenton 反应在应用过程中存在如下问题:第一,pH 适用范围窄.该反应在 pH 为 2.5~3.5 作用较强,而在中性条件下很难进行[5].第二,需亚铁盐的持续投加.如方程(2)所示,反应过程中亚铁离子再生速率缓慢,因此,需不断地投加亚铁盐(2~30 mmol·L⁻¹),以持续产生活性物质·OH.这不仅增加了处理成本,也导致大量铁泥的生成,易引起二次污染[6].



基于金属配合物的有机污染物催化降解过程能够解决 Fenton 反应面临的问题.金属配合物在活化 H₂O₂ 过程中,产生高价金属-氧活性物质,能够氧化降解有机污染物[7].该过程只需投加低浓度的金属配合物.例如,Shappell 等[8]制备了四胺基大环铁配合物 (Fe-TAML),加入 H₂O₂ 后,80 nmol·L⁻¹ 催化剂能快速降解 17β-雌二醇.另一方面,基于金属配合物/H₂O₂ 的体系能在更宽的 pH 范围内发挥作用.Canals 等[9]证明了一系列含有中性氮基配体的铁配合物,能在中性条件下活化 H₂O₂,催化甲苯降

收稿日期: 2019-11-02; 修订日期: 2020-01-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21607023); 福建省自然科学基金项目 (2019J01395)

作者简介: 余雨清 (1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染物的高效降解, E-mail: 1101687817@qq.com

* 通信作者, E-mail: chenman@fafu.edu.cn

解,且降解速率快于 Fenton 反应($\text{pH} = 3$). 然而,在此过程中,配体发生解离,导致中心金属铁沉淀,反应难以持续进行. 金属配合物的不稳定性降低了其催化降解有机污染物的效率,从而限制了其在实际体系的应用. 因此,制备一种稳定性高的金属配合物有助于实际体系中有有机污染物的高效处理.

桥连的四氮杂环十四烷基配体(cyclam)是一种刚性的配体,可以稳定高价的过渡金属,使其在反应过程中形成动力学稳定的中间体,不易降解^[10, 11]. 该类配合物常用于一些较为极端的氧化体系中,如水氧化或有机物氧化体系. 研究表明,铁配合物 Fe-cyclam 不仅能催化水氧化,而且可以高效地催化醇类氧化^[12]. 然而,关于桥连四氮杂环十四烷的铁配合物对有机染料的降解报道较少,且降解机制尚不明晰.

基于此,本研究制备了桥连四氮杂环十四烷的铁配合物 Fe-cyclam,以 H_2O_2 为氧化剂,测试 Fe-cyclam/ H_2O_2 对模型染料罗丹明 B、酸性红 88、中性红和酸性橙等多种染料的降解效能. 采用自由基捕获、光谱、电子顺磁共振谱和色谱-质谱联用技术等手段揭示基于 Fe-cyclam/ H_2O_2 的染料降解机制及途径,通过循环实验测试该体系的稳定性,探讨基于 Fe-cyclam/ H_2O_2 染料降解的应用潜力.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:30% 过氧化氢、甲醇、乙醇、罗丹明 B、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氯化硝基四氮唑蓝(NBT)、5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(DMPO)、过氧化氢溶液标准物质、酸性红 88、橙黄 II、活性红 24 和中性红等,以上药品均为 AR 级.

主要仪器:紫外-可见分光光度计(UV-2600,日本岛津)、数显恒温搅拌水浴锅(HH-8,中国荣华仪器)、高功率数控超声波清洗器(KQ-400KDE,中国昆山超声仪器)、电子天平(ME54,瑞士梅特勒-托利多)和电子顺磁共振(EPR, A300-10/12,德国 Bruker 公司)等.

1.2 实验方法

1.2.1 Fe-cyclam/ H_2O_2 体系对染料的氧化降解实验

往 10 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的染料溶液中加入催化剂 Fe-cyclam($5 \sim 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),利用 HNO_3 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 调 pH ($2 \sim 7$),并将其置于 25°C 水浴锅中进行恒温搅拌,最后加入 H_2O_2 ($4 \sim 64 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 启动反应. 随后,每个时间间隔取出 0.5 mL 样品,立即用紫外-可见分光光度计在染料的最

大吸收波长处(555 nm)测定溶液光吸收. 在后续的实验如如无特别强调, Fe-cyclam 的浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 的浓度为 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH 为 3,罗丹明 B 的浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2.2 NBT 还原法测定超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)

$\text{O}_2^{\cdot-}$ 的测定是参照文献[13]报道进行的,具体操作如下.

配置 20 mL 浓度为 $75 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NBT 溶液,调 pH 至 3,随后加入 Fe-cyclam ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合均匀,加入 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 启动反应并开始计时. 分别在 0 和 30 min 取样 3 mL,利用 UV-2600 进行光谱扫描,观察 530 nm 处吸收值的变化.

1.2.3 $\text{Fe}^{(\text{V})}$ -oxo 的测定^[14]

配置浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 3 的 Fe-cyclam 溶液,加入 H_2O_2 ($8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),立即放置 -70°C 环境中反应,最后利用 EPR 在 -196°C 条件下进行扫描.

1.3 催化剂的制备

Fe-cyclam 催化剂参考文献[12]制备,其结构如图 1,合成过程如下所述. 在氮气氛围下,将 cyclam 配体溶解于 15 mL 无水乙腈中,配制浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,随后加入 5 mL 的 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ 无水乙腈溶液,保持搅拌. 反应持续搅拌 18 h,过滤取得滤液. 滤液在氮气氛围中蒸发,获棕褐色晶体. 随后将棕褐色晶体和 NH_4PF_6 ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在氮气氛围下,溶于无水甲醇,搅拌下加入 4 滴 Br_2 ,观察到橙黄色固体的生成. 此时保持缓慢的氮气流,利用氮气流持续鼓泡 30 min,去除多余的 Br_2 . 将反应体系密封,置于冰箱过夜,得到沉淀物. 过滤获得固体,用甲醇和乙醚洗涤,并通过乙醚/丙酮扩散法纯化产物 Fe-cyclam. 产率:50%. $\text{FeC}_{14}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{PF}_6\text{O}_{0.5}$ 的元素分析计算值: C, 31.42%; H, 5.84%; N, 10.47%. 测定值: C, 31.20%; H, 5.55%; N, 10.15%. Fe-cyclam 的电喷雾离子质谱信息为: $m/z = 344$ 和 $m/z = 362$.

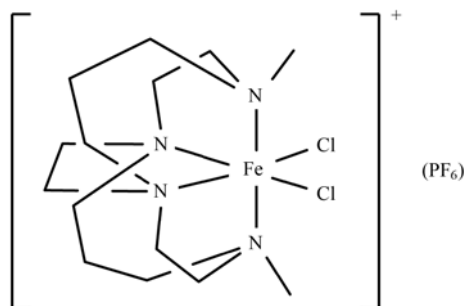


图 1 Fe-cyclam 结构式

Fig. 1 Structure of Fe-cyclam

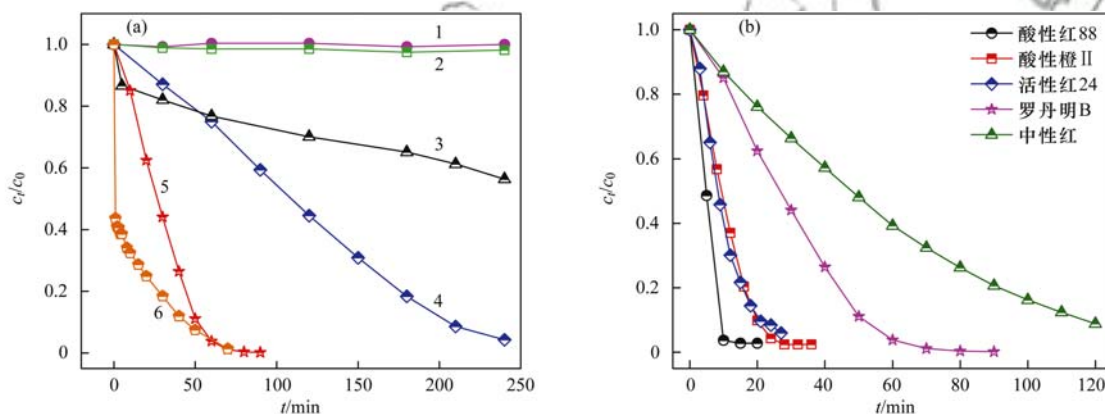
2 结果与讨论

2.1 Fe-cyclam/H₂O₂ 对染料的降解

本工作先以罗丹明 B 为模型污染物,测试 Fe-cyclam/H₂O₂ 对罗丹明 B 的降解能力.如图 2(a)所示,在仅有 Fe-cyclam 时,罗丹明 B 没有发生降解,表明催化剂自身无法降解罗丹明 B;在仅有 H₂O₂ 时,罗丹明 B 的去除率为 1.8%,表明 H₂O₂ 可微弱降解罗丹明 B.而当 Fe-cyclam/H₂O₂ 同时存在时,罗丹明 B 迅速脱色.当 Fe-cyclam 为 50 μmol·L⁻¹ 时,60 min 内罗丹明 B 的降解率大于 95%.该降解速率与含 50 μmol·L⁻¹ Fe²⁺ 的 Fenton 反应速率相当,在 60 min 内均能达到 95% 以上.然而当体系中铁浓度降低至 10 μmol·L⁻¹ 时,240 min 时罗丹明 B 去除率达 95.7%,而 Fenton 反应仅有 43.7%,表明在低含铁浓度下,Fe-cyclam/H₂O₂ 体系展现了明显的优

势.在反应初期,Fenton 反应降解的速率较快,这是由于大量的·OH生成.然而这也导致 Fenton 反应中活性物质利用率低.而后期由于亚铁离子的再生过程缓慢,导致反应减缓,因此在实际运行过程中,需不断添加亚铁盐维持反应进行^[4].而基于 Fe-cyclam/H₂O₂ 的催化降解过程,可有效减少铁泥的产生.

Fe-cyclam/H₂O₂ 体系不仅对罗丹明 B 具有良好的降解效果,而且对酸性红 88、酸性橙 II、活性红 24 及中性红等染料均能快速降解.如图 2(b) 所示,Fe-cyclam/H₂O₂ 体系对酸性红 88、酸性橙 II 以及活性红 24 这 3 种偶氮染料的降解速率相对较快,30 min 内去除率均高于 90%;而对罗丹明 B 及中性红等三苯甲烷染料的降解速率相对较慢,但是在 120 min 内去除率也能达到 90%.这说明 Fe-cyclam/H₂O₂ 体系对偶氮类染料有较高的选择性,因而在实际应用中该体系更适用于偶氮类染料的去除.



图(a)中: 1 表示仅有 Fe-cyclam (10 μmol·L⁻¹); 2 表示仅有 H₂O₂; 3 表示 Fe²⁺ (10 μmol·L⁻¹)/H₂O₂; 4 表示 Fe-cyclam (10 μmol·L⁻¹)/H₂O₂; 5 表示 Fe-cyclam (50 μmol·L⁻¹)/H₂O₂; 6 表示 Fe²⁺ (50 μmol·L⁻¹)/H₂O₂

图 2 不同体系下罗丹明 B 的降解以及 Fe-cyclam/H₂O₂ 体系对不同染料的降解

Fig. 2 Degradation of rhodamine B under different conditions and degradation of different dyes by Fe-cyclam/H₂O₂

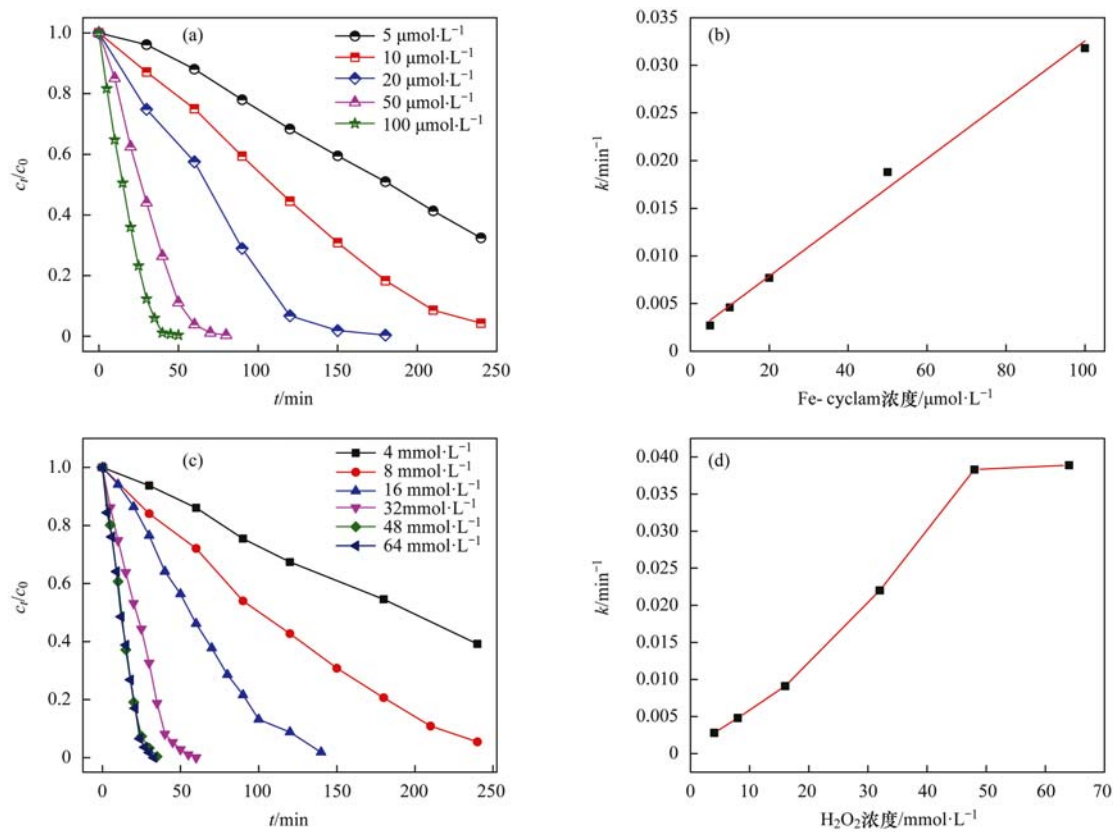
2.2 降解动力学分析

催化剂以及氧化剂的浓度是影响底物降解的重要因素.如图 3(a)所示,随着 Fe-cyclam 的浓度由 5 μmol·L⁻¹ 增加到 100 μmol·L⁻¹, 60 min 内罗丹明 B 的去除率由 12% 增加到 99%,且起始反应速率与催化剂浓度呈正相关的关系.同样,如图 3(c)所示,随着 H₂O₂ 浓度由 4 mmol·L⁻¹ 增加到 64 mmol·L⁻¹,起始速率随着 H₂O₂ 浓度增加而提高,并在 48 mmol·L⁻¹ 达到了饱和.综上表明,中间活性物质的生成是基于 Fe-cyclam 的转化过程,该过程也是 Fe-cyclam/H₂O₂ 降解染料的限制步骤.

2.3 活性物质分析

金属配合物活化 H₂O₂ 过程中,有可能产生·OH、O₂⁻· 和高价金属-氧物种等活性物质^[15~17].由于甲醇和乙醇与·OH 的反应速率常数分别为 9.7 ×

10⁸ L·(mol·s)⁻¹ 和 (1.2 ~ 2.8) × 10⁹ L·(mol·s)⁻¹, 因此被广泛用作·OH 的淬灭剂^[17].从图 4(a)可以看出,甲醇或乙醇的加入没有抑制罗丹明 B 的降解速率.然而,利用 EPR 技术捕获到了微弱的 DMPO·OH 信号,表明体系中存在少量·OH.投加甲醇后,DMPO·OH 的信号峰消失,而罗丹明 B 的降解速率并无下降,表明·OH 对罗丹明 B 的降解贡献可忽略不计.此外,图 4(a)表明在添加甲醇或乙醇后,罗丹明 B 降解增快,这是由于有机溶剂的加入有助于中间活性物质的稳定,使降解反应加速.随后,采用 NBT 法检测 O₂⁻·,如图 4(c) 中所示,30 min 反应后,在 530 nm 处无增强的吸收峰,表明该体系中不存在 O₂⁻·.由上而得,Fe-cyclam/H₂O₂ 体系反应过程中不产生 O₂⁻·,有少量·OH 的存在,但·OH 对底物降解的贡献可忽略.



(a) 和 (b): Fe-cyclam 浓度; (c) 和 (d): H_2O_2 浓度

图 3 罗丹明 B 降解的影响因素

Fig. 3 Influencing factors of rhodamine B degradation

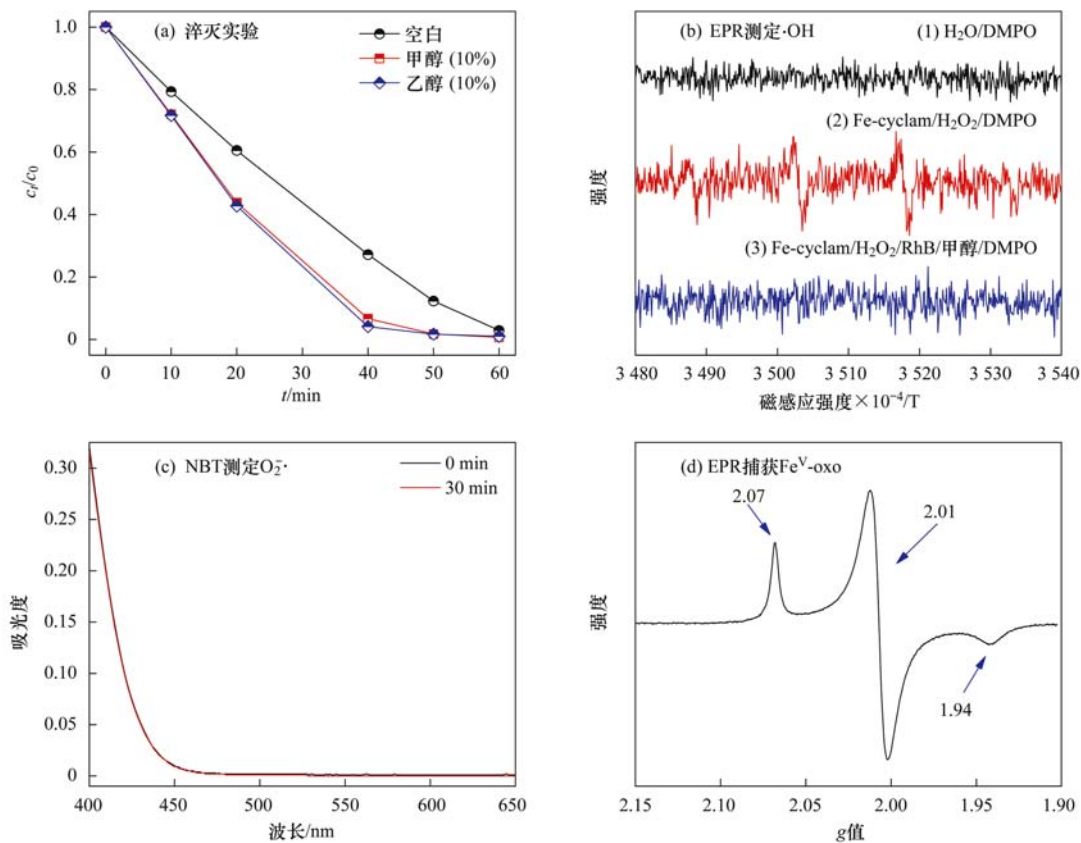


图 4 $\text{Fe-cyclam}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系活性物质的捕获

Fig. 4 Detection of active species in $\text{Fe-cyclam}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

在基于金属配合物的活化过程中,往往涉及到高价金属铁-氧为活性物质. Fan 等^[14]在超低温下,采用 EPR 技术监测到 Fe^V-oxo 的信号峰. 为了进一步验证该体系中含有高价铁物质,将 Fe-cyclam/H₂O₂ 置于 -70℃ 反应后,随后在 -196℃ 下进行 EPR 检测. 如图 4(d) 所示, EPR 图谱中可以观测到 3 组信号峰的存在,通过拟合,得到 *g* 值分别为 2.07、2.01 和 1.94,与 Fan 等^[14]报道关于 Fe^V-oxo 的 *g* 值相一致,说明 Fe-cyclam/H₂O₂ 体系中确实有 Fe^V-oxo 的生成. 结合淬灭实验以及 O₂^{•-} 捕获的结果,证实 Fe^V-oxo 是引起罗丹明 B 降解的主要活性物质. Fe-cyclam/H₂O₂ 体系催化降解染料可能机制为:当基于 cyclam 的铁配合物与 H₂O₂ 混合后, H₂O₂ 发生异相裂解为 [O] 和 H₂O,并将 [O] 传递至中心金属 Fe^{III},形成 Fe^V-oxo 的金属中心. Fe^V-oxo 不仅具有强氧化性,能快速降解各种染料,而且具有一定的选择性,更适合于偶氮类染料的降解.

2.4 Fe-cyclam/H₂O₂ 降解环境中染料的应用潜力

催化剂的稳定性是金属配合物/H₂O₂ 体系应用于环境染料去除的一个重要因素. 图 5(a) 所示,当将 Fe-cyclam 溶于 pH 为 2~7 的水溶液中时, 24 h 后 Fe-cyclam 的吸收光谱均没有明显改变,表明 Fe-cyclam 在 pH 为 2~7 范围内保持稳定. 同时, 3 次循环降解实验获得罗丹明 B 的去除率分别为 99.2%、94.9% 和 90.7% [图 5(b)],表明该体系能够稳定地去除底物. 3 次循环后,罗丹明 B 的去

率有微弱降低,从 99.2% 下降到 90.7%,其原因可能由于反应过程中 H₂O₂ 的消耗(后续的循环实验中只投加罗丹明 B),使得 H₂O₂ 浓度下降,进而导致罗丹明 B 降解效率的下降. 其次,罗丹明 B 降解产物与新加入的罗丹明 B 竞争活性物质,也可能导致后期罗丹明 B 去除率的下降. 总体而言,经过 3 次循环,罗丹明 B 的去除率依然维持在 90% 以上,说明 Fe-cyclam 具有良好的稳定性.

图 5(c) 考察了 pH 对 Fe-cyclam/H₂O₂ 降解罗丹明 B 的影响. 结果表明 Fe-cyclam/H₂O₂ 体系在 pH 为 2~7 范围内均能降解罗丹明 B,相比 Fenton 反应具有更宽的适用 pH 范围. 当体系 pH 由 7 降低至 2,罗丹明 B 的去除率先升高后下降,并在 pH 为 3 时达到最优,为 95.7%. 虽然该体系的最优 pH 仍为酸性,但通过改进配体,调节官能团性质,可增强其中性条件下的氧化性能.

此外,图 5(d) 将 Fe-cyclam 与已报道的均相或异相铁基材料降解罗丹明 B 的性能进行比较(具体参数详见表 1). 该表引入归一化的 *X* 值,单位为 mg·(h·g)⁻¹,其含义为每单位时间降解每单位的罗丹明 B 需要的催化剂量. *X* 值越高表示对罗丹明 B 的降解能力越强. 表 1 表明, Fe-cyclam/H₂O₂ 体系中,催化剂投加量为 (2.6~52.6) × 10⁻³ g·L⁻¹,远低于其它铁基体系 (0.2~3 g·L⁻¹). 图 5(d) 表明, Fe-cyclam/H₂O₂ 体系的 *X* 值远高于其它铁基材料,达到 909.5 mg·(h·g)⁻¹,表明 Fe-cyclam 能够高效地应用于罗丹明 B 的降解.

表 1 不同铁基材料对罗丹明 B 的降解

Table 1 Degradation of rhodamine B by different iron-based materials

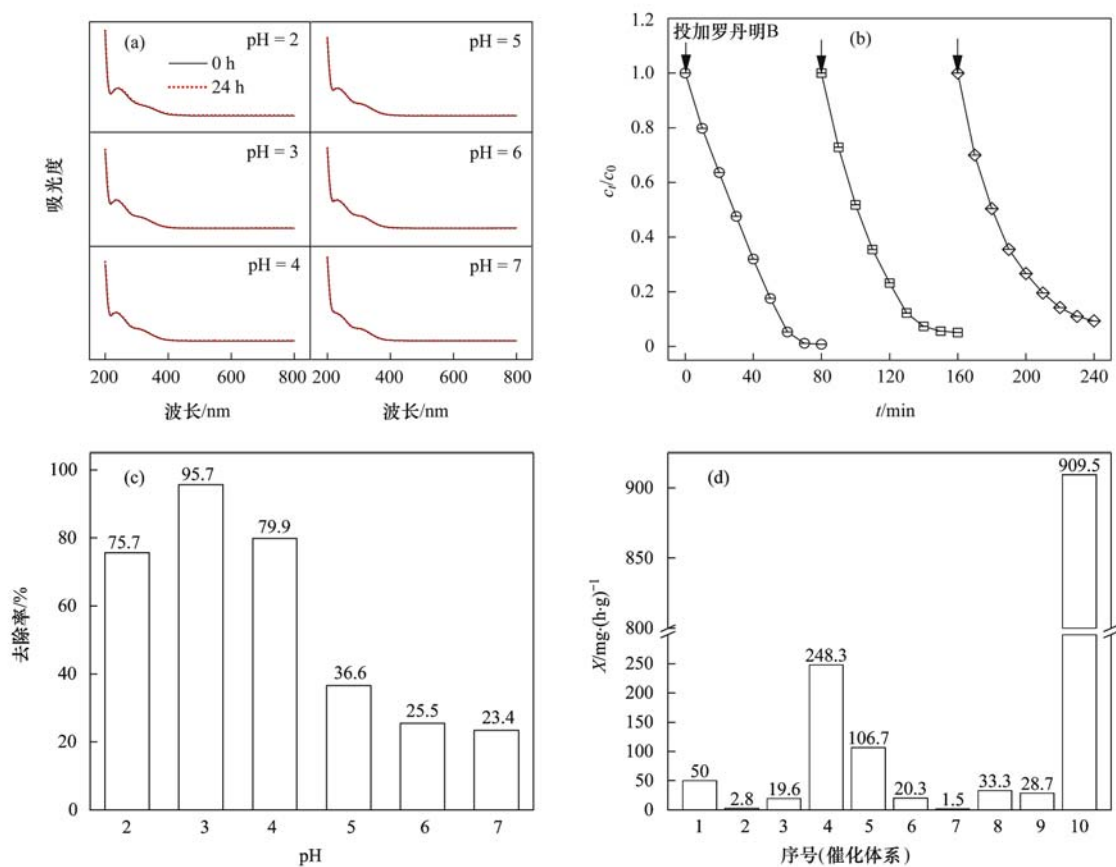
催化体系 ¹⁾	序号	投加量 /g·L ⁻¹	底物浓度 /mg·L ⁻¹	时间/min	去除率 /%	<i>X</i> ²⁾ /mg·(h·g) ⁻¹	文献
FeOCl/H ₂ O ₂	1	0.2	2.5	15	100	50	[18]
GO-FePO ₄ /H ₂ O ₂	2	1.0	10	120	55.6	2.8	[19]
Fe ⁰ -MF-rGO/H ₂ O ₂	3	1.0	50	150	98.2	19.6	[20]
MIL-88(Fe)/H ₂ O ₂	4	0.2	100	120	99.3	248.3	[21]
Fe-B/H ₂ O ₂ /vis	5	0.25	80	180	100	106.7	[22]
Fe/H ₂ O ₂	6	0.27	7.2	70	88.8	20.3	[23]
Si-Fe-MNCs/H ₂ O ₂	7	0.5	20	1 500	95	1.5	[24]
Fe ₂ O ₃ /PMS	8	1.5	50	60	100	33.3	[25]
H-Fe-S/H ₂ O ₂ /vis	9	2.0	95.8	100	99.8	28.7	[26]
Fe-cyclam/H ₂ O ₂	10	5.26 × 10 ⁻³	20	240	95.7	909.5	本研究

1) FeOCl: 氯氧化铁纳米片, GO: 氧化石墨烯, Fe⁰-MF-rGO: 磁性还原氧化石墨烯负载零价纳米铁, MIL-88(Fe): 金属-有机框架 MIL-88(Fe), Fe-B: 铁负载膨润土, Fe: 二茂铁, Si-Fe-MNCs: 锰锌铁氧体磁性纳米复合物, H-Fe-S: 聚羟基铁/海泡石; 2) *X*: 每单位时间降解每单位的罗丹明 B 需要的催化剂量

2.5 罗丹明 B 降解途径分析

通过 UV-Vis 监测 Fe-cyclam/H₂O₂ 体系下罗丹明 B 的降解过程. 如图 6 所示, 罗丹明 B 在 555 nm 以及 355 nm 处存在着两个特征吸收峰. 随着反应的进行, 两个特征峰逐渐下降. 300 min 后, 555 nm 以及 355 nm 处的特征峰消失, 说明罗丹明 B 的共轭结

构(发色基团)被破坏, 达到脱色的效果. 同时, 图 6 观察到 555 nm 处的吸收峰蓝移至 500 nm, 这是由于罗丹明 B 在降解过程中脱乙基而导致^[27,28]. 根据之前的报道^[29,30], 罗丹明 B 的脱乙基产物中包括 *N,N,N'*-三乙基罗丹明、*N,N'*-二乙基罗丹明、*N*-乙基罗丹明以及罗丹明, 它们的特征吸收峰分别为



(a) Fe-cyclam 水溶液的稳定性; (b) 循环降解实验; (c) pH 对罗丹明 B 降解影响; (d) 不同铁基材料对罗丹明 B 的降解能力, 催化体系说明见表 1

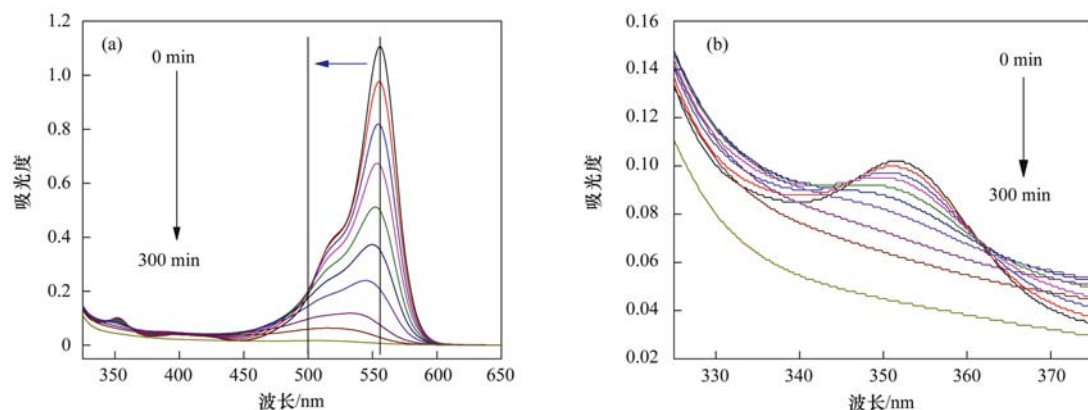
图 5 Fe-cyclam/H₂O₂ 体系降解染料的应用潜力

Fig. 5 Application potential of Fe-cyclam/H₂O₂ system in the degradation of dyes

539、522、510 以及 498 nm,说明在 Fe-cyclam/H₂O₂ 体系下罗丹明 B 能够脱去 4 个乙基而生成罗丹明,随后进一步开环,并矿化.此外,从图 6 可知,在罗丹明 B 降解的初期,555 nm 处特征峰的蓝移程度较低,而随着反应的持续进行,蓝移程度持续增大,可能原因是反应前期脱乙基化程度较低,产生脱乙基中间产物生成较少,而随着反应的持续进行,脱乙基化程度加深,脱乙基中间产物积累较多使得吸收峰

发生蓝移.

为了更进一步探讨罗丹明 B 的降解产物,体系反应 1 h 后,采用液相-质谱联用技术(LC-MS)对罗丹明 B 的降解产物进行检测分析,可监测到中间产物的荷质比分别为 415、355、226、180 和 90.结合 UV-Vis 的结果,推测出罗丹明 B 的降解途径,如图 7 所示.一方面,罗丹明 B 通过脱乙基作用生成 *N,N,N'*-三乙基罗丹明(②或③, $m/z =$



图(b)为图(a)在 325 ~ 375 nm 范围内的放大

图 6 罗丹明 B 降解的 UV-Vis 光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of rhodamine B degradation

415),但是在 LC-MS 的结果中并没有观察到进一步的脱乙基产物,可能是反应 1 h 时脱乙基程度低,还没有生成进一步脱乙基产物,这一结果与 UV-Vis 结果相一致.因此,如图 7 途径 I 所示,罗丹明 B 在 Fe-cyclam/ H_2O_2 体系下一步一步脱乙基而生成罗丹明④.另一方面,罗丹明 B 在降解过程中能够脱去苯甲酸并发生羧基化作用生成羧基化

产物(⑤ $m/z = 355$);羧基化产物⑤可以通过脱乙基、脱羧、氧化作用生成中间产物(⑥ $m/z = 226$),进一步断键降解生成中间产物(⑦ $m/z = 180$);或直接断键生成中间产物(⑦ $m/z = 180$);如图 7 途径 II 所示^[31].最终,罗丹明④以及中间产物⑦在活性物质的作用下开环生成一系列小分子有机物,随后进一步矿化生成 CO_2 和 H_2O .

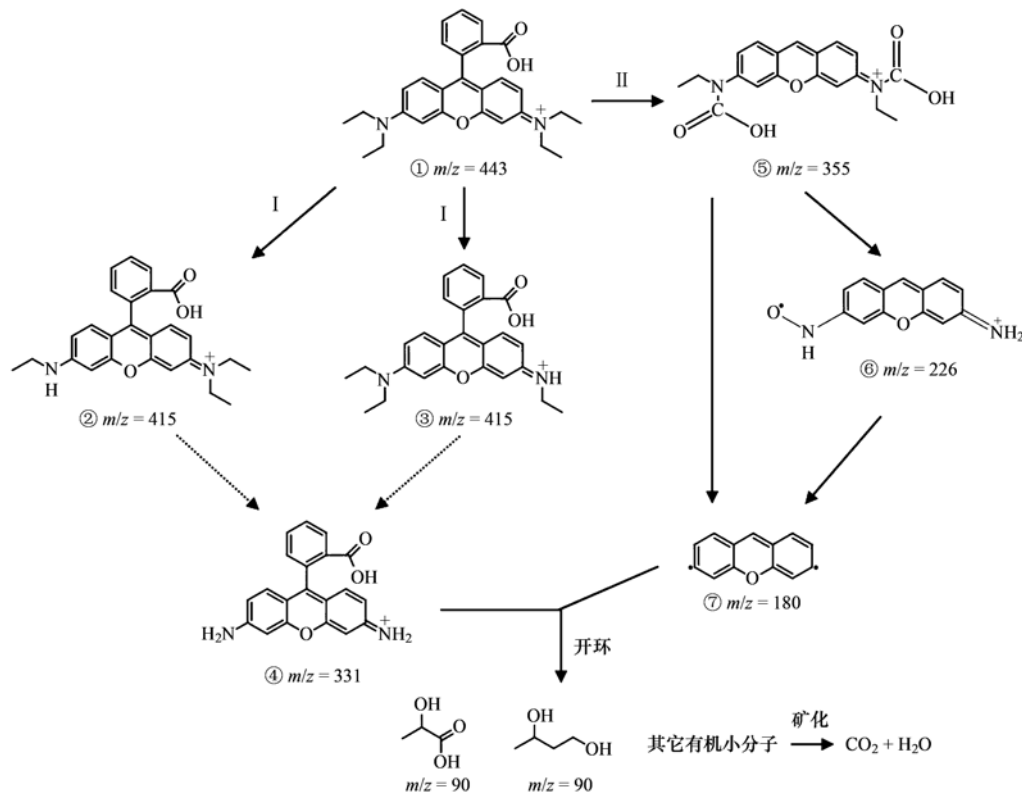


图 7 罗丹明 B 降解的可能路径

Fig. 7 Possible pathways of rhodamine B degradation

3 结论

(1) Fe-cyclam/ H_2O_2 体系能快速降解罗丹明 B、酸性红 88 和酸性橙 II 等多种染料,并对偶氮类染料有较高的选择性.

(2) Fe-cyclam/ H_2O_2 体系在较宽的 pH 范围(2~7)内都具有降解染料的能力,且在低催化剂条件下,对罗丹明 B 的降解效果优于 Fenton 反应.

(3) Fe-cyclam/ H_2O_2 对染料降解为非自由基控制的过程,该体系的活性物质为高价金属铁-氧中间体 $\text{Fe}^{\text{V}}\text{-oxo}$.

(4) Fe-cyclam 具有良好的稳定性,3 次循环降解实验后,对罗丹明 B 的去除率依然保持在 90% 以上.

参考文献:

- [1] 谭玉珺,张泽田,吴乾元,等. 印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性[J]. 环境科学, 2018, 39(5): 2249-2255.
- Tan Y J, Zhang Z T, Wu Q Y, *et al.* Operating characteristics and fouling characteristics of a RO membrane system for

desalination of dyeing wastewater[J]. Environmental Science, 2018, 39(5): 2249-2255.

- [2] Zhao T Q, Li P, Tai C, *et al.* Efficient decolorization of typical azo dyes using low-frequency ultrasound in presence of carbonate and hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 346: 42-51.
- [3] 王怡琴,谢学辉,郑秀林,等. 激活剂促进微生物降解偶氮、蒽醌和三苯甲烷类染料研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2968-2976.
- Wang Y Q, Xie X H, Zheng X L, *et al.* Advances in research on activators promoting microbial degradation of dyes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(6): 2968-2976.
- [4] Ribeiro A R L, Moreira N F F, Puma G L, *et al.* Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 155-173.
- [5] 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.

- [6] 杨远秀, 姚创, 刘晖, 等. 磁性 Feⁿ⁺@GO 非均相 Fenton 催化氧化亚甲基蓝[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(5): 1719-1726.
- Yang Y X, Yao C, Liu H, *et al.* Heterogeneous Fenton catalyzed oxidation of methylene blue by magnetic Feⁿ⁺@GO[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(5): 1719-1726.
- [7] Jin Q Q, Chen Q, Shen J M, *et al.* Development of Fe(II) system based on *N, N'*-dipicolinamide for the oxidative removal of 4-chlorophenol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **354**: 206-214.
- [8] Shappell N W, Vrabell M A, Madsen P J, *et al.* Destruction of estrogens using Fe-TAML/peroxide catalysis[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(4): 1296-1300.
- [9] Canals M, Gonzalez-Olmos R, Costas M, *et al.* Robust iron coordination complexes with N-based neutral ligands as efficient Fenton-like catalysts at neutral pH[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(17): 9918-9927.
- [10] Weisman G R, Rogers M E, Wong E H, *et al.* Cross-bridged cyclam. Protonation and lithium cation (Li⁺) complexation in a diamond-lattice cleft[J]. Journal of the American Chemical Society, 1990, **112**(23): 8604-8605.
- [11] Hubin T J, McCormick J M, Collinson S R, *et al.* New iron(II) and manganese(II) complexes of two ultra-rigid, cross-bridged tetraazamacrocycles for catalysis and biomimicry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, **122**(11): 2512-2522.
- [12] Tan P, Kwong H K, Lau T C. Catalytic oxidation of water and alcohols by a robust iron(III) complex bearing a cross-bridged cyclam ligand[J]. Chemical Communications, 2015, **51**(61): 12189-12192.
- [13] Li H C, Shan C, Pan B C. Fe(III)-Doped g-C₃N₄ Mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-valent iron-oxo Species[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(4): 2197-2205.
- [14] Fan R X, Serrano-Plana J, Oloo W N, *et al.* Spectroscopic and DFT characterization of a highly reactive nonheme Fe^V-Oxo intermediate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, **140**(11): 3916-3928.
- [15] Zhu Z X, Chen Y, Gu Y, *et al.* Catalytic degradation of recalcitrant pollutants by Fenton-like process using polyacrylonitrile-supported iron(II) phthalocyanine nanofibers: intermediates and pathway[J]. Water Research, 2016, **93**: 296-305.
- [16] Yang S S, Wu P X, Liu J Q, *et al.* Efficient removal of bisphenol A by superoxide radical and singlet oxygen generated from peroxymonosulfate activated with Fe⁰-montmorillonite[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **350**: 484-495.
- [17] Wu F, Huang H W, Xu T F, *et al.* Visible-light-assisted peroxymonosulfate activation and mechanism for the degradation of pharmaceuticals over pyridyl-functionalized graphitic carbon nitride coordinated with iron phthalocyanine[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **218**: 230-239.
- [18] 张少朋, 陈瑀, 白淑琴, 等. 氯氧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.
- [19] Guo S, Zhang G K, Yu J C. Enhanced photo-Fenton degradation of rhodamine B using graphene oxide-amorphous FePO₄ as effective and stable heterogeneous catalyst[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, **448**: 460-466.
- [20] 邓翠萍, 谢裕畴, 汪文思, 等. 磁性还原氧化石墨烯负载 Fe⁰ 对罗丹明 B 的类芬顿降解[J]. 环境工程学报, 2017, **11**(6): 3499-3506.
- Deng C P, Xie Y C, Wang W S, *et al.* Heterogeneous Fenton degradation of rhodamine-B by Fe⁰ assembled on magnetic reduced graphene oxide[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, **11**(6): 3499-3506.
- [21] 李娟, 胡照琴, 张果, 等. MIL-88(Fe) 金属有机骨架高效催化降解废水中 RhB[J]. 工业水处理, 2019, **39**(6): 39-42.
- Li J, Hu Z Q, Zhang G, *et al.* High-efficiency catalytic degradation of rhodamine B in wastewater by MIL-88(Fe) metal organic frameworks[J]. Industrial Water Treatment, 2019, **39**(6): 39-42.
- [22] Gao Y W, Wang Y, Zhang H. Removal of rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, **178**: 29-36.
- [23] 存洁, 田森林, 王倩, 等. 二茂铁催化光助非均相类 Fenton 氧化法处理含罗丹明 B 废水[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(6): 1011-1016.
- Cun J, Tian S L, Wang Q, *et al.* Photo-assisted degradation of rhodamine B by Ferrocene-catalyzed heterogeneous Fenton-like reaction[J]. China Environmental Science, 2013, **33**(6): 1011-1016.
- [24] 徐冬莹, 余静, 郑婉懿, 等. 磁性纳米复合物非均相类 Fenton 反应催化降解罗丹明 B[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(9): 3614-3621.
- Xu D Y, Yu J, Zheng W Y, *et al.* Magnetic nanoscaled Si-Fe-MNCs as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of rhodamine B[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(9): 3614-3621.
- [25] Ji F, Li C L, Wei X Y, *et al.* Efficient performance of porous Fe₂O₃ in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decolorization of rhodamine B[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **231**: 434-440.
- [26] Gao Y Y, Gan H H, Zhang G K, *et al.* Visible light assisted Fenton-like degradation of rhodamine B and 4-nitrophenol solutions with a stable poly-hydroxyl-iron/sepiolite catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **217**: 221-230.
- [27] 鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 等. C₃N₄/BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 2182-2190.
- Bao Y, Zhou M Y, Zou J H, *et al.* Performance and mechanism study of visible light-driven C₃N₄/BiOBr composite photocatalyst[J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 2182-2190.
- [28] 张亮, 赵朝成, 高先瑶, 等. MoS₂/BiOI 复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 281-292.
- Zhao L, Zhao C C, Gao X Y, *et al.* Fabrication of the heterojunction photocatalyst MoS₂/BiOI and its investigation of its photocatalytic reduction and oxidation activities[J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 281-292.
- [29] Watanabe T, Takizawa T, Honda K. Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to cadmium sulfide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1977, **81**(19): 1845-1851.
- [30] Wu T X, Liu G M, Zhao J C, *et al.* Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, **102**(30): 5845-5851.
- [31] Natarajan T S, Thomas M, Natarajan K, *et al.* Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of rhodamine B dye[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **169**(1-3): 126-134.

CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)