

Ca²⁺/H₂O₂降解水中孔雀石绿

石慧, 吴兆亮, 卢珂, 赵艳丽

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 在中性条件下, 研究了 Ca²⁺+H₂O₂ 降解水中孔雀石绿(MG)过程. 结果表明, 加入 Ca²⁺明显促进了 MG 降解, 可使其脱色率由 20% 升至 98%. 随着 H₂O₂ 加入量的增加, MG 的脱色率在最初的 10 min 内显著上升, 当 H₂O₂/Ca²⁺ (摩尔比) > 5 时, 2 h 后 Ca²⁺+H₂O₂ 降解 MG 脱色率均能达到 98%. 随着温度的升高, MG 的脱色率显著上升. 抗氧化剂(抗坏血酸)的加入抑制了 Ca²⁺+H₂O₂ 降解 MG, 当抗坏血酸浓度达到 1 mg/L 时, 降解率为 0, 说明在 Ca²⁺+H₂O₂ 降解 MG 体系中存在着氧化作用. 在避光和光助条件下, 加入 Ca²⁺均能明显缩短 MG 的降解时间, 说明 Ca²⁺对其降解有催化作用.

关键词: Ca²⁺; H₂O₂; 孔雀石绿; 降解; 催化

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)01-0038-05

1 前言

化学氧化法有效去除有机污染物的方法之一. 芬顿和类芬顿试剂在污水处理及染料降解中有着广泛的应用^[1-8], 但传统的芬顿和类芬顿试剂也存在不足: (1) 由于 Fe²⁺或 Fe³⁺在中性环境中都可能产生氢氧化物沉淀, 其反应条件常为酸性, pH 在 3 左右^[9-12], 消耗大量酸, 增加成本; (2) 当 Fe²⁺还原 H₂O₂ 后自身被氧化, 形成 Fe(OH)₃ 沉淀, 造成二次污染; (3) 虽然随着铁离子投量的增加, 有机物的去除率和脱色率显著提高, 但过量 Fe³⁺使处理后的溶液带黄色^[13], 反而使脱色率下降, 影响最终的处理效果. 因此, 研究和开发一种高效、低廉、环保、可靠的处理方法是十分必要的^[14].

庄源益等^[15]研究发现在生物絮凝剂 NAT 中投加适量 CaCl₂ 可提高染料的脱色效率. 田禹等^[16]研究发现在处理酸化后的酱油废水时投加适量钙离子可提高脱色率. 由此可见, Ca²⁺在脱色反应过程中起到了一定的作用. 迄今为止, 虽然 H₂O₂ 与过渡金属结合的类芬顿试剂屡见不鲜^[4-7], 但 Ca²⁺结合 H₂O₂ 处理印染废水的研究在国内外却未见报道. 因此, 本工作以孔雀石绿(Malachite Green, MG)为目标物, 对 Ca²⁺催化 H₂O₂ 降解水中孔雀石绿及其影响因素进行了研究, 并对其作用机理进行了初步探讨.

2 实验

2.1 材料

孔雀石绿、HCl、NaOH、CaCl₂、H₂O₂、抗坏血酸均为分析纯, 天津市赢达稀贵化学试剂厂.

2.2 仪器设备

210S 型电子天平(北京塞多利斯有限公司), 752 型分光光度计及 PHS-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司), U-3010 型分光光度计(日本日立公司), LZB-3 转子流量计(沈阳市北星流量仪表厂).

2.3 实验方法

实验前先将孔雀石绿用去离子水配制成浓度为 4 mg/L 的溶液, 加入适量无水 CaCl₂ 混合, 用 HCl 和 NaOH 调到所需的 pH 值, 然后加入相应量的 H₂O₂, 在一定的时间间隔取反应液测量脱色效果, 根据实验结果确定最佳反应条件. 将抗坏血酸加入反应体系进行混合, 在一定的时间间隔取反应液测量脱色效果, 确定 Ca²⁺/H₂O₂ 反应体系内是否存在氧化反应. 另外, 分别在避光(暗箱)和光助(太阳光)、投加和不投加 Ca²⁺条件下, 定时取样测量脱色效果, 确定 Ca²⁺是否对类芬顿试剂 Ca²⁺+H₂O₂ 降解孔雀石绿有催化作用. 实验装置如图 1 所示.

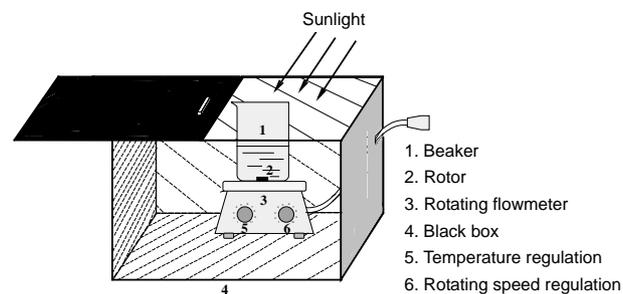


图 1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.4 分析方法

孔雀石绿的最大吸收峰为 617 nm, 反应初始时溶

液的吸光度为 A_0 , 反应一定时间后溶液的吸光度为 A_t , 则脱色率可表示为

$$D(\%) = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 Ca^{2+} 投加量对孔雀石绿脱色效果的影响

在 30°C 、反应溶液 pH 7.0、孔雀石绿初始浓度 4 mg/L 及 H_2O_2 30 mmol/L 的条件下, 考察了加入 Ca^{2+} 对类芬顿试剂 $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿的影响, 结果如图 2 所示。

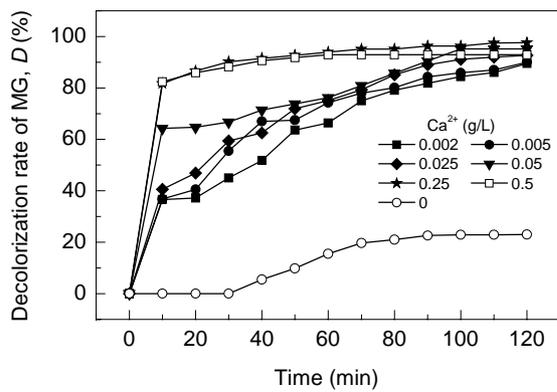


图 2 Ca^{2+} 投量对孔雀石绿降解效果的影响

Fig.2 Effect of concentration of Ca^{2+} on decolorization rate of MG under 4 mg/L initial MG and 30 mmol/L H_2O_2

由图 2 可见, 当反应体系内只投加 H_2O_2 时, 反应 2 h 后孔雀石绿也被降解, 其脱色率为 20%, 原因可能是孔雀石绿为醌类化合物, 在很大程度上会催化芬顿试剂降解有机化合物^[17-19]. 而在相同条件下, 当体系内投加 Ca^{2+} 时, 孔雀石绿的脱色率可达 90%~97%, 且随着 Ca^{2+} 投加量的增加显著上升, 当投加 Ca^{2+} 量为 0.25 g/L 时, 孔雀石绿在 10 min 内可被降解 80%, 30 min 可被降解 90%, 2 h 后其降解率可达 97%, 在相同时间内, 孔雀石绿的脱色效率提高了 4.5 倍. 而且在相同时间内, 孔雀石绿的脱色效率明显高于传统的 Fenton 氧化^[7]. 可见, 加入 Ca^{2+} 对孔雀石绿降解起到了明显的促进作用。

3.2 H_2O_2 投加量对孔雀石绿脱色效果的影响

由于 H_2O_2 的加量直接影响孔雀石绿的降解效果, 当未加入 H_2O_2 时, 加入催化剂 EDTA 孔雀石绿降解 2 h 后的脱色率仅为 23%^[7], 因此, 在 30°C 、反应溶液 pH 7.0、孔雀石绿初始浓度 4 mg/L 及 Ca^{2+} 加量 0.25 g/L 的条件下, 考察 H_2O_2 的加量对类芬顿试剂 $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见, 随着 H_2O_2 投量的增加, 孔雀石绿的

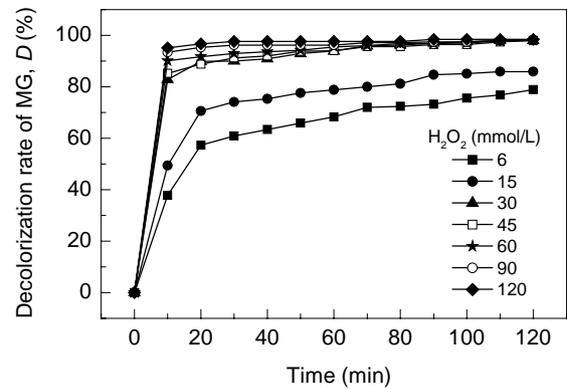


图 3 H_2O_2 投量对孔雀石绿降解效果的影响
Fig.3 Effect of the concentration of H_2O_2 on the decolorization rate of MG

降解效果得到了很大提高, 尤其在反应最初的 10 min 内, 随着 H_2O_2 投量的增加, 孔雀石绿的降解效果显著上升, 当 H_2O_2 投量达到 30 mmol/L, 10 min 时孔雀石绿的脱色率可达 80% 以上, 30 min 时可达 90%, 1 h 后可达 98%. 但当 H_2O_2 投量超过 30 mmol/L 时, 孔雀石绿降解速率的提高变得缓慢, 这可能是由于过量的 H_2O_2 与反应体系中的羟基自由基发生反应生成水和其他产物^[20].

3.3 温度对孔雀石绿脱色的影响

在反应溶液 pH 7.0、孔雀石绿初始浓度 4 mg/L, Ca^{2+} 0.25 g/L 和 H_2O_2 30 mmol/L 的条件下, 考察了反应体系温度对类芬顿试剂 $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿脱色效果的影响, 结果如图 4 所示。

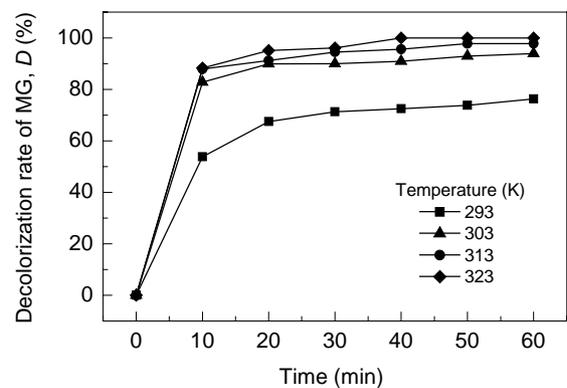


图 4 温度对孔雀石绿降解效果的影响

Fig.4 Effect of temperature on decolorization rate of MG under 0.25 g/L Ca^{2+} addition and H_2O_2 30 mmol/L

由图 4 可以看出, $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿的脱色效率随温度的升高而不断增加, 当温度从 20°C 升到 50°C 、反应 10 min 时, 孔雀石绿的脱色率从 53.8% 提高到 84.3%, 30 min 时脱色率从 71.3% 提高到 100%. 这可能是因为温度升高更有利于反应中活性物种的产生, 从

而使孔雀石绿有效脱色^[7].

3.4 最优条件的确定

由实验结果可知,在 Ca^{2+} 0.25 g/L 和 H_2O_2 30 mmol/L 的条件下,类芬顿试剂 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿的脱色效果最佳. $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 在中性条件下反应,且反应结束后溶液澄清、透明、无色且无杂质沉淀生成,优于芬顿试剂及其他类芬顿试剂^[9-13].

3.5 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿作用机理的初步探讨

3.5.1 抗坏血酸对孔雀石绿降解效果的影响

芬顿氧化的机理是在含有 Fe^{2+} 的酸性溶液中投加 H_2O_2 时,在 Fe^{2+} 催化剂作用下, H_2O_2 能产生 2 种活泼的氢氧自由基,从而引发和传播自由基链反应,加快有机物和还原性物质的氧化^[21], Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 相互循环^[9]. 而 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 反应体系中, Ca^{2+} 本身不存在价态变化,也不会发生氧化或还原反应, H_2O_2 在常温下如果不经催化也只能分解为 H_2O 和 O_2 .

抗坏血酸不仅是常用的抗氧化剂^[22],还是 $\cdot\text{OH}$ 的有效清除剂^[23-25]. 因此,在反应溶液 pH 7.0、孔雀石绿初始浓度 4 mg/L, Ca^{2+} 0.25 g/L, H_2O_2 30 mmol/L 和 50℃ 的条件下,加入不同量的抗坏血酸,通过考察抗坏血酸对孔雀石绿溶液脱色的抑制效果,确定 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中是否存在氧化作用及羟自由基的生成. 结果如图 5 所示.

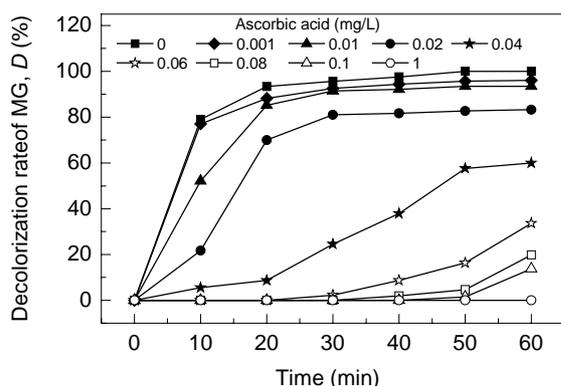


图 5 抗坏血酸对孔雀石绿降解效果的影响

Fig.5 Effect of ascorbic acid addition on decolorization rate of MG under 0.25 g/L Ca^{2+} and 30 mmol/L H_2O_2

由图 5 可见,加入抗氧化剂(抗坏血酸)明显抑制了孔雀石绿的降解脱色,且随抗坏血酸投量的增加,孔雀石绿的降解效果显著下降,当抗坏血酸浓度达到 0.04 mg/L 时,孔雀石绿的降解率下降了 50%,当抗坏血酸浓度达到 1 mg/L 时,1 h 内孔雀石绿的降解率为 0,但在抗坏血酸浓度高于 0.08 mg/L 后,其对氧化作用的抑制效果却不十分明显. 原因可能是由于在 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿反应中有 $\cdot\text{OH}$ 生成,随抗坏血酸量的不断增加,反应中产生的 $\cdot\text{OH}$ 被大量捕获,从而阻止了孔雀石

绿的氧化降解. 另外,抗氧化剂对 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中产生的羟自由基的氧化作用的抑制效果均与抗氧化剂浓度呈量效关系^[26]. 抗氧化剂浓度越大,抗自由基氧化率也增大;但当抗氧化剂浓度增大到一定程度后,抗自由基氧化率的增长减缓直至饱和,再增大抗氧化剂浓度,抗自由基氧化率基本不再增加^[26,27].

另外,实验中还发现在最优条件下,反应后溶液的 COD 去除了 70% 以上,说明孔雀石绿结构中的化学键发生断裂,孔雀石绿被降解为小分子物质,更进一步说明了 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿体系中存在氧化作用.

3.5.2 Ca^{2+} 对 H_2O_2 的催化作用

醌类化合物会催化芬顿试剂降解有机化合物^[17-19],而孔雀石绿结构属于醌类化合物,在反应中是孔雀石绿本身催化 H_2O_2 产生了自由基,还是 Ca^{2+} 起到了一定的催化作用是值得探讨的问题. 因此,本工作分别在避光(暗箱)和光助(太阳光)条件下初步检验 Ca^{2+} 是否对反应起到了催化作用,实验结果如图 6 所示. 由图可见,无论在避光还是光助条件下, Ca^{2+} 的加入都能有效提高孔雀石绿的脱色效果,缩短孔雀石绿的降解时间.

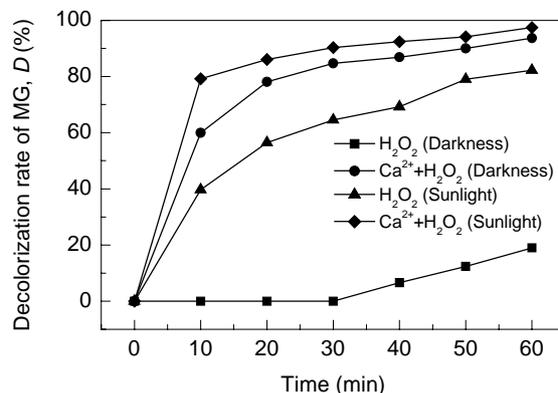


图 6 Ca^{2+} 对孔雀石绿降解的催化作用

Fig.6 Comparison of decolorization rates of MG catalyzed with Ca^{2+}

郑怀礼等^[3]研究发现在避光条件下,传统的 Fenton 试剂降解孔雀石绿 1 h 后,降解率仅为 39.2%,而 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 在避光条件下降解孔雀石绿 10 min 时降解率达 40%,1 h 后降解率可达 90% 以上. 另外,加入 Ca^{2+} 避光条件下孔雀石绿的脱色效果仍明显优于单独光助条件. 由此可见,在达到相同降解率时, Ca^{2+} 的加入可有效缩短反应时间;在相同反应时间下, Ca^{2+} 的加入可有效提高孔雀石绿的降解效率. 因此, Ca^{2+} 在孔雀石绿降解反应过程中起到了催化作用.

印染废水中染料的颜色来源于染料分子的共轭体系,即发色体. 发色体是含有不饱和基团 $-\text{N}=\text{N}-$, $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{N}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$ 等的发色体系. 传统

的 Fenton 试剂在酸性条件下生成的羟基自由基能氧化打破共轭体系结构,使之变成无色的有机分子,从而可进一步矿化^[28]。本实验结果可初步表明, $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿的作用机理是 Ca^{2+} 催化 H_2O_2 产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 或其他具有氧化能力的自由基($\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$), 自由基氧化孔雀石绿(分子结构如图 7 所示),使其结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{N}$ 首先发生断裂,醌式结构消失,变成无色的有机分子,再经进一步氧化形成小分子、 CO_2 和 H_2O ,从而使孔雀石绿脱色降解。

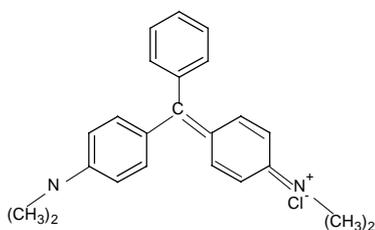


图 7 孔雀石绿的分子结构
Fig.7 Molecular structure of MG

4 结论

(1) 在 pH 中性条件下, Ca^{2+} 与 H_2O_2 结合可以降解水中孔雀石绿,随着 Ca^{2+} 量及 H_2O_2 量增加及温度上升,催化效果显著提高。 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后的溶液澄清、透明、无色且无杂质沉淀生成,可弥补传统芬顿氧化及类芬顿氧化的不足。

(2) 在 Ca^{2+} 0.25 g/L 和 H_2O_2 30 mmol/L 的条件下,类芬顿试剂 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿的脱色效果最佳。30 °C 时脱色率可达 98%, 50 °C 时可达 100%。且反应后溶液的 COD 去除率达 70% 以上,孔雀石绿被降解为小分子物质。

(3) 加入抗坏血酸可明显抑制孔雀石绿的降解脱色,且随着抗坏血酸量增加,孔雀石绿的降解效果显著下降, $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中存在氧化作用并有羟基自由基生成。

(4) 加入 Ca^{2+} 不仅可有效提高孔雀石绿的降解效率,还可有效缩短降解时间, Ca^{2+} 对 $\text{Ca}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 降解水中孔雀石绿起到了有效的催化氧化作用。

(5) 初步认为作用机理是 Ca^{2+} 催化 H_2O_2 产生大量自由基,自由基氧化孔雀石绿,使其结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{N}$ 首先发生断裂,醌式结构消失,变成无色的有机分子,再经进一步氧化形成小分子、 CO_2 和 H_2O ,从而使孔雀石绿脱色降解。

参考文献:

[1] Szpyrkowicz L, Juzzolino C, Kaul S N. A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone,

Hypochlorite and Fenton Reagent [J]. *Water Res.*, 2001, 35(9): 2129–2136.

[2] Benatti C T, Tavares R G, Guedes T A. Optimization of Fenton's Oxidation of Chemical Laboratory Wastewaters Using the Response Surface Methodology [J]. *J. Environ. Manage.*, 2006, 80(1): 66–74.

[3] 郑怀礼, 彭德军, 李宏, 等. 光助 Fenton 催化氧化反应降解孔雀石绿试验研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(5): 1006–1009.

[4] 夏良树, 王孟, 李来丙, 等. $\text{US}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系超声催化降解甲基橙的研究 [J]. *化学工程*, 2007, 35(7): 58–62.

[5] 范栓喜, 江元汝. Fenton 法的研究与进展 [J]. *现代化工*, 2007, 27(S1): 104–107.

[6] 于怀东, 项念, 杨扬, 等. 锰离子对 Fenton 反应的影响 [J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2006, 52(4): 453–456.

[7] 李春娟, 马军, 余敏, 等. EDTA 催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解水中孔雀石绿 [J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1255–1260.

[8] 康春莉, 王向锋, 郭平, 等. UV/Fenton 试剂降解染料甲基绿的研究 [J]. *东北师大学报自然科学版*, 2005, 37(4): 77–80.

[9] 吴耀国, 冯文璐, 王秋华, 等. Fenton 法中拓宽 pH 范围的方法 [J]. *现代化工*, 2008, 28(3): 87–90.

[10] Georgi A, Schierz A, Trommler U, et al. Humic Acid Modified Fenton Reagent for Enhancement of the Working pH Range [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 72(1/2): 26–36.

[11] 陈传好, 谢波, 韦朝海, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制 [J]. *环境科学*, 2000, 21(3): 93–96.

[12] 孙志忠, 赵雷, 马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中微量硝基苯 [J]. *环境科学*, 2005, 26(6): 84–88.

[13] 徐向荣, 王文华, 李华斌, 等. Fenton 试剂与染料溶液的反应 [J]. *环境科学*, 1999, 20(3): 72–74.

[14] 何焜, 赵景联, 夏敏强, 等. 分子筛固载 Fe^{2+} —Fenton 法降解水中甲基橙的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(12): 1–4.

[15] 庄源益, 戴树桂, 李彤, 等. 生物絮凝剂对水中染料絮凝效果探讨 [J]. *水处理技术*, 1997, 23(6): 49–53.

[16] 田禹, 郑蕾. 钙离子对 SBR 处理水解酸化后酱油废水脱色的影响 [PDF/OL]. <http://www.chinacitywater.org/xslw/gygps/4416.shtml>, 2006–11–13/2008–10–18.

[17] Hamilton G A, Hanifin J W, Friedman J P. The Hydroxylation of Aromatic Compounds by Hydrogen Peroxide in the Presence of Catalytic Amounts of Ferric Ion and Catechol: Product Studies, Mechanism, and Relation to Some Enzymic Reaction [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88(22): 5269–5273.

[18] Litvintsev I Y, Mitnik Y V, Mikhaiyuk A I, et al. Kinetics and Mechanism of Catalytic Hydroxylation of Phenol by Hydrogen Peroxide [J]. *Kinet. Catal.*, 1993, 34(1): 76–82.

[19] Chen R Z, Pignatello J J. Role of Quinone Intermediates as Election Shuttle in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidation of Aromatic Compounds [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(8): 2399–2406.

[20] Miller C M, Valentine R L. Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the Presence of Aquifer Material [J]. *Water Res.*, 1995, 29(10): 2353–2359.

[21] 陈琳, 杜瑛, 雷乐成. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 光化学氧化降解对氯苯酚废水的反应动力学 [J]. *环境科学*, 2003, 24(5): 106–109.

[22] 吴南, 任凤莲, 陶芝勇. 苯基荧光光度法测定 $\cdot\text{OH}$ [J]. *广州化学*, 2006, 26(1): 37–41.

[23] 高峰, 唐莉娟, 王伦, 等. 简便荧光法测定 Fenton 反应产生的羟基自由基 [J]. *应用化学*, 2006, 23(4): 453–455.

[24] 郑裕国, 王远山, 薛亚平, 等. 抗氧化剂的生产及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 120.

- [25] 刘冉, 许莹, 杨梅, 等. 一种化学发光新体系测定抗坏血酸的抗氧化性 [J]. 鞍山师范学院学报, 2004, 6(6): 58–59.
- [26] 杨明惠, 王颖臻, 曹秋娥, 等. 偶氮胭脂红 B 光度法测定 Fenton 反应产生的羟自由基及其应用 [J]. 酿酒科技, 2007, 62(8): 150–152.
- [27] 刘骏. 结晶紫分光光度法测定 Fenton 反应产生的羟自由基 [J]. 武汉工业学院学报, 2005, 24(2): 53–55.
- [28] 郑怀礼, 相欣奕. 光助 Fenton 氧化反应降解染料罗丹明 B [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(6): 726–729.

Degradation of Malachite Green in Aqueous Solution by $\text{Ca}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

SHI Hui, WU Zhao-liang, LU Ke, ZHAO Yan-li

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The degradation of malachite green (MG) solution (4 mg/L) was improved by $\text{Ca}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ at pH 7.0. Its oxidation was carried out at different H_2O_2 concentrations, temperatures and Ca^{2+} concentrations. The results showed that the decolorization rate of MG was promoted from 20% to 98% by adding Ca^{2+} . The higher the concentration of H_2O_2 , the higher the degradation rate of MG in early 10 min. When the molar ratio of H_2O_2 to Ca^{2+} was more than 5, the decolorization rate could reach 98% in 2 h. The higher the temperature, the higher the decolorization rate. Moreover, when ascorbic acid as oxidation inhibitor (V_C) was added, the improvement of decolorization rate was restrained. When the concentration of ascorbic acid was 1 mg/L, the degradation rate of MG was 0. So the oxidative activation existed in the system of $\text{Ca}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Under both conditions of darkness and sunlight catalysis oxidations, the degradable time was shortened by adding Ca^{2+} , indicating that the degradation of MG was catalyzed by Ca^{2+} .

Key words: Ca^{2+} ; H_2O_2 ; malachite green; degradation; catalysis