尹 正,高宇阳,于雪辉,等.小分子有机酸协同菱铁矿氧化固定 As(III)的机制研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4470-4481.
Yin Z, Gao Y Y, Yu X H, et al. Mechanistic insights into the oxidative fixation of As(III) by siderite in synergy with low molecular weight organic acids [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4470-4481.

小分子有机酸协同菱铁矿氧化固定 As(III)的机制研究

尹 正,高宇阳,于雪辉,秦文秀*,司友斌 (安徽农业大学资源与环境学院,安徽 合肥 230036)

摘要：聚焦于小分子有机酸(草酸(OA)、柠檬酸(CA)、没食子酸(GA))协同 Fe(II)矿物产生活性氧(ROS)氧化固定 As(III).采用菱铁矿($FeCO_3$)为受试矿物,探讨了吸附态和共沉淀态 $FeCO_3$-小分子有机酸复合物对 As(III)氧化特性,并分析了氧化过程中产生羟基自由基(•OH)和 Fe 的形态变化,以及自由基淬灭剂和 C/Fe 摩尔比对 As(III)氧化和 As(T)固定的影响.结果表明,外源添加 0.05 ~ 0.5mmol/L 小分子有机酸会促进菱铁矿对 As(III)的氧化,其中 GA>CA>OA,GA 存在下 As(III)去除率最高为 80%;对于吸附态和共沉淀态复合物,C/Fe 摩尔比增大,氧化能力增强,其中共沉淀态 $FeCO_3$-CA 对 As(III)的氧化率最高可达到 92.1%.自由基淬灭剂甲醇和 NBT 显著抑制 As(III)氧化,证明氧化 As(III)的主要活性物质为 $O_2^{\bullet-}$和•OH.不同小分子有机酸与 As(III)竞争•OH 能力不同,其中共沉淀态 $FeCO_3$-GA 复合物中 OC 矿化率最高为 72.2%,•OH 氧化是氧化过程中 OC 损失的主要原因.SEM、XRD 表明菱铁矿反应后向赤铁矿转变.本研究不仅揭示了小分子有机酸与含铁矿物在砷氧化过程中的协同作用机制,而且为砷污染的环境治理提供了新的视角和策略.

关键词：小分子有机酸；含铁矿物；砷形态转化；活性氧
中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4470-12

Mechanistic insights into the oxidative fixation of As(III) by siderite in synergy with low molecular weight organic acids. YIN Zheng, GAO Yu-yang, YU Xue-hui, QIN Wen-xiu*, SI You-bin (College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4470~4481

Abstract：The present study focused on the oxidative fixation of As(III) by Fe(II)-containing minerals in coordination with low molecular weight organic acids (LMWOA) (such as oxalic acid (OA), citric acid (CA), gallic acid (GA)) to generate reactive oxygen species (ROS). Siderite ($FeCO_3$) was utilized as the test mineral to investigate the capacity of $FeCO_3$-LMWOA complexes in adsorbed and co-precipitated states for As(III) oxidation, and to analyze the generation of hydroxyl radicals (•OH) and the morphological changes of Fe during the oxidation process, as well as the effects of radical quenchers and C/Fe molar ratio on As(III) oxidation and As(T) immobilization. The results demonstrated that adding 0.05~0.5mmol/L LMWOA enhanced the oxidation of As(III) by siderite, with the order of GA>CA>OA, and the removal rate of As(III) in the presence of GA was up to 80%. For the adsorbed and co-precipitated complexes, the oxidative capacity was enhanced by increasing C/Fe, and the co-precipitated $FeCO_3$-CA complex exhibited the highest removal efficiency of As(III), reaching 92.1%. The free radical quencher methanol and NBT exhibited obvious inhibition on As(III) oxidation, which proved that the main active substances for oxidizing As(III) were $O_2^{\bullet-}$ and •OH. The ability of different LMWOA to compete with As(III) for •OH was different, among which the co-precipitated $FeCO_3$-GA complex had the highest OC mineralization rate of 72.2%, and the main reason for the OC loss was the oxidation by •OH. SEM and XRD analyses showed that siderite was transformed to hematite after reaction. This study not only reveals the synergistic mechanism between Fe(II)-containing minerals and LMWOA in As(III) oxidation, but also provides new perspectives and strategies for the environmental management of arsenic pollution.

Key words：low molecular weight organic acids；iron-bearing minerals；arsenic speciation；reactive oxygen species

砷作为一种类金属元素广泛存在于环境中[1],土壤和水体中的砷污染对粮食安全及动物和人体健康造成危害[2-3].环境中无机砷主要以亚砷酸盐(As(III))或砷酸盐(As(V))的形式存在[4],而砷的形态、溶解度和毒性通常取决于砷的氧化还原状态.由于 As(III)比 As(V)毒性更高迁移性更强[5],因此土壤和地下水中 As(III)的氧化被认为是砷低毒化的一个重要研究热点.

铁氧化物是土壤的重要组成部分,它们在砷的迁移转化过程中发挥重要作用.研究发现,铁氧化物对 As(V)的吸附容量非常高,可达 60mg/g[5].铁氧化物除了通过吸附作用去除砷,还可通过铁与砷的共沉淀作用固定砷.如黄铁矿可以与砷形成 As_2S_3 或

收稿日期：2025-01-17
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42277018)
* 责任作者, 副教授, wxqin@ahau.edu.cn

As_4S_4 从而去除 As(III)和 As(V)[6],在好氧或微氧环境中 Fe(II)和 As(III)的共沉淀促进了 As(III)氧化[7],这种现象在砷污染废水、沉积物和稻田中广泛存在.如今含铁矿物尤其是含 Fe(II)的矿物组分,已被作为活性氧物种(ROS)生成的热点区域[8],如含 Fe(II)硅酸盐矿物、菱铁矿、黄铁矿在氧气作用下产生羟基自由基(·OH)[9-10].这些 ROS 的生成与含铁矿物的氧化机制密切相关,在酸性、缺氧条件下,表面硫缺陷位 Fe^{3+}氧化吸附态 H_2O 是黄铁矿产·OH 的主要机制;而在好氧条件下,表面 Fe(II)直接氧化生成过氧化氢,而后通过 Fenton 反应产生·OH[11].这些过程表明,含 Fe(II)的矿物组分在 ROS 生成中扮演着重要角色,然而环境中的有机质对其产生 ROS 及对砷迁移转化的影响需要进一步研究.

小分子有机酸(LMWOA),如草酸(OA)、柠檬酸(CA)和没食子酸(GA),通常来源于植物残体、根分泌物、微生物代谢物[12-13]其在土壤溶液中的浓度可达 1~100μmol/L[14],是土壤有机质的重要组成部分.LMWOA 具有很强的酸溶解和络合能力,在土壤养分转化、微生物增殖和金属迁移方面发挥重要作用[15-16],其与含铁矿物的配位能有效改变铁的形态[16],使矿物表面的铁溶解或者形态发生变化[15,17].因此,LMWOA 的存在可以显著增加 Fe(III)的溶解,降低 Fe(II)/Fe(III)的氧化还原电位,进而促进 Fe(II)氧化和·OH 的生成[18].草酸盐还可以与 FeS 氧化产生的·OH 反应,引发更稳定的碳中心自由基的形成,增强污染物的降解[19].此外,有机酸很容易被·OH 等 ROS 分解,从而影响污染物转化的有效性[20].也有研究表明有机质的存在会与砷竞争含铁矿物表面的吸附位点,导致砷从矿物表面解吸增强砷的溶解性[21],因此,LMWOA 存在下 ROS 的产生及对铁砷交互作用的影响机制也需要进一步探索.

基于此,本研究以菱铁矿为代表性含 Fe(II)矿物,采用三种环境广泛存在的 LMWOA(OA/CA/GA),研究 LMWOA 协同含 Fe(II)矿物对 As(III)的氧化固定特性.探究吸附态和共沉淀态两种不同存在状态下 LMWOA 对菱铁矿氧化固定 As(III)的影响;识别氧化 As(III)的关键活性物质和共存有机酸的影响;深入揭示 LMWOA-菱铁矿系统中 ROS 生成和 As(III)氧化固定的潜在途径和机制.旨在为充分掌握 LMWOA 在菱铁矿介导的 ROS 产生过程中的作用以及开发含 Fe(II)矿物-小分子有机酸体系在环境修复中的潜在应用提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　药品与试剂

亚砷酸钠($NaAsO_2$),配制为 As(III)浓度为 10mg/L 的储备液,避光保存;柠檬酸(CA),草酸(OA),没食子酸(GA),硼氢化钾(KBH_4),盐酸羟胺,乙酸铵(CH_3COONH_4),邻菲罗啉一水合物,柠檬酸钠,抗坏血酸,硫脲,七水合硫酸亚铁,碳酸氢铵,硝基四氮唑蓝(NBT),对羟基苯甲酸(p-HBA),无水乙醇.水为 Mili-Q 级超纯水,其它试剂均为分析纯.

1.2　实验过程

1.2.1　实验材料的制备　以 0.5mol/L 硫酸亚铁和 1mol/L 碳酸氢铵为原材料在 N_2 氛围下以 600r/min 下搅拌 2h 合成菱铁矿[22],用超纯水洗涤至 pH 值为中性,冷冻干燥后厌氧保存.

吸附态和共沉淀态的 $FeCO_3$-LMWOA 复合物的合成:以 0.5mol/L 硫酸亚铁和 1mol/L 碳酸氢铵在含有 LMWOA(即 OA/CA/GA)的溶液中以 600r/min 的恒定速率搅拌,产生不同 C/Fe 摩尔比(理论 C/Fe 比为 3:1 和 1:3)的共沉淀物.将等量 LMWOA 与 $FeCO_3$ 混合制备吸附态样品,超纯水洗涤至溶液 pH 值为中性,冷冻干燥后厌氧保存[23].

1.2.2　批量氧化实验　批量实验在 50mL 的三角瓶中进行,向含有不同浓度 As(III)的反应液(30mL)中加入一定量的吸附态或共沉淀态的 $FeCO_3$- LMWOA 复合物启动反应,于 25℃、150r/min 震荡反应.反应液的 pH 值由 0.1mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH 3、5、7、9)控制,反应前后 pH 值变化小于 0.3.反应后样品过 0.22μm 滤膜并加入 0.1mol/L 盐酸保存.向悬浮液中加入自由基淬灭剂甲醇和 NBT 来验证·OH 和 $O_2^{\bullet-}$对 As(III)氧化的贡献.为了测定体系中累积的·OH,悬浮液中加入 10mmol/L 苯甲酸作为探针捕获·OH.在预定时间取 0.5mL 样品与 0.5mL 甲醇混合后,过 0.22μm 滤膜,待测.

1.3　分析方法

使用原子荧光光谱法(AFS)测定样品中三价砷(As (III))和总砷(As (T))浓度[24].As(T)的测定通过将样品被 5%(*W*/*V*)硫脲和 5%(*W*/*V*)抗坏血酸预处理,以将所有砷还原为 As(III).KBH_4 将 As(III)还原为 AsH_3,并使用 AFS 进行分析.其中 5% HCl(*V*/*V*)溶液

作为载流液,2%KBH_4(*W*/*V*)溶于 0.5% NaOH(*W*/*V*)溶液中作为还原剂.对于 As(III)的测定[25],使用 0.1mol/L pH 4.5 的柠檬酸钠缓冲液来代替 HCl 作载流液,待测液用 0.4mol/L(pH 4.5)的柠檬酸钠缓冲液以代替抗坏血酸与硫脲的混合溶液预处理.As(V)的浓度是通过 As(T)和 As(III)浓度之差计算的[26].为了研究氧化过程中铁的形态变化,0.5mol/L 和 5mol/L HCl 分别对吸附、低结晶态和高结晶态铁进行顺序提取,通过 0.5mol/L HCl−Fe(II)中减去溶解态 Fe(II)来确定被吸附的低晶 Fe(II)相.同样,总 Fe(II) (5mol/L HCl−Fe(II))减去 0.5M HCl−Fe(II)计算高晶 Fe(II)相[18].采用 1,10−邻菲罗啉比色法在 510nm 波长下检测不同小分子酸体系中 Fe(II)、Fe(III)和总 Fe 的浓度变化[27].

·OH 累积量通过 p−HBA 浓度来量化.p−HBA 通过高效液相色谱法(HPLC)进行分析,p−HBA 检测限为 0.1 μmol/L.色谱条件:(1)流动相:0.1%为磷酸:乙腈=65:35;(2)流速:0.8mL/min;(3)柱温:(30±0.5)℃;(4)检测波长:254nm;(5)进样量:20μL.累积·OH 浓度的计算参考式(1)[28]:

$$\cdot OH\ 累计产生量=[p\text{−}HBA]\times 5.87 \quad (1)$$

通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)和三维荧光(3D−EEM)对菱铁矿以及吸附/共沉淀复合体($FeCO_3$−LMWOA)样品进行表征.三维荧光光谱激发波长为 250~450nm,发射波长为 300~650nm,激发波长和发射波长的狭缝宽度均设置为 5nm,所测结果均扣除超纯水的背景值[29].溶解有机碳(DOC)分析,悬液过 0.45μm 滤膜用超纯水稀释后测量.总有机碳(TOC)的测量,悬液中的矿物组分用 6mol/L HCl 溶解后过 0.45μm 滤膜经超纯水稀释后,用 TOC 分析仪测定[30].

1.4 数据处理与分析

As(T)、As(III)去除率计算方法如下:

$$As(T)、As(III)去除率=(1-C_t/C_0)\times 100\% \quad (2)$$

$$As(V)浓度=As(T)浓度-As(III)浓度 \quad (3)$$

式中:C_0 为初始 As(T)、As(III)浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻 As(T)、As(III)的浓度, mg/L.试验中所有数据均做 3 次重复并进行方差分析.

2 结果与分析

2.1 菱铁矿对 As(III)的氧化固定

在菱铁矿浓度为 0.4g/L、pH 7 时研究了菱铁矿氧化过程中, As(III)、As(T) 浓度的变化.由图 1(a)可以看出,菱铁矿对不同浓度的 As(III)均具有明显氧化作用.随着 As(III)浓度从 1mg/L 增加到 5mg/L,菱铁矿对 As(III)去除率从 88.8%降低到 50.6%.与之对应,体系中 As(V)浓度也随着反应时间延长逐渐积累.这主要是由于在有氧环境下,菱铁矿表面的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+},进一步水解成无定形铁氧化物(如 FeOOH、$Fe(OH)_3$),并伴随着超氧自由基($O_2^{\bullet-}$)和 H_2O_2 等 ROS 的产生.这些新生成的铁氧化物具有高比表面积和丰富的表面羟基,可作为砷吸附和氧化的活性位点.因此,菱铁矿的氧化能促进 As(III)的氧化和总 As 的去除.

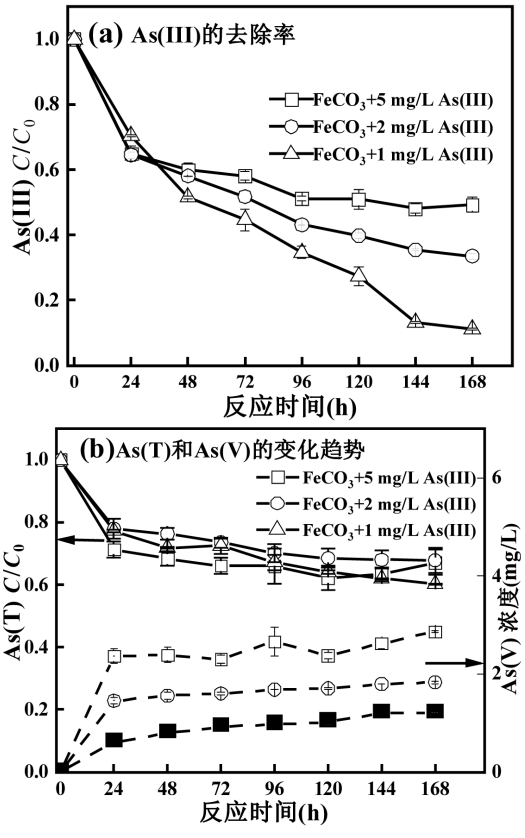


图 1 $FeCO_3$ 对不同浓度 As(III)的氧化固定效果

Fig.1 The oxidative fixation of As(III) by $FeCO_3$ at different concentrations

2.2 pH 值、矿物浓度对 As(III)氧化固定的影响

溶液 pH 值不仅影响铁矿的表面电荷还会影响砷的存在形态,因此研究了 pH 值对 As(III)氧化固定的影响,菱铁矿投加量为 0.4g/L、As(III)浓度为 5mg/L.如图 2(a)所示, pH 值升高,菱铁矿对 As(III)

的去除效率明显提高,从 pH 3.0 时的 19.3%提升至 pH 7.0 时的 41.4%,但当 pH 值继续升高至 9.0 时 As(III)的去除效率降至 26.8%.同时溶液中 As(V)浓度也随 pH 值升高逐渐增加至 pH 7.0 时的 2.52mg/L.As(III)的氧化效率在 pH 值为 7.0 时达到最大值为 53%.这可能是由于 pH 值升高,表面 Fe(II)氧化速率加快,从而促进了 ROS 产生及 As(III)氧化.而在 pH 9 时,菱铁矿表面 Fe^{2+}迅速氧化生成铁氧化物在表面形成钝化层,阻碍内部 Fe(II)的进一步氧化释放,减少 ROS 的产生.而且 pH 9 时,矿物表面带负电荷,而 As(III)部分以 $H_2AsO_3^-$或 $HAsO_3^{2-}$形式存在,电荷排斥作用会减少砷在矿物表面的吸附,从而降低电子利用效率,减少 As(III)的氧化效果.图 2(c、d)表明菱铁矿的浓度由 0.04g/L 增加到 1g/L,对 As(III)去除率由 28.7%升高到 82.3%,而且随着菱铁矿浓度增加, As(V)在溶液中的生成量和 As(T)的去除效率逐渐提高,表明菱铁矿浓度增加促进了对 As(III)的氧化固定作用.

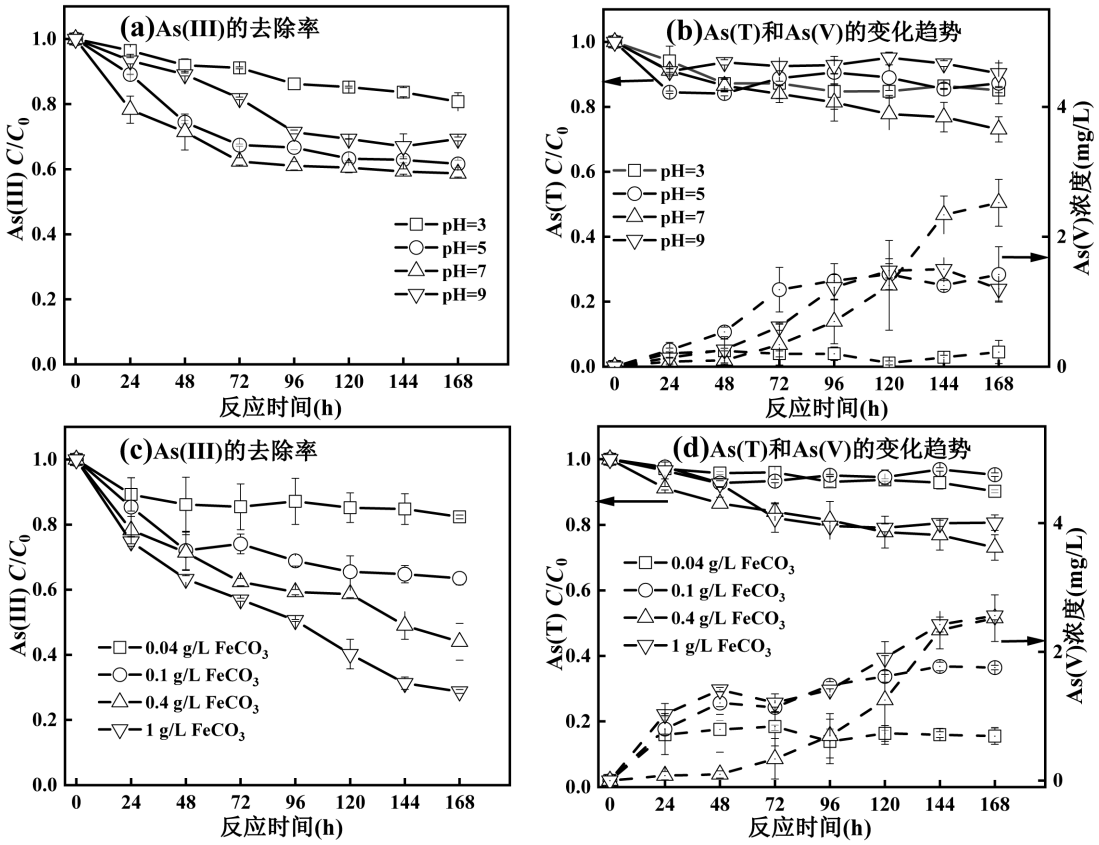


图 2　不同 pH 值和菱铁矿浓度下 As(III)的去除率及 As(T)和 As(V)的变化趋势

Fig.2　The removal rate of As(III) and the variation of As(T) and As(V) under different pH values and siderite concentrations

2.3　小分子酸对菱铁矿氧化固定 As(III)的影响

菱铁矿易被 O_2 氧化产生 ROS (如 H_2O_2,·OH),触发污染物的降解[31].因此本文考察了外源添加不同 LMWOA(0.05~0.5mmol/L)对氧化固定 As(III)的影响,其中菱铁矿投加量为 0.4g/L、As(III)浓度为 5mg/L,pH 值为 7.如图 3 所示,在 0~24h,随着 OA、CA 和 GA 浓度的增加菱铁矿氧化 As(III)的效率逐渐加强,其中 GA 对菱铁矿氧化 As(III)的促进作用最强,添加 0.1mmol/L GA 反应 168h 后 As(III)的去除率达到 80%,继续增加 GA 浓度至 0.5mmol/L As(III)几乎在 48h 内完全去除(图 3(a)).有研究表明,GA 可以作为电子供体和还原剂,促进溶液中 Fe(III)的还原,产生的 Fe(II)又可以与 As(III)发生共氧化作用[32],因此促进了 $FeCO_3$−GA 体系中 As(III)的氧化去除.图 3(d/e/f)中可以看出加入 OA、CA 和 GA 后,菱铁矿对总砷的去除均有促进作用,可能是由于菱铁矿中 Fe(II)氧化形成的水合羟基铁氧化物与 LMWOA 形成共沉淀,对砷有极强的吸附作用,从而使溶液中砷浓度降低.在相同浓度下 GA 对总砷去除效率的促进程度更高,这与 GA 促进 As(III)的氧化效率最高相

一致(图 3(a)).由于 As(V)在 pH 值为 3~9 时以阴离子($H_2AsO_4^-$和 $HAsO_4^{2-}$)的形式存在,而 As(III)主要以不带电的 H_3AsO_3 形式存在.因此,菱铁矿对 As(V)的吸附固定效果优于 As(III).这些研究结果表明 LMWOA 的存在促进了 As(III)在菱铁矿固体表面的氧化效率,并且增加了溶液中 As(T)的固定效果[33].

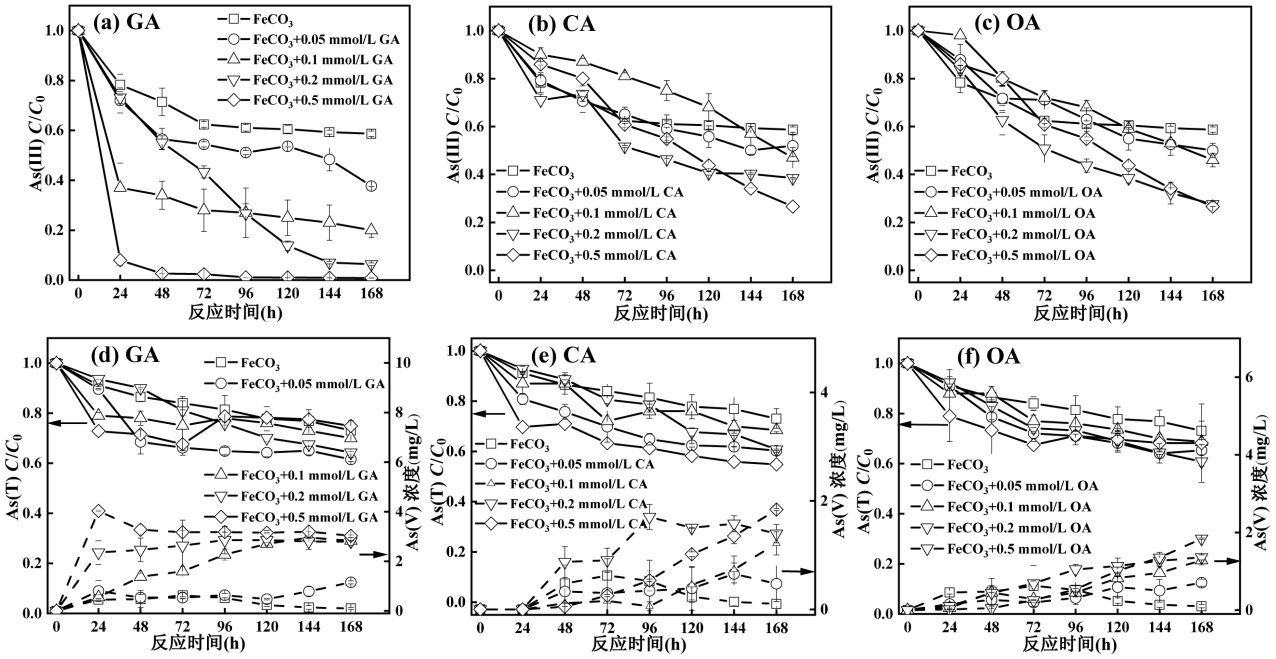


图 3 不同浓度小分子有机酸对菱铁矿氧化固定 As(III)和 As(T)去除的影响

Fig.3 Effect of different LMWOA on the oxidation of As(III) and removal of As(T)

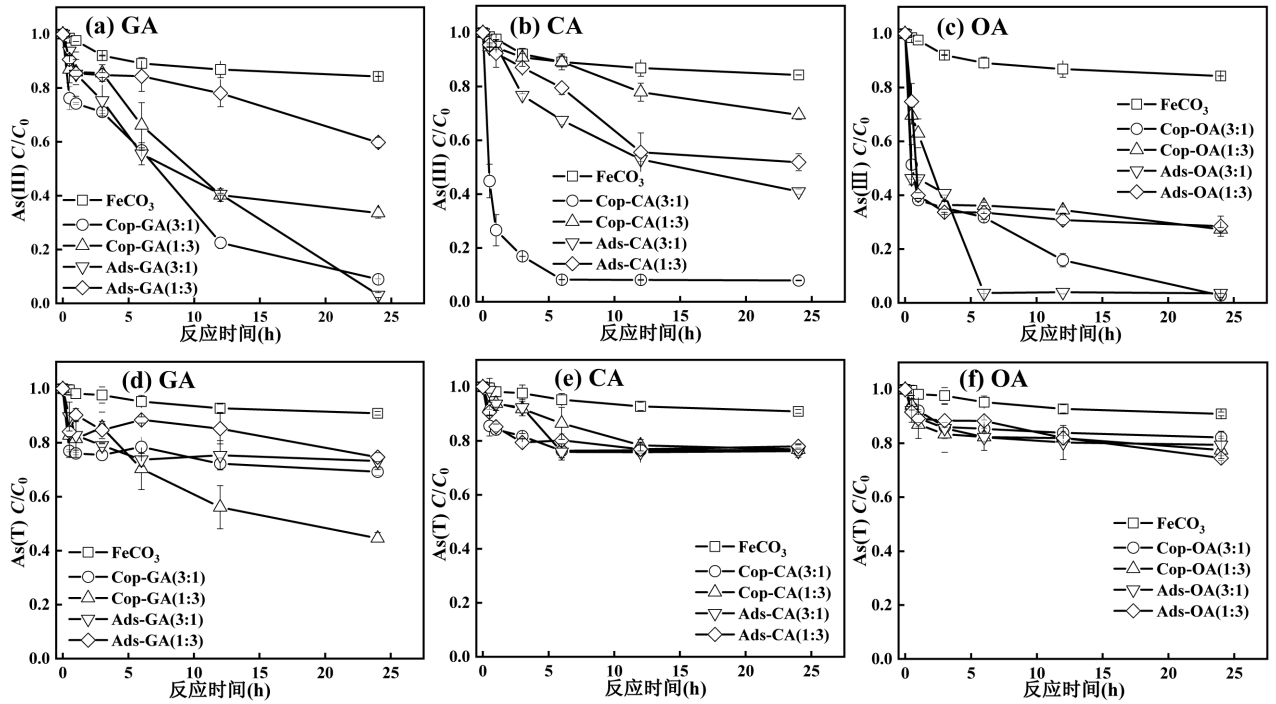


图 4 吸附态或共沉淀态 $FeCO_3$-LMWOA 复合物对 As(III)氧化固定和 As(T)去除的影响

Fig.4 Effect of $FeCO_3$-LMWOA complex in adsorption or co-precipitated state on removal of As(III) and As(T)

2.4 *n*C/*n*Fe(II)对 As(III)氧化固定的影响

为了考察共沉淀(Cop-LMWOA)/吸附(Ads-LMWOA)的矿物有机质复合物对 As(III)氧化固定的效率,制备了理论 C/Fe 为 3:1(即 OA 0.75mol/L、

CA 0.25mol/L、GA 0.214mol/L),和 C/Fe 为 1:3(即 OA 0.083mol/L、CA 0.0277mol/L、GA 0.238mol/L)的 $FeCO_3$−LMWOA 复合材料.复合材料添加量均为 0.4g/L、As(III)浓度为 5mg/L, pH 值为 7,从图 4 中可以看出在 0~24h 内,随着 C/Fe 物质的量比增大 $FeCO_3$−LMWOA 复合材料(不论是 GA、CA 和 OA)对 As(III)的氧化效率明显增加,而且 As(T)的去除率也随之增加,这一方面由于铁矿对 As(V)的吸附效果优于 As(III),另一方面 LMWOA 的复合改变了原有材料的形貌(图 10(d−f))增加了材料比表面积从而促进了 As(T)的去除.在 $FeCO_3$−CA 体系中,对 As(III)氧化效率最为显著的为 C/Fe 为 3:1 的 Cop−CA,其在 6h 内对 As(III)去除率达到 92.1%.而 $FeCO_3$−OA 体系 C/Fe 为 3:1 的 Ads−OA 对 As(III)去除能力最高,可达 96.5%.GA、CA 和 OA 三种酸的矿物复合物中均发现 C/Fe 为 3:1 时对 As(III)的去除率均优于 C/Fe 摩尔比为 1:3 时.这可能是由于 LMWOA 浓度增大,改变了原有的矿物结构缩短了 LMWOA 与矿物表面铁的电子转移路径,提高了电子利用效率,导致·OH 的产生量随之增加,氧化 As(III)的能力也就增强[34].图 5 与图 7 中在 $FeCO_3$−LMWOA 的氧化过程中,消耗的 Fe(II)含量与·OH 的形成具有良好的相关性[35]并且·OH 随着 C/Fe 物质的量比的增加而显著增加,表明 Fe(II)的氧化是·OH 的主要来源.但 Cop−GA−3:1 对 As(III)氧化的促进效果相较于 Cop−CA−3:1 相对较差,这是由于 Cop−GA 通过限域作用减少了·OH 与 GA 之间的电子传递距离,促进了 GA 的矿化,加速了·OH 的消耗(图 5(b)).这些结果进一步证明,共沉淀和吸附态矿物显著促进了 As(III)的氧化固定.

2.5　不同反应体系中·OH 的产生量

如图 5(a)所示,在 $FeCO_3$ 悬浮液中, ·OH 在最初的 4h 内积累迅速,之后·OH 的产生速率逐渐下降,24h 后·OH 累积量为 17.82μmol/L.加入 0.1μmol/L GA/CA/OA 后,各处理组·OH 产率迅速增加,其促进效果为 GA>CA>OA,24h 后·OH 累积量分别为 36.2, 27.9,23.3μmol/L.这可能是由于 GA 具有还原性可以促进表面 Fe(II)的再生,同时 GA 自身也可能产生半醌自由基促进自由基链反应进而加速了·OH 的累积,而 CA 和 OA 对 Fe(II)和 Fe(III)有很强的络合作用从而促进了铁的氧化和·OH 的产生.

如图 5(b)所示,$FeCO_3$−LMWOA 复合体系中·OH 累积量最多的为 Cop−CA−3:1(即菱铁矿与 CA 共沉淀 C/Fe 摩尔比 3:1),24h ·OH 累积量达到 78.8μmol/L, 显著高于 5(a)中外源添加 CA 的 27.9μmol/L,吸附态复合材料 Ads−CA−3:1 体系·OH 累积量为 12.1μmol/L,低于 5(a)中外源添加 CA 的体系.这可能是由于大量的 CA 可能会影响矿物表面的活性位点.Cop−OA、Ads−OA 中 24h ·OH 累积量差别不大,分别为 74.5、73.7μmol/L,而 GA 复合体系中·OH 累积量较低为 49μmol/L.这表明,不同小分子有机酸对矿物表面 Fe(II)氧化产生·OH 的作用不同[33], GA、CA、OA 的存在,可以促进 $FeCO_3$ 氧化产生·OH. 与单独矿物体系相比,添加 LMWOA 处理的实验组中·OH 产量提高, ·OH 主要是由菱铁矿表面的 Fe(II)氧化产生的.在 CA、OA 存在的情况下, ·OH 的产生主要归因于 Fe(II)与它们络合降低了 Fe(II)的氧化能力,氧化产生的 Fe (III)继续被络合加速了 Fe(II)的氧化,促进了 •OH 的产生.吸附态和共沉淀态 $FeCO_3$−GA 体系产生·OH 的量相对较低,可能是由于大量的 GA 与 BA 强烈竞争·OH[34].

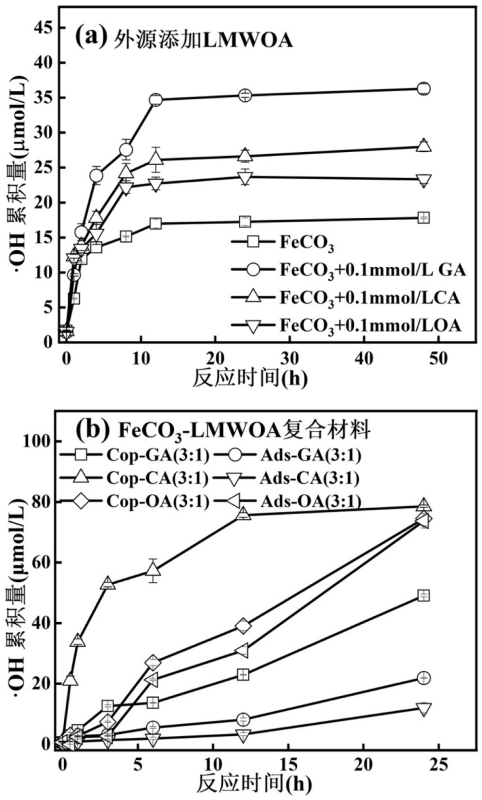


图 5　不同小分子有机酸对菱铁矿氧化产生·OH 的影响

Fig.5　Effects of LMWOA on ·OH accumulation by oxidation of $FeCO_3$

2.6 自由基淬灭机制

如图 6 所示,与不添加自由基清除剂的空白组相比,添加不同自由基清除剂对 As(III)氧化和·OH 产生均有抑制作用.从图 6(a)中可以看出加入 0.1mol/L 和 1mol/L 甲醇后对 As(III)去除率从 80%降至 55.1%和 48.5%,证明·OH 对 As(III)的氧化发挥重要作用. ·OH 的产生可能由于 $O_2^{\bullet-}$的参与(式 4~7),因此用 NBT 来淬灭 $O_2^{\bullet-}$.加入 0.05 和 0.5mmol/L 的 NBT,As(III)的去除率从 80%降至 72.7%和 53.8%.这证明菱铁矿可以传递电子给 O_2 产生 $O_2^{\bullet-}$,进而通过单电子转移产生 H_2O_2,后通过类芬顿反应产生·OH 促进 As(III)氧化.因此可以推测 $FeCO_3$+GA/As(III)体系中 ROS 的生成和 As (III)的氧化过程如下[36-39]:

$$Fe(II) + O_2 \rightarrow Fe(III) + O_2^{\bullet-} \quad (4)$$

$$2O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5)$$

$$Fe(II) + O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow Fe(III) + H_2O_2 \quad (6)$$

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + \bullet OH + OH^- \quad (7)$$

$$Fe(II) + \bullet OH \rightarrow Fe(III) + OH^- \quad (8)$$

$$As(III) + 2O_2^{\bullet-} + 4H_2O \rightarrow As(V) + H_2O_2 + 4OH^- \quad (9)$$

$$As(III) + \bullet OH \rightarrow As(V) + H_2O \quad (10)$$

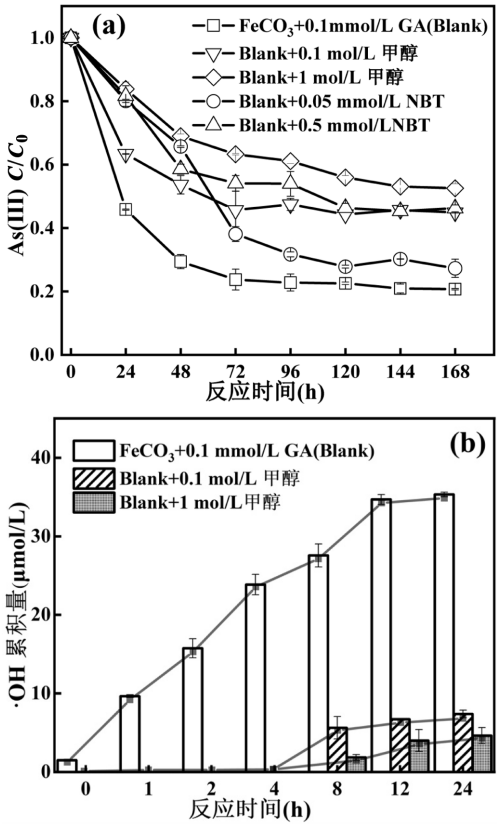


图 6 不同淬灭剂对 As(III)氧化固定及•OH 累积量的影响

Fig.6 Effects of different quenchers on the oxidative fixation of As(III) and accumulation of ·OH

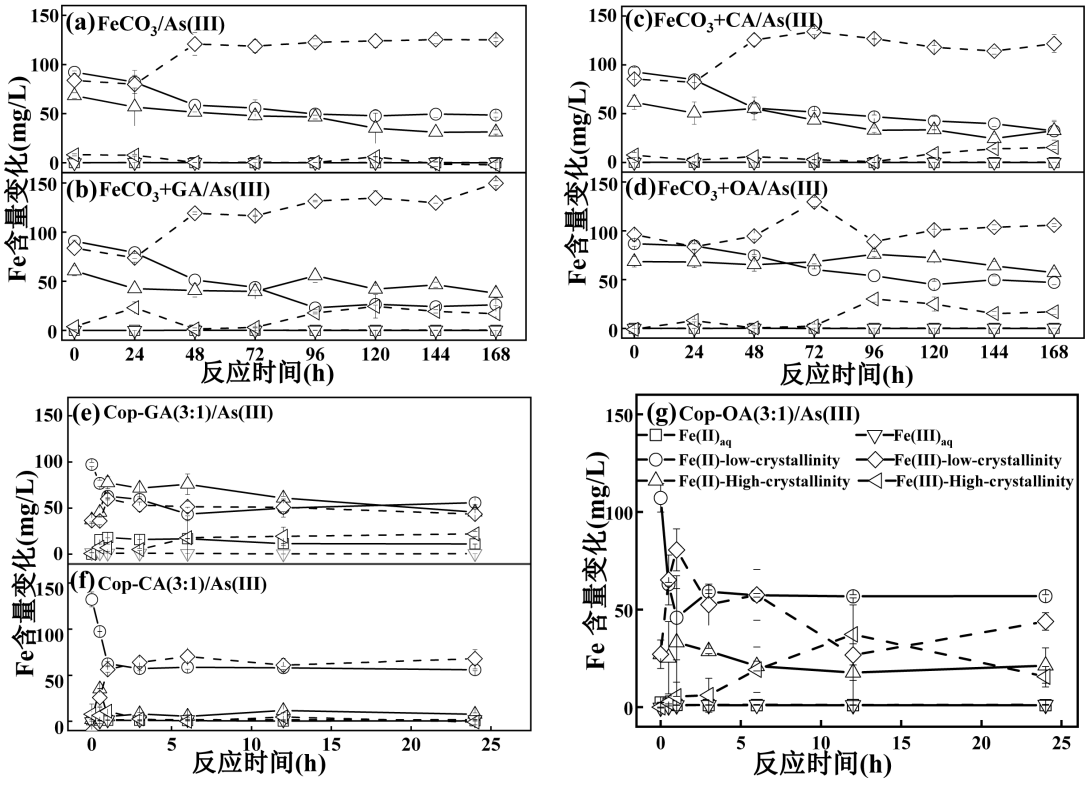


图 7 不同小分子有机酸体系中 Fe 的形态变化

Fig.7 Changes of Fe species in different LMWOA systems

2.7　反应过程中 Fe 形态的转化

如图 7(a−b)所示,在反应前 48h,只有外源添加 GA 的实验组检测到溶解态 $Fe(II)_{aq}$ 释放 2.32mg/L,其他处理组均未检测到 $Fe(II)_{aq}$,这说明 As(III)的氧化主要发生在菱铁矿表面,GA 的添加促进了表面产生 Fe(III)的还原溶解,在 24h 内,GA 显著促进了 $FeCO_3$+GA/As(III)体系中低结晶态 Fe(II)的快速氧化和·OH 的快速产生,但由于羟基氧化铁及其进一步的氧化产物的出现,堵塞在菱铁矿褶皱结构中,使菱铁矿表面 Fe(II)氧化速度下降,伴随着低结晶态 Fe(III)的缓慢生成.因为 OA 和 CA 的结构化学式类似,所以外源添加 OA 与 CA 时铁的形态转化类似(图 7(c−d)),由于 OA 与 CA 的强络合作用,促进了低结晶态和高结晶态 Fe(II)的快速氧化.在图 7(e−g)的共沉淀态 $FeCO_3$−LMWOA 体系中,Cop−GA 体系由于 GA 的存在可以促进 Fe(III)/Fe(II)的有效循环所以溶液中 Fe(II)浓度会在 72h 内短暂增加.随后随着 As(III)氧化反应的进行, Fe(II)又被逐渐消耗浓度降低.而且 Cop−GA 体系中高结晶态 Fe(II)的含量显著高于 Cop−CA 和 Cop−OA,说明 GA 掺杂到菱铁矿晶格的内部保护了高结晶态 Fe(II)的氧化.此外,共沉淀 GA 掺杂到菱铁矿晶格的内部(图 10(d))缩短了 GA 与铁直接的电子转移路径,氧化实验过程中会竞争消耗 •OH,这与图 5(b)中 Cop−GA 体系·OH 的累积量明显小于 CA、OA 是一致的.Cop−CA 和 Cop−OA 体系中水溶态 Fe(II)含量较低,这可能与 CA、OA 对铁的强络合能力有关,而两种复合矿物的低结晶态 Fe(III)含量大幅度增长与图 4(b、c)相对应,从 XPS 图谱中(图 8(b、c))可以看到 Cop−CA、Cop−OA 在 1h 内低结晶态 Fe(II)的氧化,氧化率达到 54.5%、31.8%,与 Fe 的形态提取实验相一致.共沉淀态 $FeCO_3$−LMWOA 影响菱铁矿结构 Fe(II)的氧化以及 Fe(III)的释放降低了 Fe(III)/Fe(II)的氧化还原电位[40],增强了 Fe(II)的反应活性和电子向氧气转移的驱动力,促进了·OH 的积累.

结合 XPS 分析,共沉淀态和吸附态样品在氧化过程中表面结合 Fe(II)的变化如图 8 所示.Cop−CA−3:1,表面 Fe(II)含量在反应前后从 66.7%迅速下降到 12.2%,比单独菱铁矿中 Fe(II)氧化速率要快.这主要是由于 Cop−CA 体系中高结晶态 Fe(II)的含量显著低于其他处理组,CA 的强络合作用抑制了高结晶态 Fe(II)的形成,Fe(II)主要以低结晶或者吸附态存在,利于氧化反应的进行.这表明 As(III)的氧化主要发生在矿物表面,表面吸附态或者低结晶态 Fe(II)直接将电子转移到 O_2 上生成 ROS[33],产生·OH 和 $O_2^{\bullet-}$[41].此外 Cop−OA 与 Ads−OA 的表面 Fe(II) 反应 24h 后分别氧化 31.8%、24%,而 Cop−OA 组中高结晶态 Fe(II)的含量低于 Ads−OA,说明共沉淀态 OA 利于低结晶态 Fe(II)的形成,在驱动 Fe(II)氧化循环方面更加有利[42],与·OH 积累过程的趋势相一致.

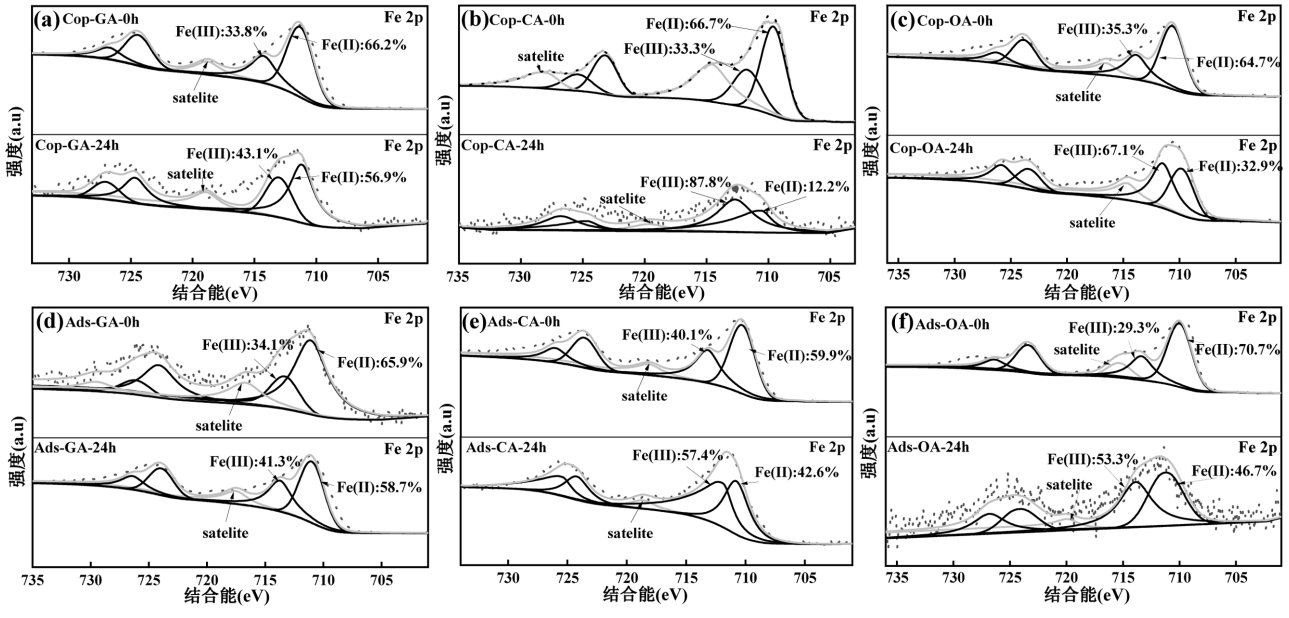


图 8　复合矿物与 As(III)氧化反应前后的 XPS 图谱

Fig.8　XPS patterns of complex minerals before and after oxidative reaction with As(III)

2.8 反应前后矿物及其复合物的表征

如图 9(a)所示,人工合成的菱铁矿在 24.7°、32°、38.3°、42.3°、46.2°、52.8°处出现较强衍射峰,其与标准 PDF 卡片#83−1764 的衍射峰一致,证实制备的样品为结晶度良好的菱铁矿.加入不同 LMWOA 后,发现反应后菱铁矿向赤铁矿转化.但主要为无定形的铁氧化物,这与图 7 铁的形态提取相一致.图 10(a)看出原始的菱铁矿是由小球状微粒聚集而成的直径约为 1 μm 的球状颗粒[43].这些小球状微粒表面可以为砷和 ROS 提供更多的吸附和反应位点.图 10(b−c)在与 As(III)发生反应后菱铁矿表面褶皱消失,小球状微粒表面表现出疏松多孔的结构,并产生少量的块状颗粒,这可能是由于菱铁矿与 As(III)发生氧化反应后,砷或新生成的次生矿物吸附于其表面.图 10(d−f) GA、CA 和 OA 共沉淀矿物,物理形貌均有所改变,GA 共沉淀矿物呈海胆状,Cop−CA 球状颗粒的直径减小, Cop−OA 像是菱铁矿表面覆盖了大量的片状结构,说明 LMWOA 的加入改变了矿物结晶形貌进而影响了反应活性.

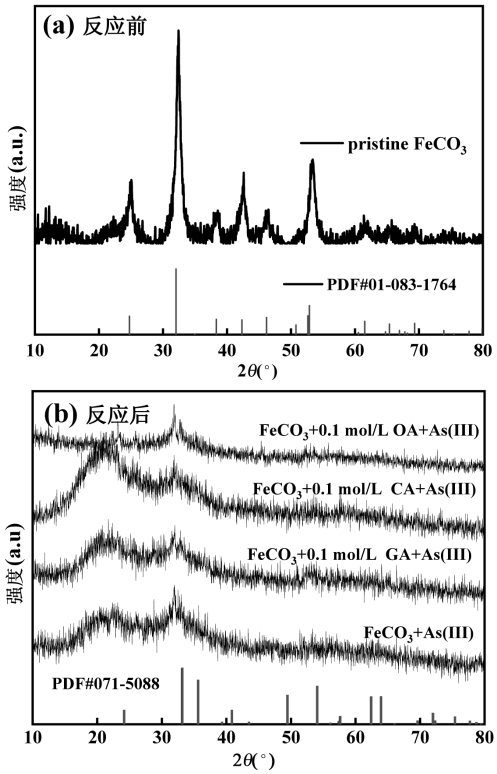


图 9 反应前后菱铁矿的 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of siderite before and after reaction

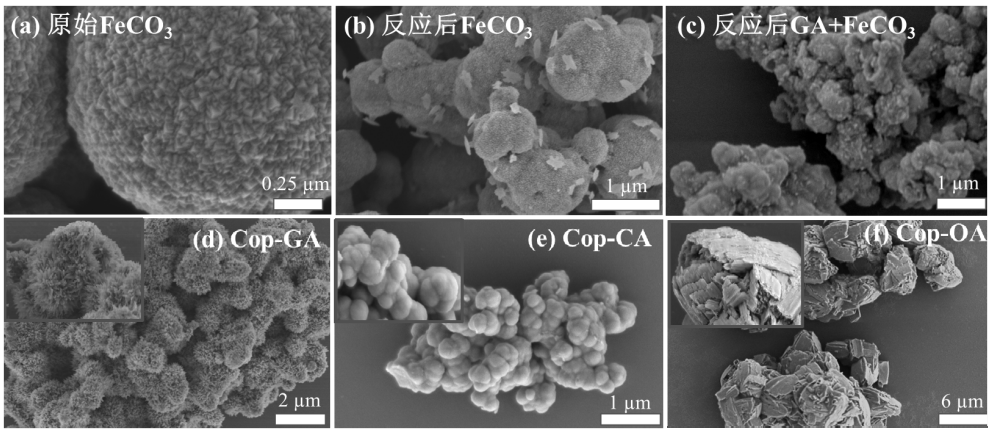


图 10 SEM 图

Fig.10 SEM images

2.9 3D−EEM、OC 矿化

GA 含有芳香性官能团,采用三维荧光光谱对 $FeCO_3$−GA 体系中有机质的转化进行表征.由于 OA 和 CA 不含荧光活性物质,因此添加 OA 和 CA 的实验组,均未发现明显的荧光信号.图 11 所示反应 168h 后 GA 荧光峰值由 λex/λem=285~310/360~ 375nm 变成 λex/λem=355~375/425~450nm,荧光强度增强[44-46],与 As 和 Fe 反应后其荧光峰由紫外光区类腐殖质峰变为可见光区类腐殖质峰[45],这说明 GA 发生了氧化聚合反应产生了可见光区的类腐殖质的荧光特性.如图 11(c)所示,Cop−GA 的荧光信号明显低于外源添加 GA 的实验组,说明共沉淀态 GA 进入了矿物晶格内部影响了其荧光信号,但是其荧光特征峰的范围与外源添加 GA 相一致,说明 Cop−GA 也同样发生了氧化聚合反应.

为了探究有机质的矿化情况,研究了 $FeCO_3$−LMWOA 与 As(III)反应后 OC 含量的变化(图 11(d)).结果表明,DOC 含量(14.6~76.8mg/L)远低于 TOC 含

量(39.3~99.3mg/L),说明 OC 主要通过吸附或共沉淀作用与固体颗粒结合而非存在于水溶液中.在所有共沉淀态复合物中 Cop−GA 的 TOC 从 187.2mg/L 降至 52.5mg/L 减少量最多,说明 $FeCO_3$−GA 矿化度高,在反应过程中竞争消耗·OH,这与图 5(b)中·OH 产生量相对较低相一致.而 Cop−CA 处理组 TOC 反应前后几乎没有变化,说明 CA 不会与 As(III)竞争·OH,其对 As(III)的氧化效率也是最好的(图 4(b)).Cop−OA 和 Ads−OA 处理组反应前 TOC 含量相差不大,说明 $FeCO_3$ 对 OA 有很强的吸附效果,从而促进了表面 Fe(II)的氧化.但是 Ads−OA 比 Cop−OA 处理组反应初期 DOC 含量更高,反应后比 Cop−OA 有机质矿化率更低,说明掺入晶格内部的 OA 传递电子效率更高,更容易发生自氧化,这与图 4(c)中 Cop−OA 处理组 As(III)氧化速率比 Ads−OA 慢相一致.在 C/Fe 为 3:1 条件下,氧化 24h 后,OA 吸附处理的 TOC 含量下降了 35mg/L,结果表明,C/Fe 摩尔比为 3:1 的样品在氧化过程中 OC 被分解,OC 损失较大.证实·OH 氧化是 OC 损失的主要原因.这些结果说明可以通过调控 LMWOA 与菱铁矿的复合状态来提高·OH 等 ROS 的利用效率.此外,Fe(II)的氧化也可能通过碳酸盐的酸性溶解促进短期 CO_2 的产生.考虑到系统 pH 值在中性范围内波动不大,CO_2 最可能的来源是 Fe(II)氧化产生的 ROS 刺激 OC 氧化[30].

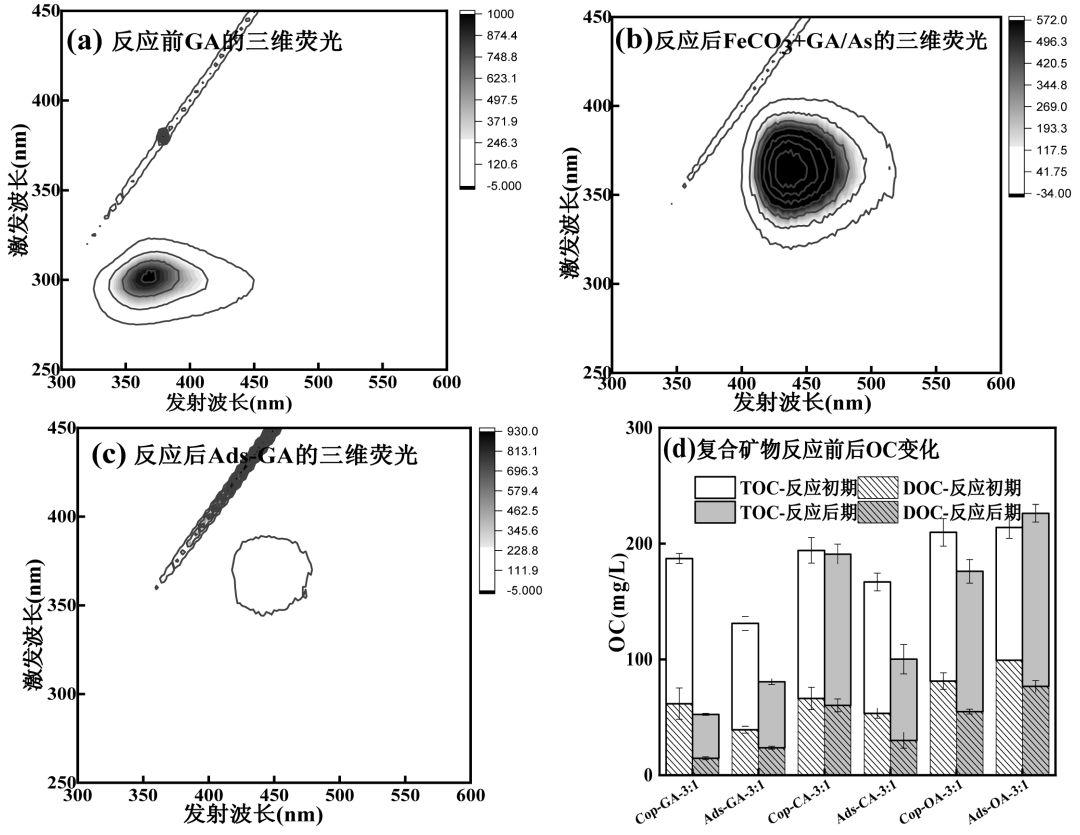


图 11　不同条件下三维荧光及复合矿物反应前后 OC 变化

Fig.11　3D−EEM and OC changes of $FeCO_3$−LMWOA complex before and after reaction

2.10　As(III)的氧化固定机制

本研究系统地探究了小分子有机酸促进菱铁矿氧化固定 As(III)的机制(图 12).发现外源添加 LMWOA 与菱铁矿协同产生更多的 ROS,提高了 As(III)的氧化去除效率,证明在菱铁矿表面 Fe(II)氧化过程中,LMWOA 在·OH 生成和 As(III)氧化固定过程中起关键作用,这一过程受到 Fe(II)和 LMWOA 浓度以及溶液 pH 值的影响.共沉淀和吸附态 GA、OA 和 CA 的加入不同程度增强了反应体系中·OH 的积累和 As(III)氧化固定,这突出了 LMWOA 类型对 Fe(II)氧化电子利用效率的改变.共沉淀态 $FeCO_3$−LMWOA 影响菱铁矿结构中 Fe(II)的氧化以及 Fe(III)的释放降低了 Fe(III)/Fe(II)的氧化还原电位,这增强了 Fe(II)的反应活性和电子向氧气转移的

驱动力,促进了·OH 的积累.随后,铁化学提取分析表明 LMWOA 有利于形成无定形和低结晶的 Fe(II)氧化物,而牺牲了更高的结晶形式,这表明 LMWOA 可以调节 Fe(II)氧化过程中产生·OH 的电子转移路径.自由基淬灭实验表明 $O_2^{\cdot-}$和·OH 是 As(III)氧化的主要活性物质中间体.不同小分子有机酸与 As(III)竞争·OH 的能力不同,其中共沉淀态 $FeCO_3$-GA 复合物中有机碳(OC)矿化率最高,说明 Cop-GA 通过限域作用减少了·OH 与 GA 之间的电子传递距离,促进了 GA 的矿化,加速了·OH 的消耗,·OH 氧化是氧化过程中 OC 损失的主要原因.

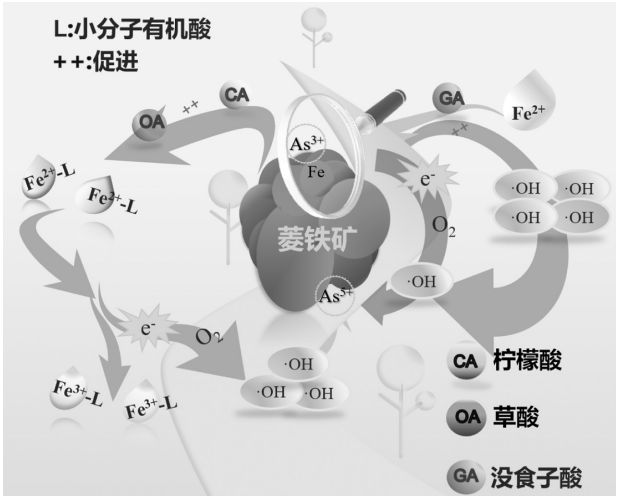


图 12 小分子酸协同菱铁矿对 As(III)的氧化固定机制

Fig.12 Scheme of the oxidative fixation of As(III) by siderite in synergy with low molecular weight organic acids

3 结论

3.1 CA 和 OA 通过螯合 Fe(II)降低 Fe(III)/Fe(II)氧化还原电位,增强电子传递驱动力,促进·OH 的持续生成,而 GA 主要是通过产生半醌自由基促进自由基链反应进而加速·OH 的累积其量高达 36.2μmol/L.

3.2 $O_2^{\cdot-}$和·OH 是 As(III)氧化的关键活性物种,其动态平衡受 LMWOA 类型及结合形态(吸附态/共沉淀态)调控.

3.3 不同 LMWOA 与 As(III)竞争消耗·OH 的能力不同,其中 Cop-GA 的 TOC 含量从 187.2mg/L 降至 52.5mg/L 减少量最多,说明共沉淀态复合矿物中 GA 竞争消耗·OH 最多,矿化度最高.

3.4 LMWOA 可以调节 Fe(II)氧化过程中 ROS 和次生矿物的产生.

参考文献:

[1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review [J]. Talanta, 2002,58(1):201-235.

[2] Smith A H, Lopipero P A, Bates M N, et al. Public health. arsenic epidemiology and drinking water standards [J]. Science (New York, NY), 2002,296(5576):2145-2146.

[3] 牛晓宇,薛维纳,李 帅,等.砷和全氟辛酸对赤子爱胜蚓的联合毒性效应 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5855-5865.
Niu X, Xue W, Li S, et al. The combined toxic effects of arsenic and perfluorooctanoic acid on the earthworm *Eisenia fetida* [J]. China Environmental Science, 2024,44(10):5855-5865.

[4] Lee S Y, Chang B, Kim Y, et al. Characterization of arsenite (As(III)) and arsenate (As(V)) sorption on synthetic siderite spherules under anoxic conditions: different sorption behaviors with crystal size and arsenic species [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 613:499-514.

[5] Liu B, Liu Z, Wu H, et al. Effective and simultaneous removal of organic/inorganic arsenic using polymer-based hydrated iron oxide adsorbent: capacity evaluation and mechanism [J]. Science of The Total Environment, 2020,742:140508.

[6] Kim E J, Batchelor B. Macroscopic and X-ray photoelectron spectroscopic investigation of interactions of arsenic with synthesized pyrite [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(8):2899-2904.

[7] Zhang X, Fu Q, Hu H, et al. Effects of Fe(II) on As(III) oxidation in Fe(II)-As(III) co-oxidation: Limiting and driving roles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,447:130790.

[8] Noubactep C. Comment on "pH dependence of fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent Iron in aerated water" [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(1):233-233.

[9] Liu X, Yuan S, Tong M, et al. Oxidation of trichloroethylene by the hydroxyl radicals produced from oxygenation of reduced nontronite [J]. Water Research, 2017,113:72-79.

[10] Lin X, Xia Y, Wei G, et al. Distinct effects of transition metal (cobalt, manganese and nickel) ion substitutions on the abiotic oxidation of pyrite: In view of hydroxyl radical production [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022,321:170-183.

[11] 黄 娥,蒋燕虹,李亚欢,等.黄铁矿氧化产活性氧及其地球化学效应 [J]. 矿物学报, 2024,44(5):728-739.
Huang E, Jiang Y, Li Y, et al. The reactive oxygen species produced by the oxidation of pyrite and its geochemical effects [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2024,44(5):728-739.

[12] Sokolova T A. Low-molecular-weight organic acids in soils: Sources, composition, concentrations, and Functions: A review [J]. Eurasian Soil Science, 2020,53(5):580-594.

[13] Ryu J, Monllor-Satoca D, Kim D-H, et al. Photooxidation of arsenite under 254nm irradiation with a quantum yield higher than unity [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(16):9381-9387.

[14] Xiao M, Wu F. A review of environmental characteristics and effects of low-molecular weight organic acids in the surface ecosystem [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014,26(5):935-954.

[15] Wang W, Huang D, Wang D, et al. Extensive production of hydroxyl radicals during oxygenation of anoxic paddy soils: Implications to imidacloprid degradation [J]. Chemosphere, 2022,286:131565.

[16] Lin Q, Wang Y, Yang X, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on hematite dissolution promoted by desferrioxamine B [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25(1):163-173.

[17] Zhao S, Jin Q, Sheng Y, et al. Promotion of microbial oxidation of structural Fe(II) in nontronite by oxalate and NTA [J]. Environmental

Science & Technology, 2020,54(20):13026−13035.

[18] Wen N, Liu J, Qin W, et al. Critical roles of low−molecular−weight organic acid in enhancing hydroxyl radical production by ferrous oxidation on γ−Al_2O_3 mineral surface [J]. Water Research, 2024,261:122052.

[19] Li K, Ma S, Zou C, et al.Unrecognized role of organic acid in natural attenuation of pollutants by mackinawite (FeS): the significance of carbon−center free radicals [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(49):20871−20880.

[20] Wang Y, Huang D, Ge C, et al. Amendment of organic acids significantly enhanced hydroxyl radical production during oxygenation of paddy soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 457:131799.

[21] Yang X, Lin S, Wiesner M R. Influence of natural organic matter on transport and retention of polymer coated silver nanoparticles in porousmedia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,264:161−168.

[22] Guo H, Ren Y, Liu Q, et al. Enhancement of arsenic adsorption during mineral transformation from siderite to goethite: mechanism and application [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(2): 1009−1016.

[23] Chen C, Dynes J J, Wang J, et al. Properties of Fe−organic matter associations via coprecipitation versus adsorption [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(23):13751−13759.

[24] Qin W, Wang Y, Fang G, et al. Oxidation mechanism of As(III) in the presence of polyphenols: New insights into the reactive oxygen species [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,285:69−76.

[25] Xu L, Zhao Z, Wang S, et al. Transformation of arsenic in offshore sediment under the impact of anaerobic microbial activities [J]. Water Research, 2011,45(20):6781−6788.

[26] 廖岳华.施氏矿物的生物合成及去除水中砷的效果与机理研究 [D]. 南京:南京农业大学, 2009.
Liao Y. Biosynthesis of schwertmannite and its efficiency and mechanism of arsenite removal from aqueous solutions [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.

[27] Tamura H, Goto K, Yotsuyanagi T, et al. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10−phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III) [J]. Talanta, 1974,21(4):314−318.

[28] 杨智临.铁基材料产羟基自由基特征与除砷机制 [D]. 北京:中国地质大学, 2020.
Yang Z. Characteristics of hydroxyl radical production and arsenic removal mechanism of iron-based materials [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020.

[29] 高　倩,陈盼盼,王　毅.基于荧光光谱和二维相关分析技术探究硝磺草酮对玉米的生理效应 [J]. 农药学学报, 2022,24(5):1248−1258.
Gao Q, Cheng P, Wang Y, et al. Physiological effects of maize with mesotrione using fluorescence spectroscopy and two−dimensional correlation analysis technique [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022,24(5):1248−1258.

[30] Chen C, Hall S J, Coward E, et al. Iron−mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection [J]. Nature Communications, 2020,11(1):2255.

[31] Wu D, Zong Y, Tian Z, et al. Role of reactive oxygen species in As(III) oxidation by carbonate structural Fe(II): A surface−mediated pathway [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,368:980−987.

[32] 李明慧,王丹丹,陈晓蕾,等.没食子酸强化 Fenton 体系对水中 DEET 降解的研究 [J]. 现代化工, 2024,44(8):97−103.
Li M, Wang D, Cheng X, et al. Degradation of DEET in water by gallic acid enhanced Fenton system [J]. Modern Chemical Industry, 2024,44(8):97−103.

[33] Tan M, Liu S, Chen N, et al. Hydroxyl radicals induced mineralization of organic carbon during oxygenation of ferrous mineral−organic matter associations: Adsorption versus coprecipitation [J]. Science of The Total Environment, 2022,816:151667.

[34] Zhang N, Tong M, Yuan S. Redox transformation of structural iron in nontronite induced by quinones under anoxic conditions [J]. Science of The Total Environment, 2021,801:149637.

[35] Chen N, Fang G, Liu G, et al. The degradation of diethyl phthalate by reduced smectite clays and dissolved oxygen [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,355:247−254.

[36] Zhang S, Lv J, Han R, et al. Sustained production of superoxide radicals by manganese oxides under ambient dark conditions [J]. Water Research, 2021,196:117034.

[37] Meng F, Tong H, Feng C, et al. Structural Fe(II)−induced generation of reactive oxygen species on magnetite surface for aqueous As(III) oxidation during oxygen activation [J]. Water Research, 2024,252:121232.

[38] Fang L, Gao B, Li F, et al. The nature of metal atoms incorporated in hematite determines oxygen activation by surface−bound Fe(II) for As(III) oxidation [J]. Water Research, 2022,227:119351.

[39] Deng Y, Zhang B, Liu C, et al. Tetracycline−Induced release and oxidation of As(III) coupled with concomitant ferrihydrite transformation [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(13): 9453−9462.

[40] Hudson J M, Luther G W, Chin Y P. Influence of organic ligands on the redox properties of Fe(II) as determined by mediated electrochemical oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(12):9123−9132.

[41] Yuan S, Liu X, Liao W, et al. Mechanisms of electron transfer from structrual Fe(II) in reduced nontronite to oxygen for production of hydroxyl radicals [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018,223:422−436.

[42] Jiang C, Garg S, Waite T D. Hydroquinone−mediated redox cycling of Iron and concomitant oxidation of hydroquinone in oxic waters under acidic conditions: Comparison with iron–natural organic matter interactions [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(24): 14076−14084.

[43] Qu X F, Yao Q Z, Zhou G T. Synthesis of siderite microspheres and their transformation to magnetite microspheres [J]. European Journal of Mineralogy, 2011,23(5):759−770.

[44] 张广彩,于会彬,徐泽华,等.基于三维荧光光谱结合平行因子法的蘑菇湖上覆水溶解性有机质特征分析 [J]. 生态与农村环境学报, 2019,35(7):933−939.
Zhang G, Yu H, Xu Z, et al. The characteristics of dissolved organic matter in the overlying water of moguhu lake based on three dimensional fluorescence spectrum and parallel factor method [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019,35(7):933−939.

[45] 崔　兵,高红杰,郑昭佩,等.基于三维荧光和二维相关光谱的城市河流溶解性有机质组成及其空间分异特征 [J]. 生态与农村环境学报, 2021,37(3):369−377.
Cui B, Gao H, Zheng Z, et al. Applying EEM coupled with 2D−COS to character structural composition of DOM and its spatial variations in an urban river [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2021, 37(3):369−377.

[46] Bianco A, Minella M, de Laurentiis E, et al. Photochemical generation of photoactive compounds with fulvic−like and humic−like fluorescence in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2014,111:529−536.

作者简介：尹　正(1998−),男,安徽滁州人,安徽农业大学硕士研究生,主要研究方向为环境污染控制与修复.发表论文 1 篇.YZ@stu.ahau.edu.cn.