

· 环境矿物学 ·

氧协同菱铁矿降解微囊藻毒素机理研究

张 静^{1,2}, 孙文倩^{1,2}, 黄 佳^{1,2}, 牛慧斌^{1,2}, 黄应平^{2,3}, 田海林^{2,3}, 方艳芬^{1,2}

(1. 三峡大学 生物与制药学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 三峡大学 水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002;

3. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 三峡大学, 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 已知在无氧条件下天然矿物菱铁矿能成功水解微囊藻毒素-LR(MC-LR), 然而实际应用过程中难以避免水中溶解氧(O_2)的存在, 因此有必要深入研究不同溶氧量(DOC)条件下菱铁矿对 MC-LR 降解的影响。本文通过在无氧和有氧条件下菱铁矿对 MC-LR 的降解实验, 发现在有氧条件下(溶氧量 1.62~21.87 mg/L), MC-LR 的降解速率均比无氧条件($k_0=0.030\ 16\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)高且其降解速率随 O_2 含量增加而依次增加, 当 O_2 加入量为 1.0 mL(溶氧量 21.87 mg/L)时, 菱铁矿对 MC-LR 降解速率最大($0.083\ 34\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 为无氧条件下的 2.76 倍。通过外加腐殖酸(humic acid, HA)和自由基进行捕获实验, 发现 FeCO_3 能直接活化 O_2 产生超氧自由基($\cdot O_2^-$), 以实现对 MC-LR 的氧化, 但外加 HA 抑制了菱铁矿对 MC-LR 的选择性水解。MC-LR 降解中间产物的液质联用(LC-ESI/MS)分析结果表明, 在有氧条件下, MC-LR 的水解位点先后发生在 Mdha—D-Ala 和 Adda—L-Arg 肽键, 在菱铁矿表面 Fe^{II} 活化 O_2 产生的 $\cdot O_2^-$ 的氧化作用下, 水解产物继续发生羟基化及脱羧反应, 最终转化为小分子醛。

关键词: 微囊藻毒素(MCs); 氧协同; 水解; 机理; 菱铁矿

中图分类号: P578.4; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)01-0177-08

Study on the mechanism of synergistic degradation of microcystin by oxygen and siderite

ZHANG Jing^{1,2}, SUN Wen-qian^{1,2}, HUANG Jia^{1,2}, NIU Hui-bin^{1,2}, HUANG Ying-ping^{2,3}, TIAN Hai-lin^{2,3}
and FANG Yan-fen^{1,2}

(1. School of Biology and Pharmacy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. College of Hydraulic and Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 3. Engineering Research Center for Ecology and Environment of the Three Gorges Reservoir Area, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: It has been found that siderite (FeCO_3) could directly hydrolyze microcystin -LR (MC-LR) under anaerobic conditions in previous studies. However, oxygen (O_2) could not be completely avoided during application process. Therefore, it is urgent to study the effect of dissolved oxygen content (DOC) on the degradation efficiency of MC-LR by siderite. The results showed that the degradation rate of MC-LR under O_2 conditions (DOC = 1.62~21.87 mg/L) is higher than that under anaerobic conditions ($k_0=0.030\ 16\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), and its degradation rate increased with the increase of O_2 content. When the volume of O_2 added was 1.0 mL (DOC = 21.87 mg/L), siderite showed the highest degradation rate of MC-LR ($0.083\ 34\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), which was 2.76 times higher than that

收稿日期: 2020-09-18; 接受日期: 2021-10-26; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金(22076098, 22136003, 21972073, 21677086); 111 引智项目(D20015); 湖北省引智项目(2019BJH004); 中国博士后基金(2018M640721)

作者简介: 张 静(2000-), 女, 汉, 硕士, 研究方向为分析化学, E-mail: chem_ctgu@126.com。

网络首发时间: 2021-11-17; 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20211116.2017.002.html>

without O_2 . According to humic acid (HA) additions and radical capture experiments, it indicated that siderite could directly activate O_2 to produce superoxide radical ($\cdot O_2^-$), facilitating the oxidation of MC-LR. However, the addition of HA inhibits the selective hydrolysis of MC-LR by $FeCO_3$. Finally, the LC-ESI/MS analysis of MC-LR degradation intermediates showed that under aerobic conditions, the hydrolysis sites of MC-LR occurred in MdhA—D-Ala and Adda—L-Arg peptides. Bond, under the oxidation of ($\cdot O_2^-$) produced by the activation of O_2 by Fe^{II} on the $FeCO_3$ surface, the hydrolyzed product continues to undergo hydroxylation and decarboxylation reactions, and is finally converted into small molecular aldehydes.

Key words: microcystin (MCs); oxygen synergy; hydrolysis; mechanism; siderite

Fund support: National Natural Science Foundation of China (22076098, 22136003, 21972073, 21677086); 111 Talents Introduction Project (D20015); Hubei Talents Introduction Project (2019BJH004); China Postdoctoral Foundation (2018M640721)

微囊藻毒素 microcystins (MCs) 是在水体富营养化后蓝藻向水体释放的一种天然七肽环状毒素, 直接饮用含有 MCs 的水会导致人体脏器受损并高度诱发肝癌 (Harada *et al.*, 2019; Hirooka *et al.*, 1999; Pestana *et al.*, 2020; He *et al.*, 2020)。微囊藻毒素-LR (MC-LR) 是 MCs 中分布最广毒性最强的一类, 世界卫生组织规定其在饮用水中最高含量不得超过 $1 \mu g/L$, 其分子结构见图 1。从 2006 年开始, 我国太湖 (谢平, 2015; 秦伯强等, 2016)、滇池 (Shan *et al.*, 2019)、三峡库区香溪河库湾 (袁玉洁等, 2018) 及相关饮用水源地都陆续爆发了不同程度的蓝藻藻华和 MCs 污染, 如何有效地去除饮用水中的 MCs 是急待解决的问题。

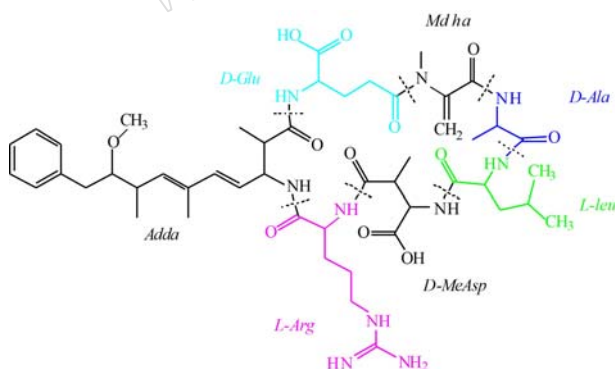


图 1 MCs 的分子结构图

Fig. 1 The molecular structure diagram of MCs

天然矿物是一种良好的光催化材料 (蒋引珊等, 2001)。天然矿物催化水解技术通过矿物界面催化作用使 MCs 的大环结构发生水解断裂, 从而有效降低其生物毒性 (Fang *et al.*, 2018)。前期研究 (Fang *et al.*, 2018) 发现在无氧情况下, 菱铁矿 ($FeCO_3$) 通过表面 HCO_3^- 的 Brønsted 酸催化作用, 使 MC-LR 的

核心基团——肽键发生水解, 在暗反应无氧条件下经 $30^\circ C$ 、48 h 可使 MC-LR ($10 mg/L$) 的降解率达到 36.7%。但该反应是在无氧条件下进行的, 并且反应效率低, 难以达到实际水处理的要求, 因为目前的水处理工艺大多为开放体系 (Andreea *et al.*, 2020; Gu *et al.*, 2020; Yi *et al.*, 2020), 苛刻的无氧条件势必会进一步提高运行成本, 不利于该技术的应用。有研究发现, 对比无氧条件下, 有氧条件加快了甲基橙的降解速率 (李添宝等, 2004), 因此, 本文重点研究 O_2 对菱铁矿降解 MC-LR 的协同促进作用。

大量研究发现矿物在 O_2 存在下能显著提高对污染物的去除效率, 其机理主要涉及 O_2 被协同活化产生各种氧自由基, 如还原态绿脱石与 O_2 发生作用产生羟基自由基 ($\cdot OH$), 可实现对苯酚的高效降解 (袁松虎等, 2019)。含铁粘土矿物在有氧环境中可以产生大量的 $\cdot OH$, 能够有效地降解游离态的有机污染物 (Zhu *et al.*, 2019; Van *et al.*, 2019; Thiam *et al.*, 2020), 目前已开发有粘土矿物-亚硫酸盐催化体系在 O_2 氧化作用下降解有机废水的技术 (Zhang *et al.*, 2017; Ahmadreza *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2020)。然而, 菱铁矿如何活化 O_2 产生氧自由基或者促进酸催化效率等科学问题还需要研究。

本文通过实验对比了在无氧和有氧条件下菱铁矿对 MC-LR 的降解速率, 并进行了不同 O_2 含量、外加腐殖酸 (humic acid, HA) 以及自由基捕获实验等研究, 期望揭示有氧催化降解过程中 O_2 对去除 MC-LR 的贡献。此外, 还进行了 MC-LR 降解中间产物的液质分析, 以推测其降解路径, 探究菱铁矿在有氧环境下降解 MC-LR 的机理。

1 材料和方法

菱铁矿样品由中南冶金地质研究所提供, MC-LR 标准样品为固体(1 mg/瓶)(MC-LR 含量 $\geq 95\%$, 购买自伊普瑞斯科技有限公司), 加入 4 mL 色谱级甲醇稀释至 250 mg/L, -20°C 避光保存。腐殖酸的标示物胡敏酸(humic acid, HA)购买于国际腐殖物质协会(IHSS)。甲醇、乙腈均为色谱纯, 液相用水为娃哈哈矿物质水, 其他试剂为分析纯。

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, EDX-7000, 日本岛津)测试菱铁矿元素组成。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku 公司)对菱铁矿样品的晶相结构进行分析, 以 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) 为射线源, 扫描范围 $2\theta^{\circ} = 5^{\circ} \sim 90^{\circ}$, 扫描速度为 $8^{\circ}/\text{min}$ 。通过 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher)分析样品表面化学成分。

用于测定 MC-LR 含量的高效液相色谱仪(e2695, Waters)配置二极管阵列检测器(Waters 2695 HPLC), 分析条件如下: Waters C18 色谱柱(4.6 mm $\times$ 250 mm, 粒径 10 μm), 流动相为 MeOH:0.05% TFA = 60:40, 流速为 0.8 mL/min, 检测温度为 35°C , 紫外检测波长为 238 nm, MC-LR 的出峰时间为 8.2 min。

采用 XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂)、二维液相色谱-离子阱质谱联用仪(AmazonSL+1200, 美国 Agilent), 利用 LC-ESI/MS 分析法对 MC-LR 降解过程中间产物进行分析, 分析条件: 离子源为电喷雾离子源(ESI), 雾化气压强为 15.0 Psi, 毛细管出口电压为 138.6 V, 干燥气流量为 8.00 L/min, 干燥气温度为 350°C , 离子化模式为正离子化模式, 喷雾电压为 3.7 kV; 脱溶温度为 350°C , 离子源温度为 120°C , 离子能量为 1.0 V, 锥孔电压为 40 V, 扫描范围为 $m/z = 200 \sim 1150$, 流动相为甲酸($\text{pH} = 2.6$)和乙腈的梯度洗脱, 梯度设定为 0~20% 乙腈(10 min), 然后增加到 35%(10 min)、60%(15 min)和 80%(10 min)。

溶氧仪(HQ30D, 美国哈希)用于测定溶液中溶解氧的含量。

2 实验流程

2.1 MC-LR 的降解实验

在 2 mL 圆柱形硬质棕色玻璃瓶(暗反应)中加

入 1 mL 2.0 mg/L MC-LR 溶液, 然后加入 30 mg 的天然菱铁矿矿石粉末, 置于 25°C 循环水中搅拌反应。无氧环境是用氩气吹扫 3 min 并加盖实现的。有氧环境是在无氧环境的条件下, 用泵抽出部分氩气, 再注射等量 O_2 进去, 实现定量交换的实验条件。反应过程中间隔时间段取样 300 μL 于 1.5 mL 离心管中, 15 000 r/min 离心 20 min, 取上清液进行 HPLC 分析, 测出不同实验阶段的 MC-LR 浓度(mg/L), 然后按照公式(1)、(2)分别计算 MC-LR 的降解率和降解速率常数 k_0 (零级反应), 绘制 $S_t/S_0 - t$ 降解曲线。

$$\eta = (S_0 - S_t)/S_0 \times 100\% = (1 - S_t/S_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$S_t/S_0 = 1 - (k_0/S_0)t \quad (2)$$

其中, η 为降解率(%), k_0 为降解速率常数(零级反应)($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), S_0 和 S_t 指在 0 和 t 时刻的 MC-LR 浓度(mg/L)。

2.2 O_2 含量对降解体系的影响

在上述实验过程中, 在封闭体系内用注射器定量交换 0.25、0.50、0.75 和 1 mL O_2 , 每隔 12 h 取一次样, 离心, 取上清液测定 MC-LR 的浓度。取 50 mL 的离心管, 加入 25 mL 的 RO 水(水温 15°C), 密封, 充氮 5 h, 排除水中的溶解氧。用注射器分别交换 0、6.25、12.5、18.75 和 25 mL 的 O_2 , 震荡 10 min, 并用溶氧仪测定水中的含氧量。

2.3 自由基捕获实验

在上述实验过程中分别加入 5.0 mmol/L 的异丙醇(IPA)作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂、0.4 mmol/L 的苯醌(BQ)作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂。每隔 6 h 取一次样, 离心, 测定上清液中 MC-LR 的浓度。

2.4 腐殖酸(HA)对菱铁矿降解 MC-LR 的影响

在上述实验过程中加入一定量的 HA(20.0 mg/L), 间隔 12 h 取样, 离心, 测定上清液 MC-LR 的浓度。

3 结果与讨论

3.1 菱铁矿的物理表征

对菱铁矿样品进行的 XRD 表征结果见图 2。由图 2 可知, 在 32° 、 52.8° 时出现较强的衍射峰, 将其与标准 PDF 卡(JCPDS 29-0696)进行对比, 确定其为三方晶型 FeCO_3 的衍射峰。

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)对矿物进行的元素分析结果表明, 菱铁矿中主要元素为 Fe(57.583%)

和 Si (20.645%), 还含有少量的 Al (6.534%)、Mg (4.787%)、Mn (4.093%)、Ca (3.401%) 和 K (2.379%) 及微量的 S (0.477%)、Cu (0.061%)、Zn (0.024%)、Ir (0.010%) 和 Sr (0.008%)。

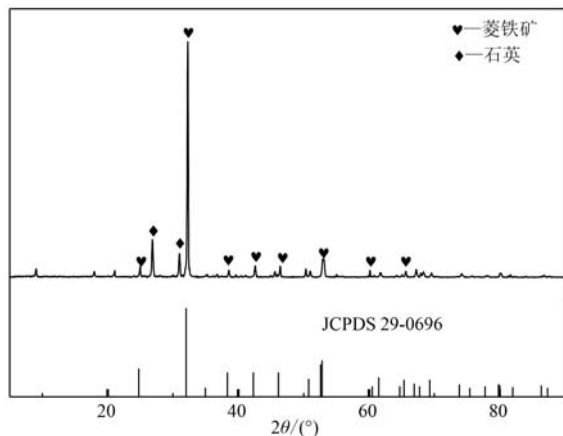


图2 菱铁矿的XRD图谱
Fig. 2 XRD pattern of siderite

为进一步验证XRD和XRF的结果, 又对菱铁矿进行了X射线光电子能谱(XPS)全谱表征, 结果显示菱铁矿的XPS全谱较简单, 出现了 O_{1s} 、 C_{1s} 、 Fe_{2p} 、 Si_{2p} 、 Si_{2s} 、 Ca_{2p} 、 Al_{2p} 特征峰以及 Mg_{KLL} 和 Mn_{LMM} 俄歇电子峰(图3)。其中, O、C的信号很强, Fe、Si信号较强, Mg、Mn信号稍弱, Ca、Al信号较弱, 图中并无其他明显杂质峰, 表明菱铁矿纯度较高, 其主要成分为 $FeCO_3$ 和 SiO_2 , 与XRD分析结果一致。

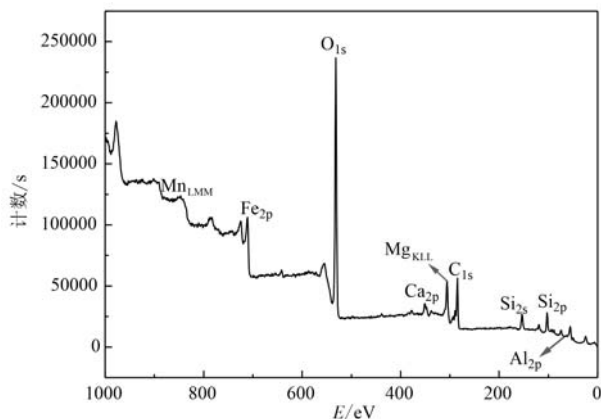


图3 菱铁矿的X射线光电子能谱图
Fig. 3 XPS spectrum of siderite

3.2 菱铁矿催化降解MC-LR分析

3.2.1 菱铁矿降解MC-LR动力学

图4是菱铁矿在有氧和无氧的环境中对MC-LR的降解情况的动力学曲线。在没有菱铁矿时, 无论

是否有氧, MC-LR都不发生降解(图4a、4b)。在无氧条件下60 h菱铁矿对MC-LR的降解率为100%(图4c); 而在通入 O_2 后, 菱铁矿在36 h后就能将MC-LR降解完全(图4d), 说明 O_2 存在能有效地促进菱铁矿降解MC-LR。由于前期研究证明菱铁矿对MC-LR的降解途径主要为水解作用(Fang *et al.*, 2018), 这就说明 O_2 亦或者能提高菱铁矿对MC-LR的水解率。

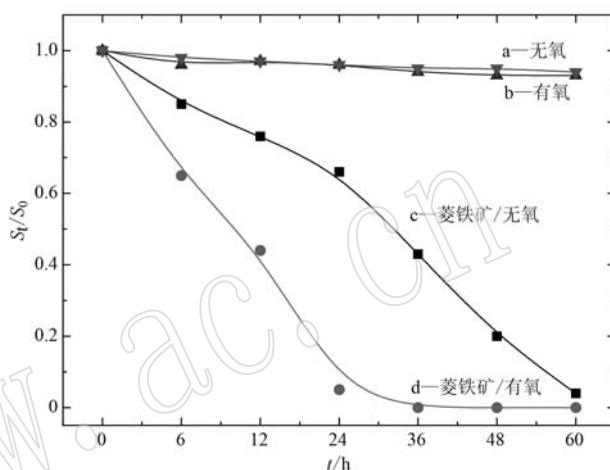


图4 不同条件下菱铁矿对MC-LR降解动力学曲线
Fig. 4 The degradation kinetic curves of MC-LR by siderite under different conditions

3.2.2 不同 O_2 含量对菱铁矿降解MC-LR的影响

为了验证 O_2 对菱铁矿降解MC-LR体系的影响, 进行了不同氧含量存在时菱铁矿对MC-LR的降解动力学实验。由降解MC-LR的动力学曲线(图5a)可以发现, O_2 含量对MC-LR降解速率影响显著, 加入不同体积(0.00、0.25、0.50、0.75和1.00 mL)的 O_2 , 溶液中溶解氧含量分别为1.62、10.97、18.47、21.30和21.87 mg/L(由溶氧仪测定), 它们的降解动力学常数 k_0 分别为0.030 16、0.038 16、0.052 5、0.056和0.083 34 $mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ 。在反应24 h时加入不同体积 O_2 对MC-LR的降解率见图5b, 可以看出随着溶氧量的增加, MC-LR的降解率分别为34%、45%、66%、78%和100%, 进一步说明大量 O_2 存在能加速菱铁矿对MC-LR的降解。

3.2.3 自由基捕获实验

已有研究显示矿物能够活化 O_2 产生氧自由基(周薇等, 2017), 为了证实菱铁矿活化 O_2 产生的氧自由基种类, 分别以异丙醇(IPA)为 $\cdot OH$ 捕获剂、对苯醌(BQ)为 $\cdot O_2^-$ 捕获剂进行了捕获实验, 实验

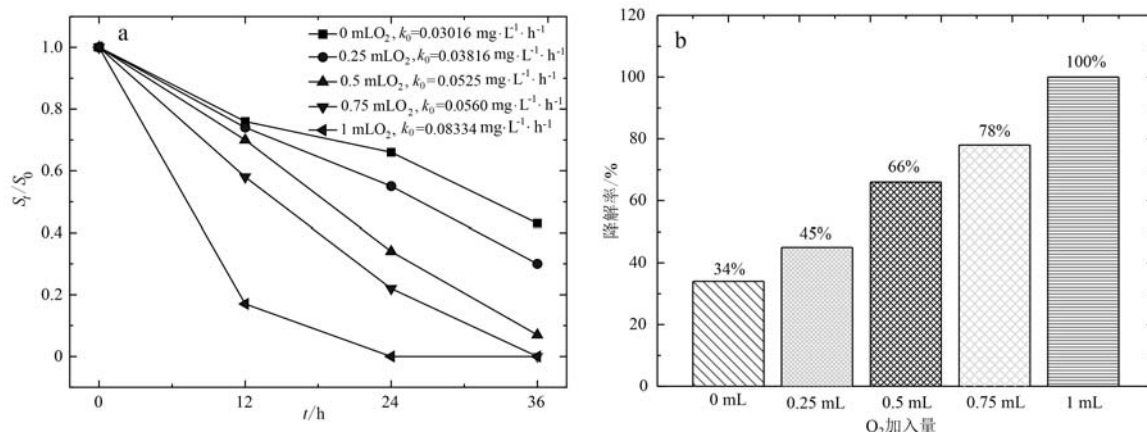


图 5 不同溶氧量条件下 MC-LR 降解动力学曲线(a)和 24 h 不同氧含量存在条件下 MC-LR 的降解率(b)

Fig. 5 The degradation kinetic curves of MC-LR by siderite under different oxygen content conditions(a) and degradation rate of MC-LR at 24 h under different dissolved oxygen content(b)

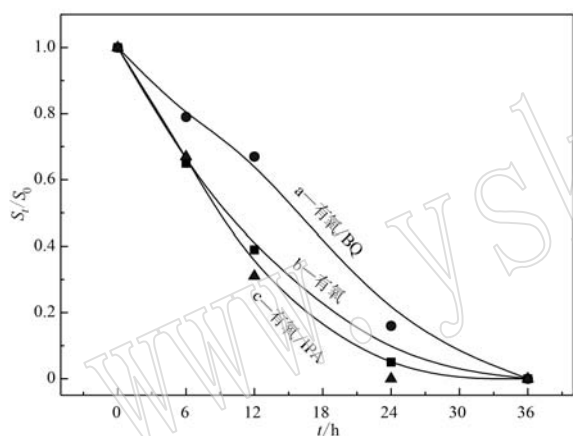


图 6 自由基捕获实验

Fig. 6 Free radical capture experiment

结果见图 6。由图 6 可以看出,在有氧条件下,与未加捕获剂相比(图 6b),当加入 IPA 后,对菱铁矿的降解速率(图 6c)没有明显影响;加入 BQ 后,MC-LR 的降解速率受到了一定程度的抑制(图 6a),说明有氧菱铁矿体系中主要产生了超氧自由基($\cdot O_2^-$), $\cdot O_2^-$ 是造成 MC-LR 降解的主要自由基。

3.2.4 外加 HA 对菱铁矿降解 MC-LR 的影响

为探讨菱铁矿有氧体系的应用前景,研究了天然有机质如腐殖酸存在条件下菱铁矿对 MC-LR 的降解速率的影响。实验结果表明,在高浓度腐殖酸(HA, 20.0 mg/L)存在条件下,无氧时 HA 的加入对 MC-LR 降解速率影响不大(图 7a、7b)。前期研究已证实在厌氧条件下,由 $FeCO_3$ 表面的 CO_3^{2-} 介导的布朗斯特酸催化作用下,矿物表面的 HCO_3^- 与

MC-LR 的酰胺基上 $C=O$ 和 $NH-$ 可形成环状配合物,对 MC-LR 具有选择性,因而避开 HA 的干扰(Fang *et al.*, 2018)。然而实验结果表明,外加 HA 的菱铁矿有氧体系对 MC-LR 的降解速率受到了明显抑制(图 7c、7d),说明在 O_2 或氧自由基存在条件下,菱铁矿表面 CO_3^{2-} 对 MC-LR 选择性受到显著干扰,说明尽管在有氧条件下 MC-LR 降解速率明显提升,但其选择性却被抑制。以上结果表明,与有氧体系相比,在厌氧条件下菱铁矿选择性水解可能才是去除天然水体中 MC-LR 更为有效的方法。

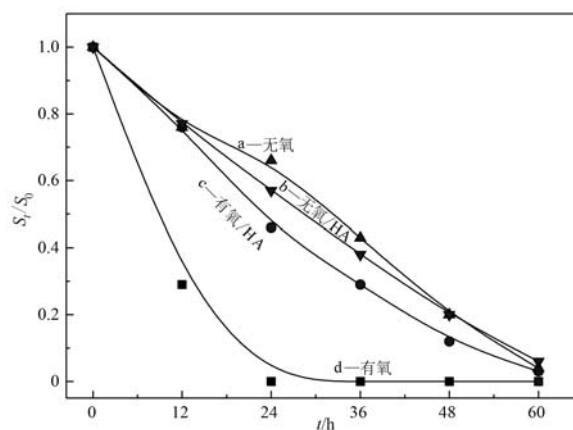


图 7 外加 HA 条件下菱铁矿对 MC-LR 降解动力学曲线

Fig. 7 The degradation kinetic curves of MC-LR by siderite plus HA

3.3 MC-LR 降解产物分析

在菱铁矿、 O_2 和 MC-LR 体系存在着酸催化水解和氧化这两种降解途径,为了弄清楚 O_2 在菱铁矿/MC-LR 对催化降解中所起到的贡献,采用 LC-

ESI/MS 分析法对降解中间产物进行了提取和分析, 菱铁矿有氧体系对 MC-LR 降解 12 h 时降解产物的总离子流图见图 8。由图 8 可见, 此时降解产物出峰位置主要集中在 28~45 min, 该部分主要为水解反应的多肽产物和部分氧化产物, 主要提取物见表 1。

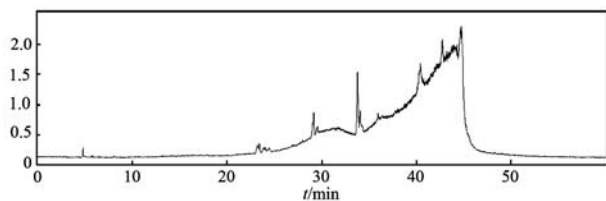


图 8 氧协同菱铁矿降解 MC-LR 反应样品的总离子流图(TIC) (反应 12 h)

Fig. 8 Total ion flow diagram (TIC) of siderite/MC-LR/O₂ reaction samples (reaction for 12 h)

表 1 氧协同菱铁矿降解 MC-LR 过程中间产物的峰面积

Table 1 Peak area of intermediate products in siderite/MC-LR /O₂ degradation process

	Part A	Part B	Part C	Part D
保留时间(<i>t_R</i> /min)	29.5	28.7	43.5	36
质核比(<i>m/z</i>)	996.2	1 014	594	384.5
0 h	159.6	0	0	0.22
6 h	111.3	0.29	3.79	9.68
12 h	3.93	0	2.90	10.11
24 h	2.47	0	1.77	10.57

A—MC-LR; B—C₄₉H₇₆N₁₀O₁₃; C—C₂₉H₄₃N₃O₁₀; D—C₁₇H₂₅N₃O₇。

由表可知, MC-LR *m/z* 996.2 (Part A) 随着反应时间其含量显著降低。产物 *m/z* 1 014 (Part B) 是 MC-LR 大环分子中 Mdha—D-Ala 肽键水解得到, 其继续在 Adda—L-Arg 肽键处发生水解断裂, 且 Adda 基团上共轭二烯 4-5 或 6-7 链被进一步氧化得到 *m/z* 594 (Part C), 继续氧化脱羧生成小分子醛(*m/z* 384.5, Part D), 主要降解途径见图 9。因此, 在有氧条件下, 菱铁矿表面的 MC-LR 仍发生有水解反应, 水解位点先后发生在 Mdha—D-Ala 和 Adda—L-Arg 两肽键, 并在 $\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化作用下继续发生羟基化及脱羧反应, 最终生成小分子醛。该结果与单纯无氧条件下的产物相比, 其水解断键位置不同 (Fang *et al.*, 2018), 这可能与氧自由基存在有关, 使得菱铁矿表面 CO_3^{2-} 的选择性水解位点受阻。同时, 说明在有氧条件下由 O_2 介导的氧化作用能与 MC-LR 肽键水解发生协同作用, 这也是 MC-LR

降解速率提高的主要原因。

3.4 菱铁矿活化 O_2 分子降解 MC-LR 机理讨论

由捕获实验得知, 菱铁矿有氧体系主要涉及到 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产生, 其生成过程可能与菱铁矿表面溶解的游离 Fe^{II} 能直接活化 O_2 有关, 其反应方程式为: $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$, $2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ (洪泽彬等, 2020)。

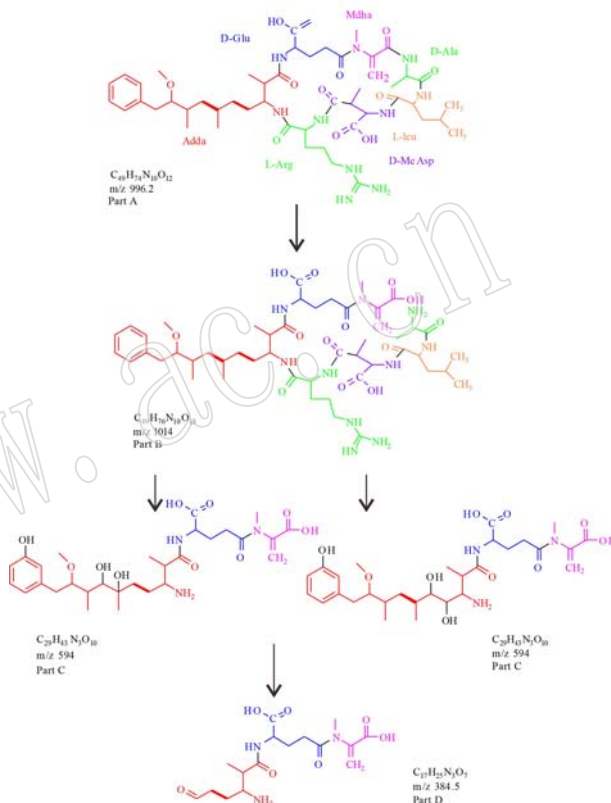


图 9 菱铁矿有氧体系对 MC-LR 的主要降解途径

Fig. 9 Main degradation pathways of siderite/MC-LR in the presence of O_2

4 结论

XRD 表征结果证实菱铁矿的主要化学组成是三方晶型 FeCO_3 。与无氧条件相比, 菱铁矿能有效活化氧气, 实现对 MC-LR 高效降解, 36 h 时 MC-LR 降解率达到 100%, 且其降解速率随着 O_2 含量增加而增加。然而, 水体中富含的腐殖酸 HA 的存在会明显抑制菱铁矿对 MC-LR 的降解速率, 这可能是由于 HA 也消耗了大量氧。结合捕获试验和液质数据分析, 发现菱铁矿在有氧条件下, FeCO_3 表面 Fe^{II} 活化 O_2 产生 $\cdot\text{O}_2^-$, 并协同催化作用使 Mdha—D-Ala 肽键发生水解, 继而氧化为小分子醛。

References

- Ahmadreza Y, Akbar E, Gholamreza M, *et al.* 2018. Photo-assisted degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol by an advanced reduction process based on sulfite anion radical: Degradation, dechlorination and mineralization[J]. *Chemosphere*, 191: 156~165.
- Andreea F G, Carmen T, Silvia F, *et al.* 2020. Emerging disinfection by-products: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes[J]. *Chemosphere*, 259: 127476.
- Chen Y Q, Tong Y, Xue Y W, *et al.* 2020. Degradation of the β -blocker propranolol by sulfite activation using FeS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 385: 123884.
- Fang Y F, Zhou W, Tang C C, *et al.* 2018. Bronsted catalyzed hydrolysis of microcystin-LR by siderite [J]. *Environmental Science and Technology*, 52: 6 426~6 437.
- Gu J N, Liang J X, Chen C, *et al.* 2020. Treatment of real deplating wastewater through an environmental friendly precipitation-electrodeposition-oxidation process: Recovery of silver and copper and reuse of wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 248: 117082.
- Harada K I, Kondo F and Tsuji K. 2019. Trace analysis of microcystins in environmental samples[J]. *Journal of Aoac International*, 84: 1 636~1 642.
- He Y F, Wu P, Li G Y, *et al.* 2020. Optimization on preparation of Fe_3O_4 /chitosan as potential matrix material for the removal of microcystin-LR and its evaluation of adsorption properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 256: 1 574~1 583.
- Hirooka E Y, Pinotti M H, Tsutsumi T, *et al.* 1999. Survey of microcystins in water between 1995 and 1996 in paran, brazil using Elisa [J]. *Natural Toxins*, 7: 103~109.
- Hong Zebin, Fang Liping, Zhong Songxiong, *et al.* 2020. Fe(II)-mediated activation of oxygen by goethite for the As(III) oxidation and the mechanisms[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65: 997~1 008(in Chinese).
- Jiang Yinshan, Zhang Jun, Fang Songsheng, *et al.* 2001. Preparation of photocatalytic functional materials using natural mineral supported TiO_2 [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 445~448(in Chinese with English abstract).
- Li Tianbao, Sheng Wenbing, Xie Yangfen, *et al.* 2004. Influence factors of photocatalytic degradation rate of methyl orange by TiO_2 [J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, (3): 60~62(in Chinese).
- Pestana C J, Hobson P, Robertson P K, *et al.* 2020. Removal of microcystins from a waste stabilisation lagoon: Evaluation of a packed-bed continuous flow TiO_2 reactor[J]. *Chemosphere*, 245: 125575.
- Qin Boqiang, Yang Guijun, Ma Jianrong, *et al.* 2016. Dynamics of variability and mechanism of harmful cyanobacteria bloom in Lake Taihu [J]. *Chinese Science Bulletin*, 61: 759~770(in Chinese).
- Shan K, Shang M, Zhou B, *et al.* 2019. Application of Bayesian network including Microcystis morphospecies for microcystin risk assessment in three cyanobacterial bloom-plagued lakes, China [J]. *Harmful Algae*, 83(MAR.): 14~24.
- Thiam A, Salazar R, Brillas E, *et al.* 2020. In-situ dosage of Fe^{2+} catalyst using natural pyrite for thiamphenicol mineralization by photo-electro-Fenton process[J]. *Journal of Environmental Management*, 270: 110835.
- Van H T, Nguyen L H, Hoang T K, *et al.* 2019. Using FeO-constituted iron slag wastes as heterogeneous catalyst for Fenton and ozonation processes to degrade Reactive Red 24 from aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 224: 431~442.
- Xie Ping. 2015. Cyanobacterial Blooms and Their Secondary Harms[J]. *Journal of Hydroecology*, 36 (4): 1~13(in Chinese with English abstract).
- Yi Q Y, Tan J L, Liu W Y, *et al.* 2020. Peroxymonosulfate activation by three-dimensional cobalt hydroxide/graphene oxide hydrogel for wastewater treatment through an automated process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 400: 125965.
- Yuan Songhu, Yao Weiyu, Zhang Peng, *et al.* 2019. Organic contaminant degradation by hydroxyl radicals produced from reduced montmorillonite under oxic conditions [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 38 (3): 485~489(in Chinese with English abstract).
- Yuan Yujie, Zhu Mengling, Wan Chengyan, *et al.* 2018. Impact of environmental factors on microcystis abundance during algae blooms in the Xiaojiang backwater of Three Gorges Reservoir [J]. *Journal of Hydroecology*, 39(6): 16~22(in Chinese).
- Zhang Y Q, Tran H P, Du X D, *et al.* 2017. Efficient pyrite activating persulfate process for degradation of p-chloroaniline in aqueous systems: A mechanistic study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 308: 1 112~1 119.
- Zhou Wei, Fang Yanfen, Zhang Yu, *et al.* 2017. Mechanism of photo-

chemical degradation of MC-LR by pyrite[J]. Environmental Science, 38: 3 762~3 768(in Chinese).

Zhu A, Guo Y Y, Liu G L, *et al.* 2019. Hydroxyl radical formation upon dark oxidation of reduced iron minerals: Effects of iron species and environmental factors[J]. Chinese Chemical Letters, 30: 2 241~2 244.

附中文参考文献

洪泽彬, 方利平, 钟松雄, 等. 2020. Fe(II)介导针铁矿活化氧气催化 As(III)氧化过程与作用机制[J]. 科学通报, 65: 997~1 008.
蒋引珊, 张 军, 方送生, 等. 2001. 利用天然矿物承载 TiO₂ 制备光催化功能材料的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 445~448.
李添宝, 盛文兵, 谢阳芬, 等. 2004. TiO₂ 光催化降解甲基橙速率的

影响因素[J]. 湖南师范大学自然科学学报, (3): 60~62.

秦伯强, 杨桂军, 马健荣, 等. 2016. 太湖蓝藻水华“暴发”的动态特征及其机制[J]. 科学通报, 61: 759~770.

谢 平. 2015. 蓝藻水华及其次生危害[J]. 水生态学杂志, 36(4): 1~13.

袁松虎, 姚炜钰, 张 鹏, 等. 2019. 还原态蒙脱石有氧条件产生羟自由基降解有机污染物[J]. 矿物岩石地球化学通报, 38(3): 485~489.

袁玉洁, 朱梦玲, 万成炎, 等. 2018. 三峡水库小江回水区水华期间环境因子对微囊藻丰度的影响[J]. 水生态学杂志, 39(6): 16~22.

周 薇, 方艳芬, 张 钰, 等. 2017. 黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR 的机制[J]. 环境科学, 38: 3 762~3 768.

致 谢

2021 年度,许多专家在百忙之中抽出时间,接受编辑部邀请为本刊评审了稿件,他们对文章的学术质量进行了严格把关,付出了辛勤的劳动,为提高刊物质量做出了贡献。在此,编辑部特代表主编及主办单位,向这些专家表示衷心的感谢!

这些专家有(以姓氏拼音为序):

柏道远	蔡剑辉	陈福川	陈红汉	陈生生	陈天虎	程银行	程志国	董发勤	董永胜	杜利林
范宏瑞	范建军	丰成友	甘凤伟	宫江华	宫江华	郭国林	何丽娟	何小虎	贺振宇	胡培远
胡圣标	黄小文	黄智龙	江思宏	金献忠	康志强	康志强	孔会磊	李福春	李国武	李继磊
李金洪	李俊海	李永军	梁亚运	梁一鸿	刘超辉	刘广鑫	刘建明	刘 立	刘树文	刘晓春
刘 琰	刘一鸣	刘英超	刘勇胜	刘玉琳	刘正宏	柳永清	鲁安怀	陆现彩	罗 军	马昌前
倪 培	牛贺才	裴先治	彭 渤	彭 澎	彭书传	元利剑	钱 青	钱壮志	邱啸飞	石玉若
史仁灯	宋东方	宋谢炎	宋玉财	孙 艳	汤好书	汤艳杰	唐 刚	唐菊兴	唐燕文	仝来喜
童 英	万渝生	汪 相	王保弟	王春连	王洪作	王军鹏	王立本	王 伟	王晓霞	王孝磊
王彦斌	王长秋	魏春景	吴彩斌	吴春明	吴宏海	吴平霄	吴元保	武 广	夏 炎	谢 磊
徐夕生	徐晓春	杨崇辉	杨 东	杨献忠	杨主明	尹作为	余文超	袁 静	袁顺达	翟明国
张 波	张 成	张洪瑞	张华锋	张吉衡	张建新	张 磊	张 鼐	张鹏飞	张万良	张长青
张招崇	赵太平	赵希林	郑常青	郑建平	郑 宁	朱传庆	宗克清			