**自然科学奖**

**一、项目名称**

剧毒性六价铬还原过程活性物种演化机制及转化路径调控

**二、推荐单位（专家）意见（不超过600字符）**

我单位认真审阅了该项目推荐书及其附件材料，确认真实有效，相关栏目符合填写要求。

按照要求，我单位及完成人所在单位均进行了公示，确认完成人、完成单位排序无异议。

该项目在国家重点研发计划、国家水体污染控制与治理科技重大专项、国家自然科学基金、上海市科委“浦江”人才计划项目、山东省自然基金等十余项基金支持下，紧密围绕工业水体和自然环境中剧毒性六价铬（Cr(VI)）的去毒性反应路径调控和机理开展研究，在重金属铬污染修复技术与理论等方面取得了重要创新。首次探测到亚硫酸盐还原Cr(VI)体系内强氧化性自由基SO4•-和•OH的产生，揭示了氧化性物种的生成机制及其引发过量亚硫酸盐的消耗机理；根据强氧化性自由基SO4•-和•OH的产生机理，提出了利用无机/有机配体强化无自由基生成的Cr(VI)还原路径，揭示了无机/有机配体的“催化”机制；进一步研究自然环境中有机多羧酸与Cr(VI)的配位作用对Cr(VI)还原去毒性的强化机理，系统阐明了不同化学结构有机羧酸对Cr(VI)还原处理的强化机制，为大幅降低水体和土壤中重金属铬污染提供了有效的调控策略。本项目已发表SCIE学术论文128篇，授权国家发明专利12项，出版专著1部（章节）。5篇代表作论文中，全部为中科院一区论文，SCI他引197次，1篇代表性论文被列为高被引论文。

参照青岛市科学技术奖推荐条件，推荐该项目申报2020年度青岛市自然科学奖（一）等奖。

**三、项目简介**

该项目属于“环境工程”学科，涉及重金属污染修复。

环境污染是当今人类面临的关乎生存和发展的重大问题。在铬众多物种中，六价铬(Cr(VI))具有强氧化性、剧毒性、强迁移性以及致癌致畸变作用强烈等特点，常被列为优先控制污染物，对“绿水青山”人居环境和人类健康造成严重威胁。目前，工业水体和自然环境中Cr(VI)污染物修复技术和理论尚存在以下瓶颈：其一，对工业上常用的亚硫酸盐还原Cr(VI)的非计量试剂消耗现象理论认知不足，且尚无法对Cr(VI)还原路径实现有效调控；其二，自然环境中广泛存在的有机羧酸与Cr(VI)相互作用对Cr(VI)的还原反应的影响机制尚未得到完全揭示，显著影响了自然水体和土壤中Cr(VI)污染原位调控效率。针对以上瓶颈问题，该项目经过十多年的技术攻关，以物理化学、无机化学、量子化学等多学科为理论支撑，以环境水污染治理化学为指导，采用理论分析、实验研究、理论计算等相结合的方法，重点针对Cr(VI)的去毒性还原转化路径调控及环境应用展开了系统研究，取得了如下创新性成果：

1. 首次探测了亚硫酸盐还原Cr(VI)体系内强氧化性自由基SO4•-和•OH的产生，揭示了氧化性物种的生成机制及其引发过量亚硫酸盐的消耗机理，同时利用产生的自由基构筑了水体中Cr(VI)、有机/无机污染物多污染物同步去除体系，为高效、绿色工业水体中多污染物的协同去除提供了可行策略。

2. 根据强氧化性自由基SO4•-和•OH的产生机理，提出了利用无机/有机配体强化无自由基生成的Cr(VI)还原路径，揭示了无机/有机配体的“催化”机制，为Cr(VI)去毒性还原路径调控提供了重要的理论。

3. 进一步研究自然环境中有机多羧酸与Cr(VI)的配位作用对Cr(VI)还原去毒性的强化机理，建立了Cr(VI)强化还原与有机羧酸化学构型间的构效关系，系统阐明了有机羧酸对Cr(VI)还原处理的强化机制，为自然环境内Cr(VI)污染原位修复及迁移转化提供了理论支撑。

**四、客观评价**

1. 美国加州大学Long Chen 教授在他的综述文章中（Chemical Engineering Journal, 2018, 346, 726）对申请人的研究成果给予肯定“Therefore, we believe the derived sulfite should be able to produce SO4•− as well under catalysis of transition metal ions. As one proof of our speculation, pyrosulfite under the catalysis of Cr(VI) was found effective for oxidation of As(III) (Jiang et al. Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 12363)”。

2. CSIR-National Environmental Engineering Research Institute的P.V. Nidheesh教授在综述性论文（Chemosphere，2018, 200, 621）中以一整节的篇幅对申请人的研究性论文（Jiang et al., Chemical Engineering Journal, 308 (2017) 588）进行了单独评论。在文中不但原图引用申请人论文中的反应机理图，而且指出“Addition of oxalate in ZVAl/O2 process is the recent advancement in the field of ZVAl based AOP process.”。

3. 香港理工大学Wei Chu教授的研究性论文（Chemosphere, 256, 2020, 127094）中肯定了本团队提出的Cr(VI)与亚硫酸根反应过程中产生活性自由基的机制，指出“In addition, it has been reported that sulfite acts as an excellent reducing agent of Cr(VI) and forms a complex in the Cr(VI)/sulfite systems (Jiang et al. Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 12363). It was reported that SO3•−, SO4•−, and SO5•− species can be produced during Cr(VI)-catalyzed autoxidation of sulfite reaction and can be utilized to achieve simultaneous oxidation of organic pollutants.”

4. 同济大学关晓红教授在研究性论文(Environ. Sci. Technol. 2020, 54, 2, 1157–1166)中也引用了本团队研究论文，指出“Recent studies have documented the simultaneous oxidation of organic cocontaminants, e.g., phenolic, amino, and dye compounds, during Cr(VI) treatment with sulfite (Jiang et al. Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 12363), with differing mechanisms being proposed to explain these observations. Jiang et al. concluded that organic contaminants were oxidized by SO4•– and HO• intermediates generated during Cr(VI)/sulfite reactions based on the results of electron paramagnetic resonance (EPR) with 5,5-dimethyl-1-pyrrolidine-N-oxide (DMPO) as a spin-trapping agent and fluorescence spectra with coumarin as a probe compound (Jiang et al. Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 12363).”

5. 山东省优秀博士学位论文“水体中剧毒性 Cr(VI)和 As(III)的处理方法及其反应机理研究”

2015年12月，与本项目相关的博士学位论文“水体中剧毒性 Cr(VI)和 As(III)的处理方法及其反应机理研究”获得山东省人民政府学位委员会、山东省教育厅、山东省财政厅授予的山东省优秀博士学位论文奖，是山东省在博士学位培养质量方面的最高奖。评阅人认为，“研究成果具有原创性，是对电化学放电体系内重金属氧化还原修复机理的深刻认识，具有重要意义，是一篇优秀的博士学位论文”，“机理研究精深翔实，分析方法设计合理，已达到本学科领域前沿水平”。

**五、代表性论文专著目录**

1. **Bo Jiang**, Yukun Liu, Jingtang Zheng\*, Minghui Tan, **Zhaohui Wang**\*, Mingbo Wu, Synergetic Transformations of Multiple Pollutants Driven by Cr(VI)−Sulfite Reactions, Environmental Science & Technology, 2015, 49, 12363−12371

2. **Bo Jiang**\*, Shuaishuai Xin, Li Gao, Siyi Luo, Jianliang Xue, Mingbo Wu\*, Dramatically enhanced aerobic Cr(VI) reduction with scrap zero-valent

aluminum induced by oxalate, Chemical Engineering Journal 308 (2017) 588–596

3. **Bo Jiang**, Xianli Wang, Yukun Liu, **Zhaohui Wang,** Jingtang Zheng, Mingbo Wu, The roles of polycarboxylates in Cr(VI)/sulfite reaction system: Involvement of reactive oxygen species and intramolecular electron transfer, Journal of Hazardous Materials 304 (2016) 457–466

4. **Bo Jiang**, Shuaishuai Xin, Yijie Liu, Haihong He, Lin Li, Yizhen Tang, Siyi Luo,

Xuejun Bi, The role of thiocyanate in enhancing the process of sulfite reducing Cr(VI) by inhibiting the formation of reactive oxygen species, Journal of Hazardous Materials 343 (2018) 1–9

5. **Bo Jiang**, Yifan Gong, Jianan Gao, Tong Sun, Yijie Liu, Nihal Oturan, Mehmet A. Oturan, The reduction of Cr(VI) to Cr(III) mediated by environmentally relevant carboxylic acids: State-of-the-art and perspectives, Journal of Hazardous Materials 365 (2019) 205–226

**六、主要完成人情况**

1.姓名：江波，排序：1/2，行政职务：无，技术职称：副教授，工作单位：青岛理工大学，完成单位：青岛理工大学，对重要科学发现（1）贡献是发现并提出了亚硫酸根还原Cr(VI)过程中过量试剂消耗现象，提出了强氧化性自由基的产生机理，支撑材料为代表性论文1；对重要科学发现（2）贡献是提出了有机/无机配体对Cr(VI)还原路径的调控机制，支撑材料为代表性论文3和4；对重要科学发现（3）贡献是首次提出了有机羧酸强化Cr(VI)还原理论，支撑材料为代表性论文2和5。

2.姓名：王兆慧，排序：2/2，行政职务：无，技术职称：研究员，工作单位：华东师范大学，完成单位：东华大学，对重要科学发现（1）贡献是提出了亚硫酸根还原Cr(VI)过程中强氧化性自由基的产生机理及其衍化路径，支撑材料为代表性论文1；对重要科学发现（2）贡献是提出了有机/无机配体抑制Cr(VI)还原过程中强氧化物种产生的反应机制，支撑材料为代表性论文3。

**七、完成人合作关系说明**

与华东师范大学王兆慧教授合作，揭示了工业亚硫酸根还原Cr(VI)的反应机制及配体存在对Cr(VI)还原路径的影响机理，在国际上率先建立了Cr(VI)还原路径的调控理论。