

黄铁矿光降解泰乐菌素及干扰因素影响机制

康晓跃, 周进文, 李赵芮, 李彦盼, 鄢顺意, 舒小华, 张倩

引用本文:

康晓跃, 周进文, 李赵芮, 李彦盼, 鄢顺意, 舒小华, 张倩. 黄铁矿光降解泰乐菌素及干扰因素影响机制[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 606–615.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0869>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磷酸氨基酸盐对Cd污染土壤的淋洗效果

季蒙蒙, 王星星, 马欢欢, 张长波, 阮文权, 任洪艳, 邓芸

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 329–337 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0833>

双氰胺减少铵态氮肥施用后潮土 N_2O 排放的机制

马兰, 李晓波, 马舒坦

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2801–2808 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0459>

九龙江河口养虾塘氧化亚氮排放通量及影响因素

金宝石, 谢建国, 闫鸿远, 杨平, 曾从盛

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 2031–2038 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0248>

畜禽粪便堆肥过程中碳氮损失及温室气体排放综述

袁京, 刘燕, 唐若兰, 马若男, 李国学

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2428–2438 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0986>

CO_2 - N_2 气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

周红卫, 陈振焱, 胡超, 张亚平, 顾东清

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605–1612 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

康晓跃, 周进文 李赵芮, 等. 黄铁矿光降解泰乐菌素及干扰因素影响机制[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 606–615.

KANG X Y, ZHOU J W, LI Z R, et al. Mechanism study on the photodegradation of tylosin by pyrite and the influence of interference factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(3): 606–615.



开放科学 OSID

黄铁矿光降解泰乐菌素及干扰因素影响机制

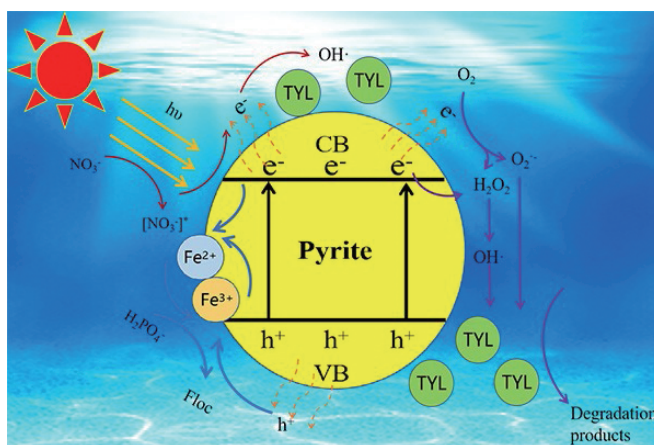
康晓跃^{1,2}, 周进文¹, 李赵芮¹, 李彦盼¹, 鄢顺意¹, 舒小华³, 张倩^{1*}

(1. 桂林电子科技大学生命与环境科学学院, 广西 桂林 541004; 2. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 3. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541006)

摘要:为探讨不同环境条件对黄铁矿(FeS_2)光催化降解抗生素的影响,推进 FeS_2 光催化的实际应用,实验研究了pH值、水中 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 对 FeS_2 光降解泰乐菌素(Tylosin, TYL)的影响机制,考察了 FeS_2 重复利用的光催化效果并深入分析了 FeS_2 光降解过程中的自由基贡献。结果表明:天然 FeS_2 能够在1 h内快速光降解TYL(降解率为97%)。 FeS_2 光催化过程中产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 及 h^+ ,对TYL的光降解起主要作用的是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。 FeS_2 使水溶液pH维持在酸性条件,导致初始溶液pH对 FeS_2 光降解TYL影响较小。水环境中 NO_3^- 可以吸收光能产生 $\cdot\text{OH}$,促进TYL的光降解。不同浓度 H_2PO_4^- 对溶液pH的影响及 Fe^{3+} 水解胶体的絮凝作用导致不同浓度 H_2PO_4^- 对 FeS_2 光降解TYL产生不同影响。 FeS_2 重复利用4次后,仍能够保持80%的光降解效率。研究表明,利用 FeS_2 去除抗生素具有实际应用价值, FeS_2 的光催化效果与污水的pH值、 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 浓度密切相关。

关键词:黄铁矿(FeS_2);光催化;N/P影响;pH影响;抗生素;泰乐菌素(TYL)

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)03-0606-10 doi:10.11654/jaes.2021-0869



Mechanism study on the photodegradation of tylosin by pyrite and the influence of interference factors

KANG Xiaoyue^{1,2}, ZHOU Jinwen¹, LI Zhaorui¹, LI Yanpan¹, YAN Shunyi¹, SHU Xiaohua³, ZHANG Qian^{1*}

(1. School of Life and Environmental Science, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: To investigate the effect of different environmental conditions on the photocatalytic activity of pyrite (FeS_2) for antibiotics and promote the photocatalytic application of FeS_2 , an experiment was designed to study the effects of pH, NO_3^- , and H_2PO_4^- in water on the photodegradation of tylosin (TYL) by FeS_2 . The photocatalytic effect of FeS_2 reuse was investigated, and the free radical contribution in the FeS_2 photodegradation process was analyzed. Results showed that natural FeS_2 could rapidly photodegrade TYL within 1 h (the degradation rate was 97%). Additionally, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and h^+ radicals were produced in the photocatalytic process of FeS_2 . The photodegradation of TYL

收稿日期:2021-08-02 录用日期:2021-10-19

作者简介:康晓跃(1997—),女,河北正定人,硕士研究生,从事污染物控制技术研究。E-mail:916703116@qq.com

*通信作者:张倩 E-mail:qzhang0613@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41807392,41967042);国家大学生创新创业训练计划项目(201810595005,202010595150)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41807392, 41967042); National Undergraduate Training Program for Innovation and Entrepreneurship (201810595005, 202010595150)

was mainly affected by $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2^-$. FeS_2 maintained the pH of the aqueous solution under acidic conditions, resulting in the initial solution pH having little effect on the photodegradation of TYL by pyrite. NO_3^- in a water environment could absorb light energy to produce $\cdot\text{OH}$ and promote the photodegradation of TYL. The effect of different concentrations of H_2PO_4^- on solution pH and flocculation of Fe^{3+} hydrolytic colloids resulted in different effects on the photodegradation of TYL by FeS_2 . After FeS_2 was reused four times, it maintained 80% photodegradation efficiency. Results indicate that FeS_2 has potential for practical application in antibiotic photodegradation. Photodegradation efficiency is related to the pH value and concentration of NO_3^- and H_2PO_4^- in wastewater.

Keywords: pyrite(FeS_2); photodegradation; effect of N/P; effect of pH; antibiotic; tylosin

泰乐菌素(Tylosin, TYL)是普遍使用的兽用抗生素之一,常作为饲料添加剂。TYL进入动物体内后,80%以上会以母体及代谢产物的形式被排出体外^[1]。因此, TYL在环境中被普遍检出。猪粪中TYL的含量高达 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,施用养殖场液体粪便的农业土壤中TYL含量为几十到几百 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[2];地表水中TYL含量范围为 $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3-4];农田地下水样品中检测到TYL的浓度为 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。进入环境中的抗生素已被证明会使细菌产生耐药性,并通过耐药基因的水平转移影响微生物生态系统和人体健康^[6]。抗生素的降解是解决抗生素耐药性的重要途径之一。尽管大多数抗生素在自然光照环境中能通过直接、间接光解的方式自然衰减^[7],但自然水环境复杂,有多种因素会影响抗生素自然光降解的速率和效果。为了减少残留抗生素对生态环境的影响,必须在含抗生素污水进入水体之前对其进行有效处理。现有的抗生素处理技术主要包括常规物化法(吸附、絮凝、过滤等)、高级氧化法及微生物处理法^[8]。其中光降解作为高级氧化中最常用的方法,因其降解速率快、效果好等优点被广泛用于抗生素降解的前处理、直接降解和深度处理技术中。

黄铁矿(FeS_2)是自然界中广泛分布的硫化矿物之一^[9]。在矿山开采过程中,大量 FeS_2 被废弃在尾矿库中,进而产生危害更大的酸性矿山废水^[10]。 FeS_2 表面的物理化学特性独特,比表面积较大,有较好的反应活性及半导体特性(禁带宽度窄、光吸收能力强)^[9],表现出良好的吸附性能和光催化性能。蔡宽等^[11]以有机染料RhB为目标污染物,研究了天然 FeS_2 对水体中的有机污染物的吸附性能;端木合顺等^[12]研究了天然 FeS_2 对水体中有害重金属Cd(II)的吸附作用;韩跃新等^[13]研究了 FeS_2 表面对氰根离子的吸附规律。开发利用 FeS_2 的光催化性能可以拓展尾矿废物的综合利用方式,达到“以废制废”的目的,近年来 FeS_2 的光催化性能得到了越来越广泛的关注。LIU等^[14]合成的 FeS_2 晶体能高效地吸附或光催化降解有

机染料,且对有机染料吸附的能力比光催化降解的能力要高;DIAO等^[15]报道了天然 FeS_2 在紫外光条件下去除孔雀石绿和重金属Cr(VI)时有很强的协同作用;周薇等^[16]报道 FeS_2 在可见光照射下反应10 h能完全降解微囊藻毒素,矿化率可达60%,其中 $\cdot\text{OH}$ 是主要的氧化物种,体系反应过程未捕捉到超氧自由基的信号。尽管天然 FeS_2 的光催化性能得到了验证,但天然 FeS_2 对不同类型污染物的降解效果和降解机制研究还不够深入, FeS_2 降解污染物过程中氧化物种多样性分析还不全面。 FeS_2 光催化应用过程中的影响因素众多,大量研究表明,水环境中的pH^[17]、无机盐离子^[18]、溶解性有机质^[19]、金属离子^[20]等会对污染物的光降解产生影响^[21]。pH会影响可电离抗生素的形态,不同离子形态抗生素的光降解速率、与活性氧化物种的反应速率均存在差异^[22]。不同pH条件下催化剂表面形貌、等电点的改变,会影响催化剂的光吸收性能、能带结构、电子转移能力及其对污染物的吸附,进而影响催化剂的光催化效果。溶解性有机质结构复杂,可以通过离子交换、络合、吸附等形式与抗生素作用,通过光敏化、光屏蔽及淬灭等原理促进或抑制抗生素的光降解^[23]。水体中 NO_3^- 和 NO_2^- 在光照条件会促进或抑制 $\cdot\text{OH}$ 生成,从而影响抗生素的光降解^[24]。 PO_4^{3-} 在光催化降解抗生素过程中一般很难影响自由基对污染物的氧化过程,但有可能影响光催化剂的性质^[25],也可能影响污染物在催化剂上的吸附。郑禾山^[26]报道废水中的 PO_4^{3-} 抑制头孢类抗生素的光降解主要是因为其减少了抗生素在催化剂上的吸附量。 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 是生活污水中常见的阴离子,城镇污水处理厂主要采用生物法去除N/P,但处理效果不稳定,因此在污水的预处理和深度处理过程中,考虑 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 对催化效果的影响十分必要。TYL的存在形式和 FeS_2 的等电点均与溶液的pH密切相关^[27],且污水中 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 等营养盐元素可能会影响 FeS_2 的表面特性。讨论pH、 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 对 FeS_2 光催化效果的影响,对推进 FeS_2 光催化的实际应用具有重要意义。

城镇生活污水处理过程中污水的pH一般控制在6~9, PO_4^{3-} 在该pH范围主要以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 存在。因此实验尝试利用天然 FeS_2 的良好光催化性能降解抗生素类污染物。本研究以兽药抗生素TYL为研究对象,研究天然 FeS_2 对水中TYL的直接光催化效果;探讨pH值、 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 对天然 FeS_2 光降解TYL的影响,考察 FeS_2 重复利用的光催化效果并深入分析 FeS_2 光降解过程中的自由基贡献。研究可以为利用天然矿物去除抗生素类污染物提供理论和实际应用基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

泰乐菌素(TYL, 纯度>95%)购自美国Sigma公司, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 保存备用。 FeS_2 为天然矿物(纯度>97%), 购自广西桂林万宝矿物有限公司, 研磨后过100目筛, 用适量超纯水进行反复冲洗, 风干后密封备用。处理后的 FeS_2 经XRD表征(图1a), 与卡号为42-1340的 FeS_2 标准卡匹配, 出现了 FeS_2 晶面(200)、(210)、(211)、(220)、(023)的衍射峰, 没有其他杂质的衍射峰, 说明实验用 FeS_2 纯度较高。实验所用盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、硝酸钾(KNO_3)、异丙醇(IPA)、草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 、氮氧自由基哌啶醇(4-Hydroxy-TEMPO)等试剂均为分析纯。实验中所有溶液均用超纯水配制。

1.2 实验方法

1.2.1 光降解实验

吸附平衡预实验结果(图1b)显示, 在60 h之后, 吸附曲线的斜率变小, 吸附的速度减慢, 吸附在140 h内几乎达到平衡, 可见 FeS_2 吸附TYL的吸附平衡时间较长。由于实验主要目的是考察 FeS_2 光降解TYL效果, 降解时间是考察污染物降解效果的重要因素, 因

此光降解实验采用直接光降解的方法进行。

光降解实验在光化学反应仪(XPA-7)中进行, 实验用光源为350 W 氙灯模拟太阳光。TYL的初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应体系固液比为 $12.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 FeS_2 和50 mL TYL溶液加入反应器后, 立即开启光源, 分别在5、10、15、30、45、60、75、90 min和120 min取样, 过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜, 放棕色进样瓶中待测。设置TYL+光照、TYL+无光、TYL+ FeS_2 +无光3组处理。实验所有样品均设3个平行样。

1.2.2 环境因素对光降解效果的影响

实验考察了pH、 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 离子对 FeS_2 光降解TYL的影响。光降解实验方法同上所述。考察pH影响时, 配制一定浓度的TYL水溶液后, 用HCl和NaOH调节TYL水溶液的pH值, 分别为4.0、7.0、9.0。考察 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 离子影响时, 水溶液采用 KNO_3 、 KH_2PO_4 配制, 其浓度梯度为 0.01 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在反应不同时间后取上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜, 测定TYL浓度, 同时测定不同影响因素实验体系pH变化和铁离子溶出变化。

1.2.3 FeS_2 光降解效果稳定性实验

初次的光降解实验方法与1.2.1部分一致, TYL溶液体积为250 mL。初次光降解完成取样后, 剩余样品通过离心将 FeS_2 分离后用超纯水清洗3次, 每次清洗后离心, 最终分离得到的 FeS_2 在相同条件下再次进行光降解实验, 重复进行4次。测定4次重复实验体系中TYL浓度、pH和铁离子溶出情况。

1.2.4 光降解体系自由基种类分析

在光降解实验体系及其对照组样品中加入 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 正丁醇, 降解120 min后测定溶液中的TYL浓度。

实验采用EPR分析 FeS_2 光照体系中水溶液中自由基的种类。以DMPO($50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)为捕捉剂, 在室

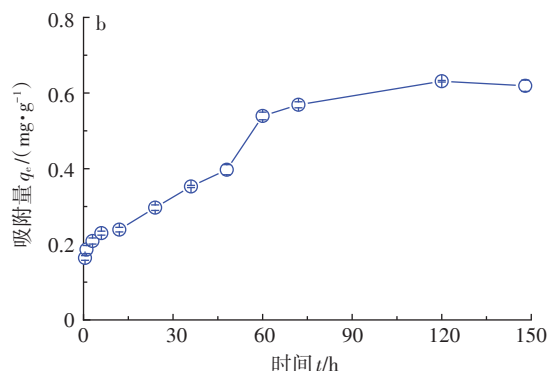
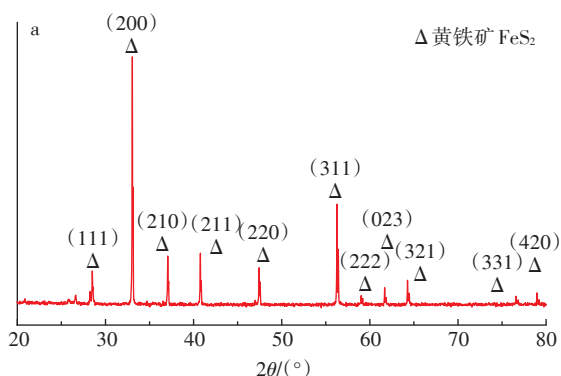


图1 FeS_2 的XRD图及 FeS_2 吸附TYL的吸附平衡曲线

Figure 1 The XRD result of pyrite and the adsorption equilibrium of pyrite for adsorption of TYL

温下光照 10 min 后测试 FeS_2 的 EPR 图谱,样品浓度为 $(2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1})$ 。自由基捕捉实验中,在光降解实验体系及其对照组样品中添加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 自由基捕捉剂,其中异丙醇 (IPA) 为 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉剂、草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 为 h^+ 的捕捉剂、氮氧自由基哌啶醇 (4-Hydroxy-TEMPO) 为 $\cdot\text{O}_2$ 的捕捉剂,降解 120 min 后测定不同时间溶液中的 TYL 浓度。

1.3 检测方法

TYL 浓度采用高效液相色谱 (HPLC) 进行检测。色谱检测条件^[1]: Luna C18 (2) 型色谱柱 ($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 流动相为 $\text{pH}=2$ 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 /乙腈 (体积比为 65:35); 流速为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量为 $100 \mu\text{L}$; 检测波长为 290 nm 。该检测方法对 TYL 的最低检出限为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用邻菲罗啉分光光度法 (HJ/T 345—2007) 测定铁离子浓度。

1.4 数据处理

光降解实验中,用 C_t/C_0 表示 TYL 的光催化效果,降解率为 $1 - C_t/C_0$ 。式中: C_t 为时间 t 时水溶液中的 TYL 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为初始溶液中的 TYL 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所有实验数据均采用 Excel 2016 和 Origin 8.5 软件处理。

2 结果与讨论

2.1 FeS_2 光降解 TYL 效果

模拟太阳光条件下,天然 FeS_2 光降解 TYL 效果见图 2。结果显示,在无光条件下, FeS_2 不参与时, TYL 几乎没有降解; 当体系中存在 FeS_2 时, 2 h 后 TYL 的降解率为 54%。在模拟太阳光照条件下,无 FeS_2 参与时, 2 h 光照后, TYL 的光降解率为 70%。加入 FeS_2 后, TYL 的光降解率近 100%。从 FeS_2 光降解 TYL 的一级动力学拟合结果可以看出,在光照条件下,降解

前 30 min, FeS_2 对 TYL 的降解速率是无光条件下的 3.1 倍, 30~120 min FeS_2 对 TYL 的降解速率是无光条件下的 53 倍。矿物对污染物的快速吸附通常发生在前 30 min 以内。 FeS_2 对 TYL 的降解速率在有光和无光条件下的巨大差异表明,除了 FeS_2 对 TYL 吸附之外,还存在其他导致 TYL 降解的途径。 FeS_2 对 TYL 的近 100% 的降解率可能由 TYL 的光解、 FeS_2 对 TYL 的光催化和 FeS_2 对 TYL 的吸附 3 部分组成,但三者对 TYL 光降解的贡献并非简单的加和关系,直接光降解过程很难区分三者之间的贡献。

为了明确 FeS_2 的半导体特性,实验测试了不同光催化体系中添加正丁醇对 TYL 降解效果的影响,结果见图 3。正丁醇是自由基的清除剂,通过对比添加正丁醇前后 TYL 降解率的变化,可以初步判断 FeS_2 光催化体系中自由基的生成情况。如图 3 所示,加入正丁醇后, $\text{FeS}_2 + \text{TYL} + \text{光照}$ 反应体系中 TYL 的降解率从 99% 下降至 72%,而在 $\text{FeS}_2 + \text{TYL} + \text{无光}$ 反应体系和 TYL + 光照反应体系中,正丁醇的加入对 TYL 的降解影响很小。上述结果表明,在 $\text{FeS}_2 + \text{TYL} + \text{光照}$ 反应体

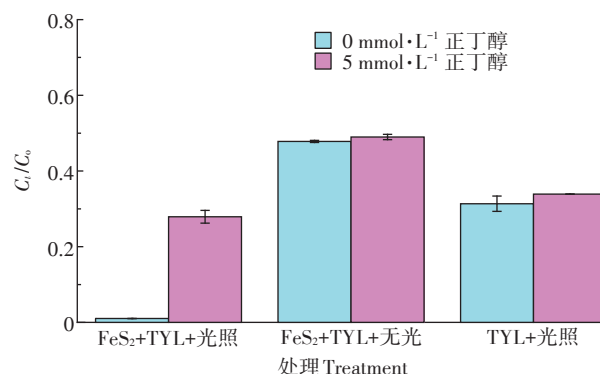


图3 添加正丁醇对 TYL 降解的影响

Figure 3 The effect of n-butanol on TYL degradation

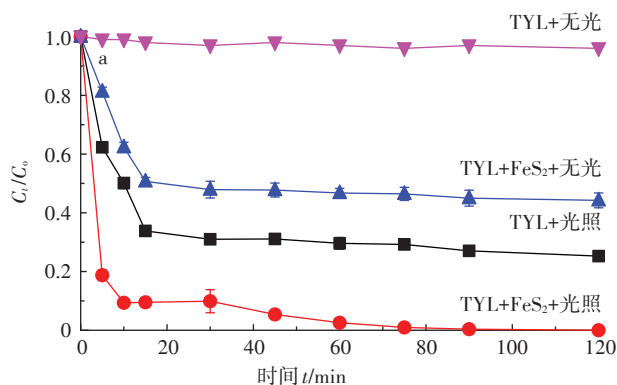
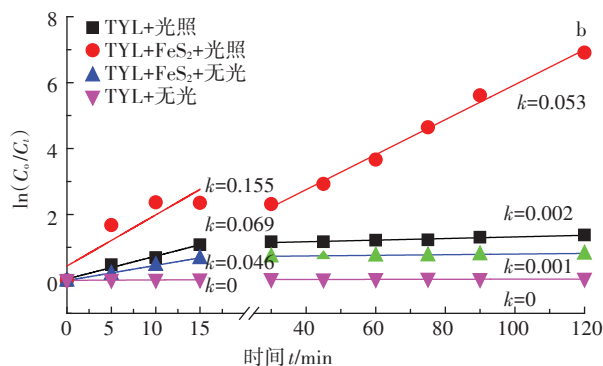


图2 FeS_2 光降解 TYL 曲线及 30 min 前后降解一级动力学拟合结果

Figure 2 TYL photodegradation curve of FeS_2 and TYL degradation first order kinetics of FeS_2



系中,不仅有TYL自身的光解和 FeS_2 对TYL的吸附, FeS_2 的光催化也起了重要的作用。 FeS_2 吸收大于禁带宽度的光能后产生光生电子和空穴,并进一步生成活性氧化物种,从而降解TYL。

2.2 环境因素对 FeS_2 光降解TYL的影响

2.2.1 溶液pH对 FeS_2 光降解TYL的影响

从图4a可以看出,不同初始溶液pH条件下, FeS_2 对TYL的光降解效果变化影响较小。在光降解30 min时间内,其降解效率随pH值的增加而增大,但差异并不显著。随着降解时间的增加,其降解效率的差异越来越小。TYL的光降解与溶液pH值和 FeS_2 自身性质密切相关。 FeS_2 的zeta电位结果显示(图4b),在pH值3~9的范围内, FeS_2 表面带负电。不同初始pH值的TYL溶液在加入 FeS_2 后体系溶液pH值随时间的变化情况见图4c。如图所示,无论溶液的初始pH为多少,在添加 FeS_2 的反应体系中,pH都会迅速下降并最终一直保持在2.9左右。结合 FeS_2 的zeta电位数据可知,在不同初始pH的 FeS_2 溶液体系中,溶液pH迅速稳定后,其表面的负电荷量在不同初始pH体系中均相同。TYL是两性物质,其 $pK_b=7.1$,在pH值小于7.1的条件下,该物质以 TYL^+ 的形式存在,TYL分子浓

度随着溶液的pH增加而增大^[28]。因此初始pH=3的TYL溶液中,TYL⁺被快速吸附到带负电的 FeS_2 表面,并进行光降解。随着初始溶液pH的增加,溶液中TYL⁺减少,导致光催化初始阶段(15 min内)其降解效果的差异。随着降解时间的增加,体系溶液pH几乎不变(pH=2.9),该溶液pH条件下TYL带正电, FeS_2 带负电,因此TYL光降解的效果接近100%。 FeS_2 光降解体系中pH是TYL能快速被光降解的重要原因。不同pH条件下,在反应时间内,溶液中Fe离子浓度变化不显著(图4d), Fe^{2+} 浓度和总Fe浓度相差很小,溶液中溶出的Fe离子以 Fe^{2+} 为主,可见Fe离子在该溶液体系中不影响TYL的降解。

2.2.2 H_2PO_4^- 和 NO_3^- 对 FeS_2 光降解TYL的影响

NO_3^- 对 FeS_2 光催化降解TYL的影响结果见图5。结果显示, NO_3^- 促进了TYL光降解,随着 NO_3^- 浓度的增加,其促进作用不显著。常海莎^[29]在模拟日光和可见光条件下,对TYL进行光照的研究结果也显示, NO_3^- 能够促进TYL的光解。在光照条件下, NO_3^- 的存在可以吸收光能生成含氮的活性氧化物种并产生 $\cdot\text{OH}$,促进抗生素的降解,这与张志超^[30]的研究结果一致。 NO_3^- 对污染物的光降解影响是双面的,一方面 NO_3^- 作为光

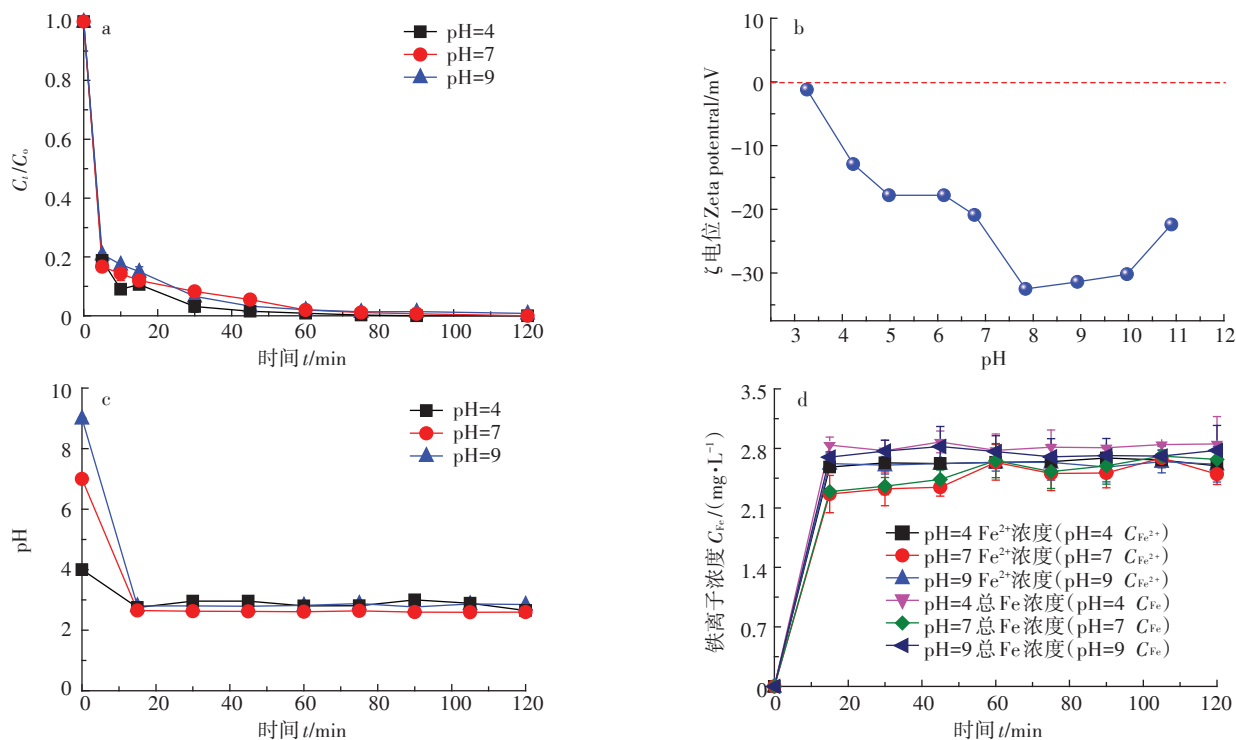


图4 不同pH初始溶液条件下 FeS_2 光催化降解TYL效果对比、不同pH条件下 FeS_2 的zeta电位、体系溶液pH及Fe离子浓度随时间变化情况

Figure 4 The photodegradation efficiency of TYL in different pH solution by FeS_2 ; zeta potential of FeS_2 at different pH solution; solution pH and the concentration of Fe ions detected with degradation time

敏剂可以吸收光能,经过系列反应后产生 $\cdot\text{OH}$ 促进污染物的氧化,其反应过程见反应式(1)~(3)^[24];另一方面 NO_3^- 可以利用 $\cdot\text{OH}$ 产生淬灭效应或竞争吸收光而抑制光降解^[30]。 NO_3^- 对污染物降解效果的影响取决于两个对立影响之间的平衡,因此TYL的光降解随 NO_3^- 浓度的增加而无显著性差异,有可能是 NO_3^- 浓度增加的同时,其抑制作用也增强,导致整体促进作用不明显;也有可能是因为在没有 NO_3^- 存在的情况下,TYL的降解率已经很高,导致 NO_3^- 对光降解的促进作用不明显。不同浓度 NO_3^- 溶液的pH不变(图5a),且 NO_3^- 浓度对Fe离子溶出影响很小(图5b),因此不会影响TYL的降解。



由图6a可知,在添加 FeS_2 的光照体系中,0.01 mol·L⁻¹的 KH_2PO_4 抑制了 FeS_2 对TYL的降解,而0.1 mol·L⁻¹的 KH_2PO_4 促进了 FeS_2 对TYL的降解。实验过程中,0.01 mol·L⁻¹的 KH_2PO_4 溶液中有明显的灰白色絮状沉淀产生,王菊等^[31]利用 FeS_2 吸附水中低浓度磷的研究中也观测到相似现象。而在0.1 mol·L⁻¹的 KH_2PO_4 溶液中并没有看到灰白色沉淀生成(图7)。由于 FeS_2 在有水有氧条件下容易氧化($4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$)。氧化生成的 Fe^{3+} ,理论上可以与溶液中磷酸根反应生成沉淀。然而0.01 mol·L⁻¹的 KH_2PO_4 溶液pH值范围为2.8~2.9(图6b),该pH条件下磷酸盐主要以 H_2PO_4^- 的形式存在,不可能出现 FePO_4 沉淀,因此该灰白色絮状物可能主要是由溶液中的 Fe^{3+} 水解形成胶体的絮凝作用引起的。当 KH_2PO_4 溶液浓度为0.1 mol·L⁻¹时溶液pH明显增大

(图6b), FeS_2 的zeta电位更负(图4b),能吸附更多的 Fe^{2+} ,因此其溶液中 Fe^{2+} 比0.01 mol·L⁻¹ KH_2PO_4 中少,这与图6c中溶液中 Fe^{2+} 的变化趋势一致。不同浓度 KH_2PO_4 溶液中总Fe溶出量相差较小,0.1 mol·L⁻¹ KH_2PO_4 溶液中较少的 Fe^{2+} 导致该溶液中 Fe^{3+} 浓度比0.01 mol·L⁻¹ KH_2PO_4 溶液要高(图6d)。 Fe^{3+} 的增加导致胶体吸附层正电荷增多,胶体双电层斥力增大而不发生絮凝,因此在0.1 mol·L⁻¹的 KH_2PO_4 溶液中没有观察到灰白色絮体。不同浓度 KH_2PO_4 溶液pH的差异(0.1 mol·L⁻¹ > 0 mol·L⁻¹ > 0.01 mol·L⁻¹,图6b),导致不同溶液 FeS_2 的负电荷变化趋势为0.1 mol·L⁻¹ > 0 mol·L⁻¹ > 0.01 mol·L⁻¹,因此不同浓度 KH_2PO_4 溶液中TYL⁺的降解率变化趋势为0.1 mol·L⁻¹ > 0 mol·L⁻¹ > 0.01 mol·L⁻¹。此外低浓度的 KH_2PO_4 溶液中生成的灰白絮体影响了 FeS_2 对光能的吸收利用,进一步抑制了TYL的光降解效果。

2.3 FeS_2 重复使用的光催化效果

为了测试 FeS_2 的稳定性,考察 FeS_2 循环利用情况,实验测定了模拟太阳光照射下, FeS_2 对TYL的连续循环光催化降解效果。如图8a所示, FeS_2 第一次光降解TYL在120 min内降解率很高,达到了99%。在第二次重复使用 FeS_2 进行光降解时,其降解率降低至80%,之后第三次、第四次的降解率几乎没有发生变化。从抗生素光降解的应用角度来看, FeS_2 重复使用后,尽管降解率下降,但仍保持了80%的降解效果,可见将 FeS_2 用于污染物的光降解具有一定的可行性。

为了分析 FeS_2 重复利用过程中光降解效率下降的原因,实验测定了重复利用后体系的pH变化情况。结果显示(图8b),第二次利用 FeS_2 时,溶液pH值由3升至5左右。其后随着使用次数的增加,溶液pH值在缓慢上升(从5升至5.7)。 O_2 和 H_2O 作用于 FeS_2 表

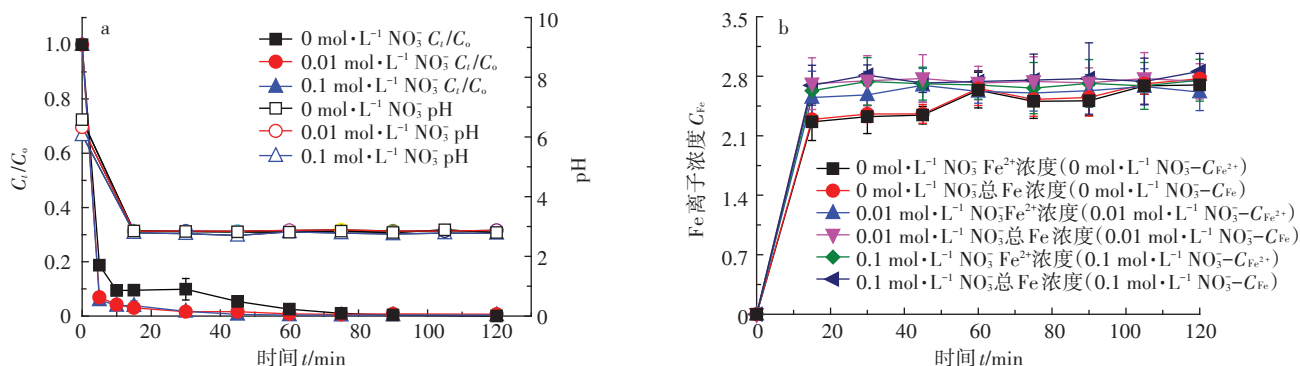


图5 NO_3^- 对 FeS_2 光催化降解TYL的影响、溶液pH变化情况及不同浓度 NO_3^- 溶液体系中Fe离子浓度变化

Figure 5 The effect of NO_3^- on the TYL photodegradation by FeS_2 and solution pH detected, and the concentration of Fe ions in solution with different concentrations of NO_3^-

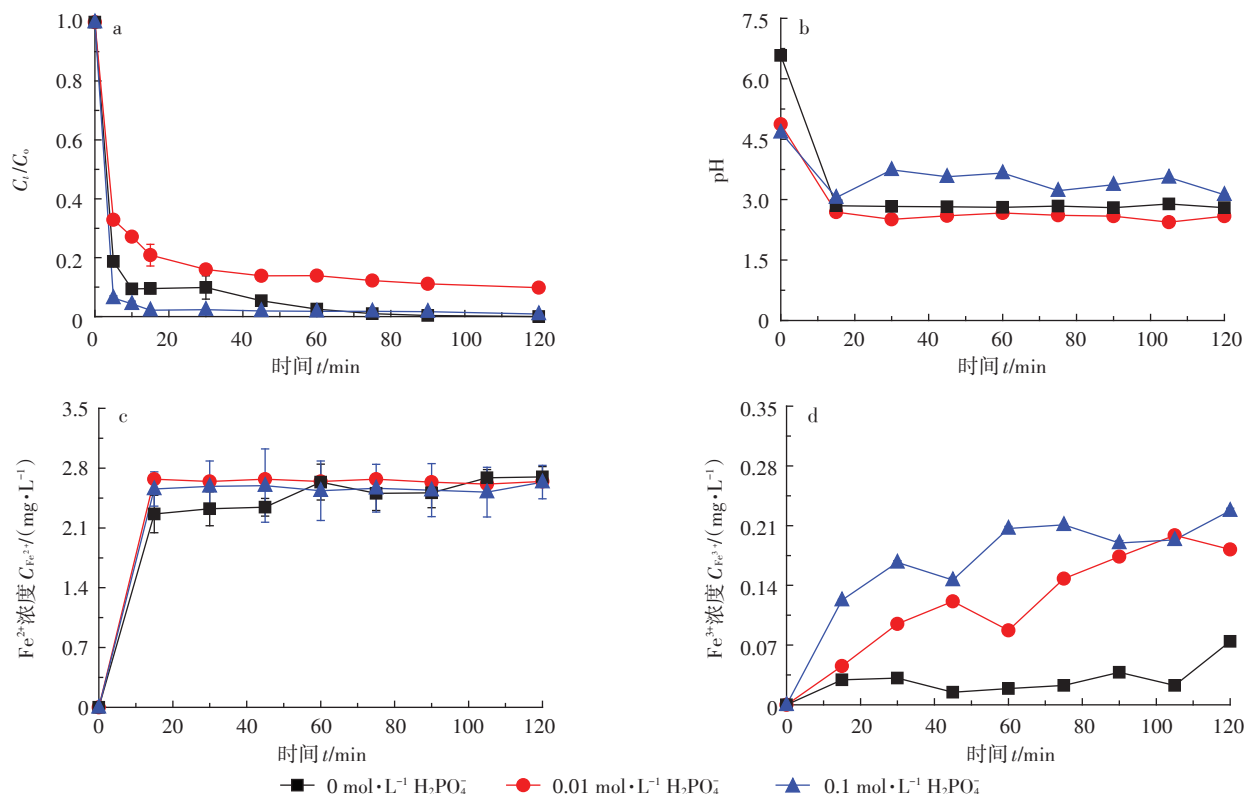


图6 H_2PO_4^- 对 FeS_2 光催化降解TYL、溶液pH影响及不同浓度 H_2PO_4^- 溶液体系中 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 浓度变化

Figure 6 The effect of H_2PO_4^- on the TYL photodegradation by FeS_2 , solution pH, and the concentration of Fe^{2+} , Fe^{3+} in solution with different concentrations of H_2PO_4^-

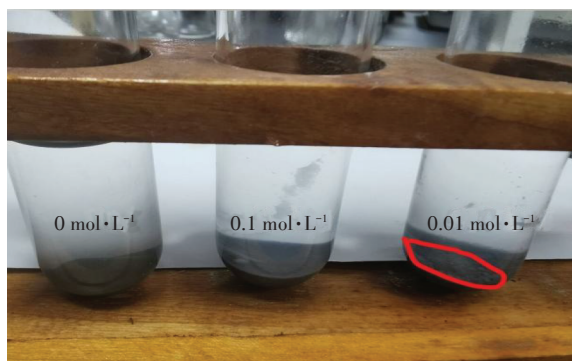


图7 不同浓度 KH_2PO_4 溶液中絮体生成情况

Figure 7 The flocs formation in KH_2PO_4 solutions with different concentrations

面边、角、缺陷等表面能价高的地方,使 FeS_2 表面氧化产生 H^+ 和 Fe^{2+} , Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 后与 FeS_2 表面反应产生大量 H^+ 和 Fe^{2+} ,如此循环往复,从而使溶液pH降低^[10]。同时在 FeS_2 氧化过程中, Fe^{2+} 可以快速转为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 覆盖在 FeS_2 表面,减少 FeS_2 的氧化速率^[32]。随着 FeS_2 重复使用次数的增加, FeS_2 表面氧化形成了金属氧化层,一定程度上抑制了 H^+ 的生成,使重复使用的 FeS_2 溶液pH值出现缓慢上升现象,而pH会显著

影响TYL的吸附和光降解。 FeS_2 的第二次到第四次利用过程中,溶液pH在5~5.7之间变化。此时溶液中TYL⁺减少,TYL在 FeS_2 上的吸附量也会减少,有可能降低了TYL的光降解效果。不同重复次数溶液Fe离子的溶出情况见图8c~图8d。从图中可以明显看出,随着重复次数的增加,溶液中的总Fe和 Fe^{3+} 浓度明显减小,第4次重复后,溶液中的Fe离子浓度低于检测限。郭学涛等^[33]指出溶液中的 Fe^{3+} 的均相Fenton反应会促进TYL的降解。 FeS_2 多次重复使用后,溶液中的 Fe^{3+} 大量流失,也可能会减少TYL的降解,但不同重复次数 Fe^{3+} 浓度变化显著,而TYL降解率在第二次到第四次利用过程中几乎没有变化,可见 Fe^{3+} 的均相Fenton反应对TYL光降解的影响较小。

2.4 光降解体系中自由基生成机理解析

FeS_2 直接光降解光反应体系中, FeS_2 对TYL的降解不仅有TYL自身的光解和 FeS_2 对TYL的吸附, FeS_2 的光催化也起了重要的作用。尽管很难对3种作用的贡献情况进行定量,但通过pH及 FeS_2 重复利用次数对TYL降解影响的分析,可以明确表面吸附是 FeS_2 光催化反应的重要步骤。正丁醇添加前后TYL降解

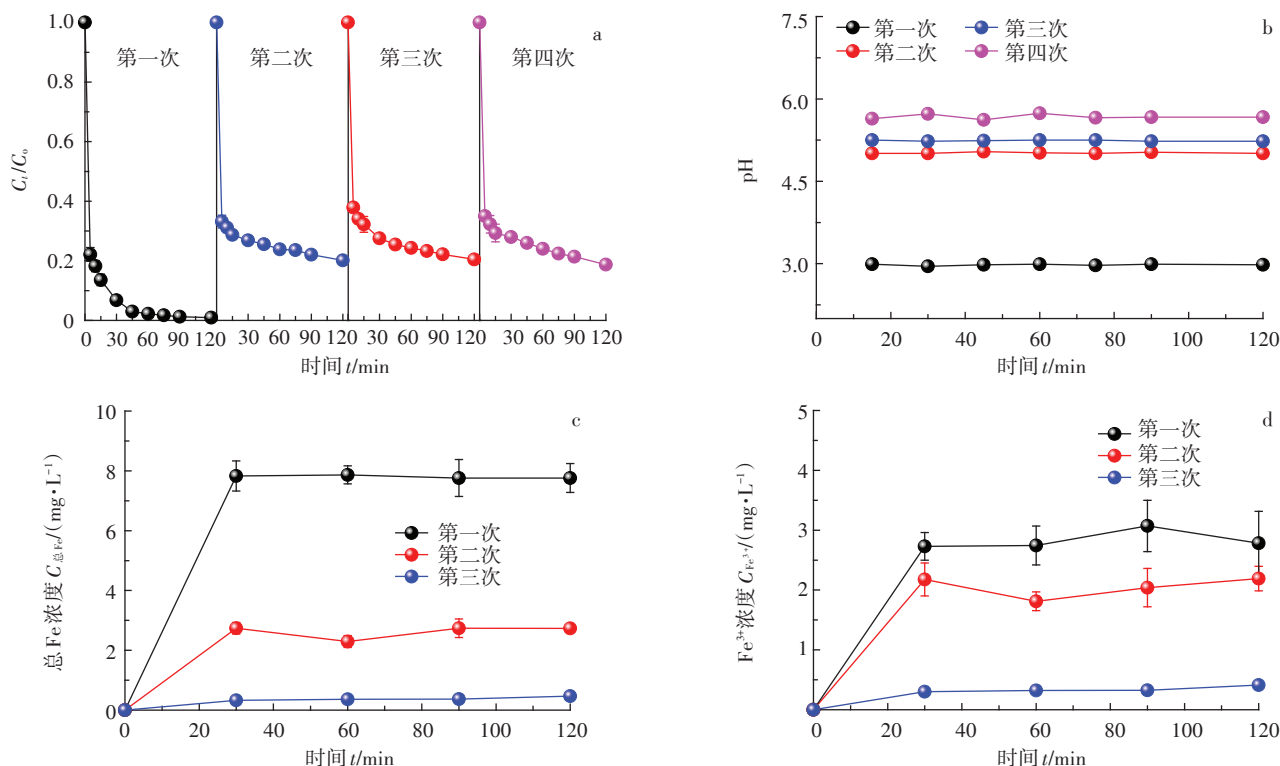


图8 FeS₂重复光降解TYL的降解效果及pH值的变化、不同重复次数溶液中总Fe离子浓度及Fe³⁺浓度

Figure 8 The repeated photodegradation efficiency of TYL by FeS₂, changes of pH value during repeated photodegradation of TYL by FeS₂, and the concentration of Fe ions and Fe³⁺ in solution during repeated

率的变化明确了FeS₂作为半导体的光催化作用。为了进一步明确半导体FeS₂光催化过程自由基的生成情况,采用EPR测试了FeS₂光照体系中自由基的种类。结果显示(图9a),光照体系FeS₂水溶液中可以检测到·OH、·O₂及h⁺,且从峰强度来看,3种自由基的含量大小顺序为·OH>·O₂>h⁺。FeS₂光催化降解TYL体系中加入h⁺捕捉剂后,TYL降解率没有发生变化(图9b),表明体系中产生的空穴不能直接氧化TYL。而添加·OH和·O₂捕捉剂后,其对TYL降解抑制作用没

有明显差异(图9b)。可见FeS₂作为半导体在光催化降解TYL过程中,起主要作用的是·OH和·O₂。该结论与g-C₃N₄复合材料对TYL光降解结果一致^[17]。根据半导体FeS₂产生自由基情况可以推导光反应过程中自由基的生成途径如下^[9]:

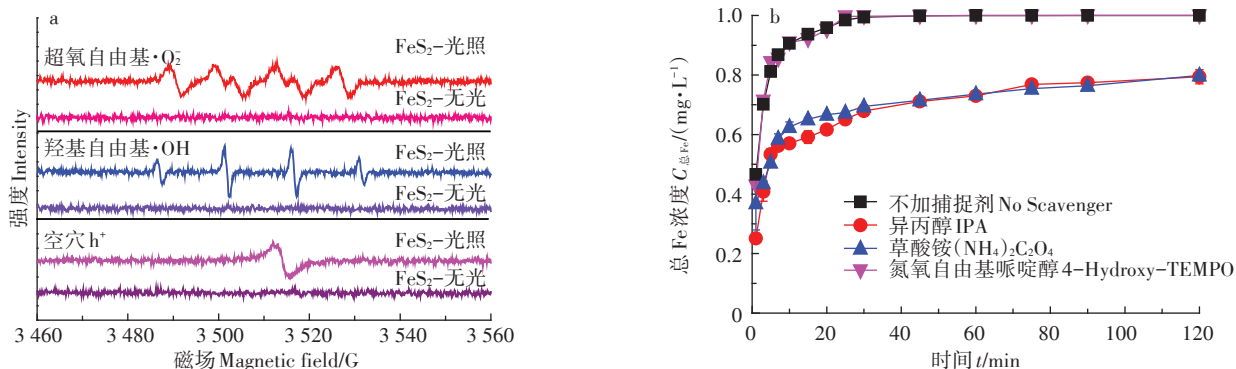
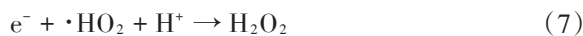


图9 FeS₂光照体系中自由基的EPR测试结果及添加自由基捕捉后TYL光降解率

Figure 9 EPR results of free radicals by FeS₂ under light and the photodegradation rate of TYL after adding free radical scavenger



3 结论

(1)天然 FeS₂能够快速光降解泰乐菌素(TYL),1 h内直接光降解效率达到97%。FeS₂快速光降解TYL过程中,TYL的光解、FeS₂的吸附及FeS₂的光催化均对其降解效率产生贡献,三者贡献的定量分析还需进一步探讨。FeS₂光催化过程中产生 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 及 h^+ ,对TYL的光降解起主要作用的是 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 。

(2)水环境中的pH会影响TYL的存在形态和FeS₂的表面电位,导致不同pH溶液中TYL的光降解效率不同。FeS₂能快速使水溶液pH维持在酸性条件,因此其初始溶液pH对FeS₂光降解TYL影响较小。水环境中NO₃⁻和H₂PO₄⁻均会影响FeS₂对TYL的光降解,NO₃⁻在光照的条件下可以吸收光能生成含氮的活性氧物种并产生 $\cdot OH$,促进TYL的光降解。不同浓度KH₂PO₄会对溶液pH产生影响,低浓度的H₂PO₄⁻溶液会使Fe³⁺水解形成胶体,产生絮凝作用,两者综合作用导致不同浓度H₂PO₄⁻对FeS₂光降解TYL产生不同的影响。

(3)FeS₂作为光催化剂重复利用4次后,仍能够保持80%的光降解效率,具有实际应用价值。

参考文献:

- [1] ZHANG Q, YANG C, HUANG W, et al. Sorption of tylosin on clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9):2180-2186.
- [2] SINGH A K, CHANDER Y, GUPTA S C, et al. Enzyme-linked immunosorbent assay for ultratrace determination of antibiotics in aqueous samples[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(1):250-256.
- [3] ZUCCATO E, CASTIGLIONI S, FANELLI R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3):205-209.
- [4] MYLLYNIEMI A L, RANNIKKO R, LINDFORS E, et al. Microbiological and chemical detection of incurred penicillin G, oxytetracycline, enrofloxacin and ciprofloxacin residues in bovine and porcine tissues[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2000, 17(12):991-1000.
- [5] HAMSCHER G, SZCESNY S, HÖPER H, et al. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(7):1509-1518.
- [6] ZHANG Q, PENG Q, SHU X, et al. Spectroscopic analysis of tylosin adsorption on extracellular DNA reveals its interaction mechanism[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2019, 183:110431.
- [7] EDHLUND B L, ARNOLD W A, MCNEILL K. Aquatic photochemistry of nitrofurantoin antibiotics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17):5422-5427.

- [8] 李同, 胡俊, 黄辉, 等. 污水中大环内酯类抗生素去除技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(6):88-97. LI T, HU J, HUANG H, et al. Research progress on removal technology of macrolide antibiotics in sewage[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(6):88-97.
- [9] ZHANG Q, MA W, PENG Q, et al. Stabilization and utilization of pyrite under light irradiation: Discussion of photocorrosion resistance[J]. *Acs Omega*, 2020, 5(44):28693-28701.
- [10] 蒋文瑞, 涂志红, 周姝, 等. 黄铁矿表面氧化机理及动力学影响因素研究进展[J]. *金属矿山*, 2021(3):88-102. JIANG W R, TU Z H, ZHOU S, et al. A brief overview on the mechanism and kinetic influencing factors of the pyrite surface oxidation[J]. *Metal Mine*, 2021(3):88-102.
- [11] 蔡宽, 熊世威, 张欣欣, 等. 天然黄铁矿对阳离子有机染料RhB吸附特性研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2014, 33(2):370-376. CAI K, XIONG S W, ZHANG X X, et al. Adsorption characteristics of cationic organic dye RhB on pyrite[J]. *Acta Petrological Et Mineralogica*, 2014, 33(2):370-376.
- [12] 端木合顺, 文生燕. 天然黄铁矿吸附废水中Cd(II)的实验研究[J]. *西安科技大学学报*, 2007, 27(4):576-580. DUANMU H S, WEN S Y. Adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto pyrite[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2007, 27(4):576-580.
- [13] 韩跃新, 马艺闻, 朱一民, 等. 黄铁矿表面氰根离子的吸附规律研究[J]. *金属矿山*, 2013, (1):70-72. HAN Y X, MA Y W, ZHU Y M, et al. Research on adsorption rule of cyanide ions on the pyrite surface[J]. *Metal Mine*, 2013(1):70-72.
- [14] LIU S, LI M, LI S, et al. Synthesis and adsorption/photocatalysis performance of pyrite FeS₂[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268:213-217.
- [15] DIAO Z H, XU X R, LIU F M, et al. Photocatalytic degradation of malachite green by pyrite and its synergism with Cr(VI) reduction: Performance and reaction mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 154:168-175.
- [16] 周薇, 方艳芬, 张钰, 等. 黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR的机制[J]. *环境科学*, 2017, 38(9):3762-3768. ZHOU W, FANG Y F, ZHANG Y, et al. Mechanism of photochemical degradation of MC-LR by pyrite[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(9):3762-3768.
- [17] DONG H, GUO X T, YANG C, et al. Synthesis of g-C₃N₄ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 230:65-76.
- [18] YANG F, ZHU Q, GAO Y, et al. Effects of biochar-dissolved organic matter on the photodegradation of sulfamethoxazole and chloramphenicol in biochar solutions as revealed by oxygen reduction performances and free radicals[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 781:146807.
- [19] WANG J, CHEN J, QIAO X, et al. DOM from mariculture ponds exhibits higher reactivity on photodegradation of sulfonamide antibiotics than from offshore seawaters[J]. *Water Research*, 2018, 144:365-372.
- [20] OUYANG Z, YANG C, HE J, et al. Homogeneous photocatalytic deg-

- radation of sulfamethazine induced by $\text{Fe}(\text{III})$ -carboxylate complexes: Kinetics, mechanism and products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402:126122.
- [21] SAADATI F, KERAMATI N, GHAZI M M. Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: A review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 46(8):757-782.
- [22] LIANG C, ZHAO H, DENG M, et al. Impact of dissolved organic matter on the photolysis of the ionizable antibiotic norfloxacin[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 27:115-123.
- [23] CHU C, ERICKSON P R, LUNDEEN R A, et al. Photochemical and nonphotochemical transformations of cysteine with dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12):6363-6373.
- [24] VAUGHAN P P, BLOUGH N V. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(19):2947-2953.
- [25] SHAO L, YANG Z, LIU Y, et al. Surface structure tuning of BiOCl nanosheets by the sequential introduction of oxygen vacancies, PO_4^{3-} and Ag^+ for boosting photodegradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Environmental Research*, 2021, 197:111056.
- [26] 郑禾山. 利用头孢抗生素废水培养微藻制备生物吸附剂的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018:71-72. ZHENG H S. Microalgae cultivated from cephalosporin antibiotics wastewater[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018:71-72.
- [27] ZHANG Q, SHU X, GUO X, et al. Effect of ions on sorption of tylosin on clay minerals[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(58):53175-53181.
- [28] GUO X, YANG C, WU Y, et al. The influences of pH and ionic strength on the sorption of tylosin on goethite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(4):2572-2580.
- [29] 常海莎. 大环内酯类抗生素在水体中的光降解及毒性变化研究[D]. 石河子:石河子大学, 2018:39-40. CHANG H S. Study on the photodegradation and change of toxicity of macrolide antibiotics in aqueous environment[D]. Shihezi: Shihezi University, 2018:39-40.
- [30] 张志超. 典型兽药在水体中光降解研究:以氟喹诺酮和苯磺酸类化合物为例[D]. 广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2018:85-86. ZHANG Z C. Photodegradation of typical veterinary drug in aqueous solution: A case study for fluoroquinolone and phenylarsonic compounds[D]. Guangzhou: University of Chinese Academy of Sciences, 2018:85-86.
- [31] 王菊, 陈天虎, 李平, 等. 黄铁矿净化水中低浓度磷[J]. 矿物学报, 2012, 32(2):238-243. WANG J, CHEN T H, LI P, et al. Removal phosphate in low concentration by pyrite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2012, 32(2):238-243.
- [32] WEERASOORIYA R, TOBSCHALL H J. Pyrite-water interactions: Effects of pH and pFe on surface charge[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 264(1/2/3):68-74.
- [33] 郭学涛, 杨琛, 曾晓明, 等. 环境因素对针铁矿光解泰乐菌素的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2):364-370. GUO X T, YANG C, ZENG X M, et al. Influences of environmental factors on the photodegradation of tylosin by goethite[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(2):364-370.