

宋永伟,邓茹月,覃琦露,等.生物成因次生铁矿物催化类芬顿反应降解氟苯尼考[J].中国环境科学,2025,45(3):1321-1332.

Song Y W, Deng R Y, Qin Q L, et al. Degradation of flufenicol by Fenton-like reaction catalyzed by biosynthetic secondary iron minerals [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1321-1332.

生物成因次生铁矿物催化类芬顿反应降解氟苯尼考

宋永伟^{1,2},邓茹月²,覃琦露²,郭泽浩²,罗浩伟²,杨俊^{2,3},申祖武^{1*} (1.中南财经政法大学现代技术融合与工程管理研究中心,湖北武汉430073; 2.中南财经政法大学环境科学与工程系,湖北武汉430073; 3.中南财经政法大学环境管理与政策研究所,湖北武汉430073)

摘要:以氟苯尼考(FFC)为目标污染物,嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*A. ferrooxidans*)介导合成施氏矿物和黄钾铁矾作为催化剂,研究催化类芬顿反应降解FFC效果.首先通过扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)、比表面积(BET)对两种矿物进行表征,接着研究矿物投加量、H₂O₂浓度、pH值和温度4个关键变量对催化类芬顿反应降解FFC的影响,最后分析FFC降解机理并检验矿物重复利用性能.结果表明,生物合成施氏矿物和黄钾铁矾平均粒径分别约为2.5和5.0 μm ,黄钾铁矾团聚现象更明显;施氏矿物和黄钾铁矾比表面积分别为116.67m²/g和87.52m²/g,总孔体积分别为0.098和0.065cm³/g,平均孔径分别为2.986和2.867nm.矿物投加量的增加有助于提高FFC催化降解效率;FFC降解效率随着H₂O₂浓度的增加呈先增后减趋势;酸性和高温条件更有利于FFC的催化降解.在矿物投加量10g/L,H₂O₂浓度200mg/L,pH值3.00,温度36 $^{\circ}\text{C}$ 的共同实验条件下,结合液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)测试结果,推断两种矿物催化降解FFC机理如下:矿物将H₂O₂吸附在表面,催化其分解产生·OH,·OH氧化FFC为中间产物,最终氧化为无机物.类芬顿反应过程中共检测到6种中间产物,包括含有苯环、酰胺基团或胺基团的醇类、醛类或羧酸类小分子有机物,以及甲基苯基砜.经循环利用10次后,两种矿物的晶型和官能团没有发生明显改变,具有良好的稳定性.

关键词: 氟苯尼考; 催化剂; 施氏矿物; 黄钾铁矾; 类芬顿反应

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1321-12

Degradation of flufenicol by Fenton-like reaction catalyzed by biosynthetic secondary iron minerals. SONG Yong-wei^{1,2}, DENG Ru-yue², QIN Qi-lu², GUO Ze-hao², LUO Hao-wei², YANG Jun^{2,3}, SHEN Zu-wu^{1*} (1.Modern Technology Convergence and Engineering Management Research Center, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China; 2.Department of Environmental Science and Engineering, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China; 3.Institute of Environmental Management and Policy, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1321~1332

Abstract: Using florfenicol (FFC) as the target pollutant, schwertmannite and jarosite as catalysts synthesized by the mediation of *A. ferrooxidans* to investigate their effectiveness in catalyzing Fenton-like reactions for FFC degradation. Initially, the two minerals were characterized using SEM, XRD, FTIR and BET analysis. Subsequently, the impact of four key variables—mineral dosage, H₂O₂ concentration, pH, and temperature—on FFC degradation was studied. Finally, the degradation mechanism of FFC and the reusability of the minerals were analyzed. The results indicated that the biosynthesized schwertmannite and jarosite were pure minerals, with average particle diameters of approximately 2.5 μm and 5.0 μm and jarosite exhibiting more noticeable aggregation. The specific surface areas of schwertmannite and jarosite were 116.67m²/g and 87.52m²/g, respectively, with total pore volumes of 0.098cm³/g and 0.065cm³/g and average pore diameters of 2.986nm and 2.867nm. Increasing the mineral dosage enhanced the degradation efficiency of FFC by both minerals. The degradation efficiency of FFC initially increased and then decreased with an increase in the H₂O₂ concentration. Under acidic conditions, both minerals exhibited better degradation effects. The degradation rate increased with rising temperature. Under the combined experimental conditions of a mineral dosage of 10g/L, an H₂O₂ concentration of 200mg/L, an pH of 3.00, and a temperature of 36 $^{\circ}\text{C}$, combined with Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS) test results, the degradation mechanism of FFC by the two minerals was inferred as follows: The minerals adsorbed H₂O₂ onto their surfaces, catalyzing its decomposition to produce hydroxyl radicals (·OH), which oxidized FFC into intermediate products, ultimately leading to inorganic substances. A total of six intermediate products were detected during the Fenton-like reaction, including small organic molecules such as alcohols, aldehydes, or carboxylic acids containing benzene rings, amide groups, or amine groups, as well

收稿日期: 2024-08-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21906183);中南财经政法大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(202451417)

* 责任作者, 教授, 1632793705@qq.com

as methyl phenyl sulfone. After 10 cycles of reuse, the crystal structure and functional groups of the two minerals remained unchanged, demonstrating good stability.

Key words: florfenicol; catalyst; schwertmannite; jarosite; Fenton-like

我国是抗生素主要生产和使用国家,抗生素类药物占处方的 70%,而西方国家仅有 30%^[1].在大量而广泛使用抗生素的情况下,许多环境介质中(如地下水、地表水、土壤等)都发现了抗生素的存在^[2].氟苯尼考(FFC)自 20 世纪 90 年代初上市以来,在国内外畜牧业和水产养殖业上快速得到广泛应用^[3],并成为我国兽用抗生素的主要代表之一^[4].由于 FFC 的大规模使用和排放使得其在环境中“持续存在”^[5],长江流域多个城市的水体和鱼体样本中 FFC 检出率为 100%,且浓度较高^[6].FFC 的持续存在可能引起细菌耐药性的产生和传播^[7].Zong 等^[8]研究发现 FFC 对沉积物中的微生物生长和活性有潜在负面影响,抑制了氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的生长及硝化速率.此外,FFC 还会通过食物链对人类健康造成威胁^[9].

高级氧化法以其卓越的降解效率和能够将大多数抗生素有效转化为无害物质甚至完全矿化的能力,被广泛认为是处理水环境中抗生素污染最具前景的技术方法^[10].芬顿反应是高级氧化法的代表之一,由 Fe^{2+} 和 H_2O_2 组成的均相体系能够产生具有强氧化性的活性物种,从而将许多有机化合物矿化^[11].类芬顿反应则是利用固相催化剂替代 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.研究证实,利用类芬顿反应催化降解 FFC 克服了芬顿反应材料利用率低^[12]和有效 pH 值范围窄^[13]的缺点.

施氏矿物是一种结晶性差的棕黄色矿物,具有高比表面积(通常在 $100\sim 200\text{m}^2/\text{g}$).大多数由直径为 200 至 500nm 的球形至椭球形颗粒(聚集体)组成,平均宽度和厚度为 $2\sim 4\text{nm}$,长度为 $60\sim 90\text{nm}$ 的针状结构从颗粒表面辐射,形成“刺猬”形态^[14].黄钾铁矾是一种稀有昂贵的赭黄色无机颜料,具有强大的遮盖力、优异的耐候性、无毒和抗酸性等特点.黄钾铁矾呈现晶体状态,并且其晶粒尺寸约为 $15\mu\text{m}$,颗粒轮廓圆滑,晶体呈板状或假菱面体状^[15].施氏矿物作为催化剂在类芬顿反应中表现出良好的催化活性^[16],特别是对于有机污染物^[17].此外,施氏矿物作为类芬顿催化剂可以适应更宽的 pH 范围^[18].黄钾铁矾具有化学性质稳定、无毒且耐酸的优势,也是一种

良好的类芬顿催化剂,且反应产物对环境无害^[19].同时,黄钾铁矾对有机污染物的去除也有着显著作用.它通过类芬顿反应对染料^[20]、苯酚^[19]等有机污染物的去除率可达到或接近 100%.可见,把施氏矿物或黄钾铁矾作为类芬顿催化剂的应用研究取得一定进展,但在处理抗生素 FFC 方面的研究报道较少.

因此,本文通过 *A.ferrooxidans* 合成施氏矿物与黄钾铁矾,对其进行 SEM、XRD、FTIR 和 BET 表征;以 FFC 为目标污染物,研究矿物投加量、 H_2O_2 浓度、pH 值和温度等因素对生物成因次生铁矿物催化类芬顿反应降解 FFC 的影响;推测施氏矿物与黄钾铁矾催化类芬顿反应降解 FFC 的机理并考察两种矿物重复使用性能和稳定性,从而为去除水体中残留 FFC 提供理论依据和数据支撑.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 *A.ferrooxidans* 休止细胞的培养
A.ferrooxidans (CGMCC No. 0727)休止细胞悬浮液,收集自中国普通微生物菌种保藏管理中心 (CGMCC).在容量为 250mL 的三角瓶中依次加入 15mL *A.ferrooxidans* 休止细菌悬浮液、6.75mL 20 倍 9K 液体培养基(含 3.5g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 0.119g/L KCl 、 0.058g/L K_2HPO_4 、 0.0168g/L CaSO_4 、 0.583g/L MgSO_4)、128.25mL 纯水(接种比例为 10%(V/V)),用 $1:1\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节体系 pH 值至 2.50,再加入 6.63g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+} 浓度为 160mmol/L)摇匀溶解.将上述接种有细菌的混合液置于摇床中(28°C , 180r/min)振荡培养 2~3d(在指数生长阶段后期停止),用中速定性滤纸抽滤并收集滤液,于 4°C 冰箱中保存备用^[21].

1.1.2 FFC 标准储备液的制备 精准称取 0.1g FFC,在烧杯中用去离子水溶解,再用 1L 的容量瓶定容,得到浓度为 100mg/L 的 FFC 标准储备液,于棕色试剂瓶中 4°C 低温保存.

1.2 施氏矿物与黄钾铁矾的生物合成

在容量为 250mL 的三角瓶中依次加入 15mL *A.ferrooxidans* 休止细菌悬浮液、135mL 去离子水,

设置反应总体积为 150mL,在整个反应体系中使细菌含量达到 2×10^7 cell/mL.用 1:1H₂SO₄ 调节体系 pH 值至 2.50.在合成施氏矿物体系中再加入 6.63g (44.2g/L)FeSO₄·7H₂O 并摇匀溶解^[22];在合成黄钾铁矾体系中再加入 6.63g FeSO₄·7H₂O 和 0.69g K₂SO₄ 并摇匀溶解^[15].将上述两种混合体系分别置于摇床中(28℃、180r/min)振荡培养 72h,从 0h 开始每隔 12h 测定 pH,并取 2mL 样测定 Fe²⁺、总 Fe、SO₄²⁻ 浓度.振荡结束后用中速定性滤纸抽滤,收集沉淀物并进行 SEM、XRD、FTIR、BET 表征.

1.3 催化反应条件对 FFC 降解的影响

本试验分别研究施氏矿物与黄钾铁矾投加量、H₂O₂ 浓度、pH 值和温度对类芬顿氧化反应降解 FFC 的影响.各因素设置梯度如下:(1)矿物投加量:0,0.2,0.5,1,2,5,10,20g/L;(2)H₂O₂ 浓度:0,100,200,500,1000,2000mg/L;(3)pH 值:2.00,3.00,4.00,5.00, 6.00;(4)初始温度:20,24,28,32,36℃.

具体方法:在容量为 250mL 的三角瓶中加入 150mL FFC 标准储备液,用 1:1H₂SO₄ 调节所需 pH 值.根据试验设置投加矿物,添加相应体积的 H₂O₂.置于 180r/min 设定温度摇床中振荡,在进行到 0.5,1,2,5,10h 时取 5mL 样品于 10mL 离心管中.取样后立即加入 1 滴 30% H₂O₂,1 滴甲醇溶液,摇匀并静置 5min,再加入少量 MnO₂,待无气泡生成时经 0.45μm 滤膜过滤,测定 FFC 浓度.同时进行 3 组平行实验.

1.4 FFC 降解机理研究

为了同步比较和分析两种矿物催化类芬顿反应降解 FFC 的机理,结合催化反应条件实验数据,选择矿物投加量 10g/L,H₂O₂ 浓度 200mg/L,pH 值 3.00,温度 36℃作为机理研究实验条件,具体操作为:在容量为 250mL 的三角瓶中加入 1.5g(10g/L)矿物和 150mL FFC 标准储备液,用 1:1H₂SO₄ 调节 pH 值至 3.00.加入 0.090mL 30%H₂O₂(200mg/L)并开始计时,置于 180r/min、36℃摇床中振荡.同时进行 3 组平行实验.

1.4.1 降解过程中 FFC、Fe²⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻、H₂O₂ 浓度及 pH 值检测 在上述实验进行到 0.5,1,2,5,7,8,10h 时取 5mL 样品于 10mL 离心管中,并测量第一瓶混合液的 pH 值.取自第一瓶样品测定 FFC 浓度,第二瓶测定 Fe²⁺ 浓度,第三瓶测定 TFe 浓度,第四瓶测

定 SO₄²⁻ 浓度,第五瓶测定 H₂O₂ 浓度.测定指标前对样品做各自与之相应的处理.

1.4.2 淬灭自由基测试 在上述三角瓶中再分别加入 0,0.019,0.038,0.095,0.190,0.380mL(0,100,200,500,1000,2000mg/L)甲醇,在实验进行到 0.5,1,2,5,7,8,10h 时取 5mL 样品于 10mL 离心管中.取样后立即加入 1 滴 30% H₂O₂,1 滴甲醇,摇匀并静置 5min,再加入少量 MnO₂,待无气泡生成时经 0.45μm 滤膜过滤,测定 FFC 浓度.

1.4.3 降解中间产物的监测 在上述实验进行到 0.5,1,2,5,7,8,10h 时取 5mL 样品于 10mL 离心管中,立即加入 1 滴甲醇.将离心管内混合液摇匀并静置 5min,用 0.45μm 滤膜过滤.利用 LC-MS 检测样品的质谱数据.

1.4.4 矿物重复利用性能测试 在上述实验进行到 2,10h 时取 5mL 样品于 10mL 离心管中.取样后立即加入 1 滴 30% H₂O₂,1 滴甲醇,摇匀并静置 5min,再加入少量 MnO₂,待无气泡生成时经 0.45μm 滤膜过滤,测定 FFC 浓度.将进行 10h 反应的混合液用中速定性滤纸抽滤并收集沉淀,室温下晾干后加入新的三角瓶中进行下一轮降解,其它条件保持不变.以上过程重复 10 次.

1.5 测定和分析方法

pH 值采用 pH 计(PH-100B,立辰)测定,方法为电位法(GB/T 9724-2007).Fe²⁺ 和 TFe 浓度采用紫外可见分光光度计(HITACHI U1900,日立)测定,方法为 1,10-菲罗啉分光光度比色法(GB/T 9739-2006)^[23].SO₄²⁻ 浓度采用紫外可见分光光度计(HITACHI U1900,日立)测定,方法为硫酸钡比浊法(GB/T 5750.5-2023)^[24].FFC 浓度采用紫外可见分光光度计(HITACHI U1900,日立)测定^[25].采用紫外可见分光光度计(HITACHI U1900,日立)测定 H₂O₂ 浓度,方法为钛盐光度法^[26].采用 LC-MS(Thermo Fisher LTQ Orbitrap)测定产物的质谱数据.使用冷场扫描电子显微镜(Su8010,日立)对矿物进行 SEM 分析.使用 X 射线衍射仪(Smrtlab SE,Rigaku)对矿物进行 XRD 分析.使用傅里叶变换红外光谱仪(INVENIO S,BRUKER)对矿物进行 FTIR 分析.使用比表面积及孔径分析仪(JW-BK100C,精微高博)对矿物进行 BET 分析.以 Origin 8.0 软件作图,采用 SPSS 软件统计分析,方差分析后通过 SNK 方法进行多重比较.

2 结果与讨论

2.1 生物成因次生铁矿物表征

如图 1(a-b)所示,生物合成施氏矿物颗粒呈“海胆”状,其表面覆盖着长针状结构,与 Regensburg 等^[27]描述的酸性矿山湖泊形成施氏矿物“刺猬”状形貌类似,颗粒直径约为 2.5 μm .生物合成黄钾铁矾颗粒呈圆球状,颗粒直径约为 5 μm .与施氏矿物相比,其表面光滑,轮廓清晰,颗粒之间相互团聚的现象也更为明显,形成类似于 Liu 等^[28]所描述的“菜花状”.根据图 1(c)-(d)XRD 图

谱可以观察到生物成因施氏矿物的特征衍射峰与施氏矿物标准卡片(PDF:47-1775)完全匹配($2\theta=18.239^\circ$ 、 26.267° 、 35.164° 、 39.491° 、 46.543° 、 55.294° 、 61.334° 、 63.685°).然而,谱线的宽度较大,这表明其结晶度相对较低^[29].生物成因黄钾铁矾的 XRD 特征衍射峰也与黄钾铁矾标准卡片(PDF:22-0827)高度对应($2\theta=14.927^\circ$ 、 15.478° 、 17.408° 、 24.336° 、 28.680° 、 28.966° 、 31.237° 、 35.278° 、 39.365° 、 45.862° 、 49.931° 、 60.197° 、 61.479°).与施氏矿物不同,黄钾铁矾的谱线峰呈尖锐形状,带宽较窄,说明其晶体结构良好.

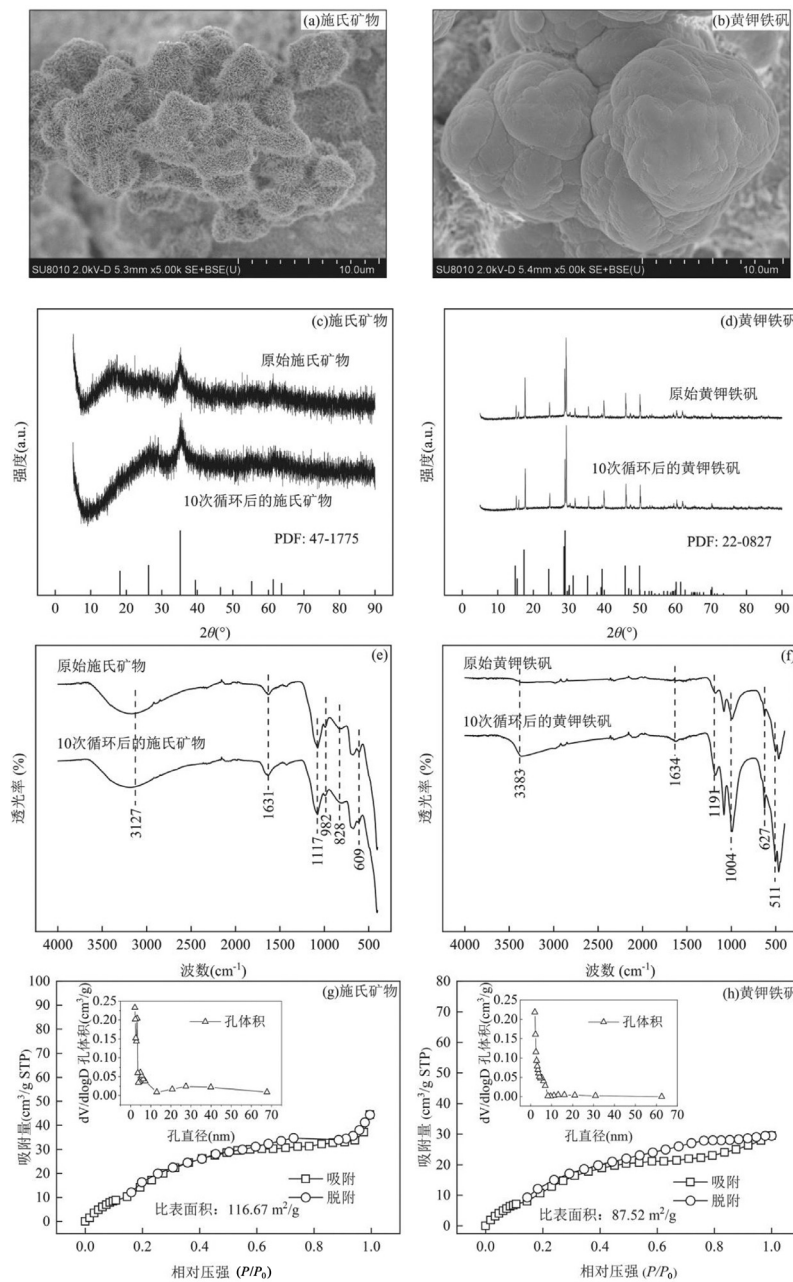


图 1 施氏矿物和黄钾铁矾 SEM、XRD、FTIR 及 N₂ 吸脱附等温线

Fig.1 SEM, XRD, FTIR and N₂ adsorption-desorption isotherms of schwertmannite and jarosite

图 1(e)中观察到的 FTIR 峰均可以归属为施氏矿物所产生的信号,这些特征基团与 Bigham 等报道的施氏矿物分子基团组成一致^[30].图 1(f)中所有 FTIR 峰均可归属于黄钾铁矾,FTIR 光谱结果与周顺桂等报道的黄钾铁矾高度吻合^[15].根据 BET 测试结果,施氏矿物的比表面积为 $116.67\text{m}^2/\text{g}$,这与 Song 等^[31]生物合成施氏矿物比表面积接近 ($112.59\text{m}^2/\text{g}$).生物成因黄钾铁矾的比表面积为 $87.52\text{m}^2/\text{g}$,远大于 Bhaskara 等^[32]所报道的 $1.62\text{m}^2/\text{g}$.如图 1(g~h)所示,施氏矿物和黄钾铁矾的表面孔隙大多为直径 $<2\text{nm}$ 的微孔.总孔体积分别为 0.098 和 $0.065\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径分别为 2.986 和 2.867nm .综合比较,施氏矿物的比表面积、总孔体积和平均孔径均大于黄钾铁矾.

2.2 反应条件对 FFC 降解的影响

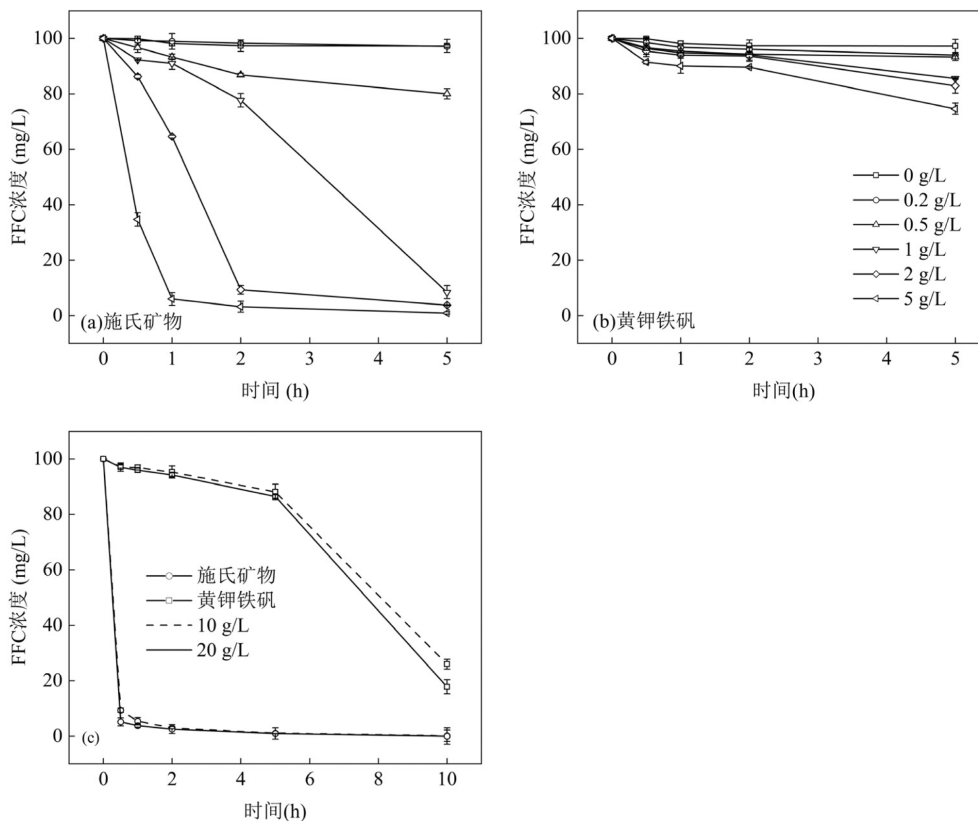


图 2 矿物投加量对施氏矿物和黄钾铁矾催化类芬顿反应降解 FFC 的影响

Fig.2 The effect of mineral dosage on the degradation of FFC by Fenton-like reaction catalyzed by schwertmannite and jarosite
pH=3.00, $\text{H}_2\text{O}_2=500\text{mg/L}$, $T=28^\circ\text{C}$

2.2.2 H_2O_2 浓度 两种矿物体系降解 FFC 效率均随着 H_2O_2 浓度的增加而呈先加快后减慢趋势.图 3(a)揭示了 H_2O_2 浓度对施氏矿物体系 FFC 降解效

2.2.1 矿物投加量 施氏矿物和黄钾铁矾投加量的增加均可加快 FFC 的催化降解,且施氏矿物催化效率明显优于黄钾铁矾(图 2).如图 2(a)(b)所示,矿物投加量从 0g/L 提高至 5g/L 时,施氏矿物和黄钾铁矾体系 FFC 在 5h 时的降解率分别为 99.07% 和 25.36% .随着施氏矿物的增加,FFC 实现有效降解所需时间也逐步缩短,表现在 $1,2,5\text{g/L}$ 处理下降解 90% 左右 FFC 对应时间分别为 $5,2,1\text{h}$.通过设置更高矿物投加量以及延长反应时间实验发现,相比 $0\sim 5\text{h}$,黄钾铁矾体系 FFC 在 $5\sim 10\text{h}$ 区间内的催化降解速率显著加快, 10 和 20g/L 处理下 FFC 降解率从 5h 时 11.96% 和 13.53% 快速提升至 10h 时 74.02% 和 82.19% .这也反映出两种矿物作为类芬顿反应催化剂均有助于 FFC 的有效降解,但黄钾铁矾体系的催化响应速度较施氏矿物更为缓慢.

率的关键影响:随着 H_2O_2 浓度从 100mg/L 提升至 200mg/L ,FFC 降解率由 90.16% 提升至 93.27% ,表明适度增加 H_2O_2 浓度能有效促进 FFC 降解.然而,当

H₂O₂ 浓度达到 500mg/L 后, FFC 降解率反而受到抑制, 且增加到 2000mg/L 时, FFC 在 5h 才达到最大降解率. 图 3(b) 显示, 黄钾铁矾体系 FFC 降解效率亦表现为先增后减的模式. 尽管 H₂O₂ 浓度从 100~500mg/L 范围内, FFC 降解率有小幅增长(19.16%~

24.02%), 但进一步增加 H₂O₂ 浓度至 1000mg/L 乃至 2000mg/L 时, FFC 降解率下降(24.02%~20.94%). 在 H₂O₂ 浓度为 200mg/L 条件下, 黄钾铁矾体系 FFC 降解率只有施氏矿物体系的 1/4, 这表明黄钾铁矾的催化活性低于施氏矿物.

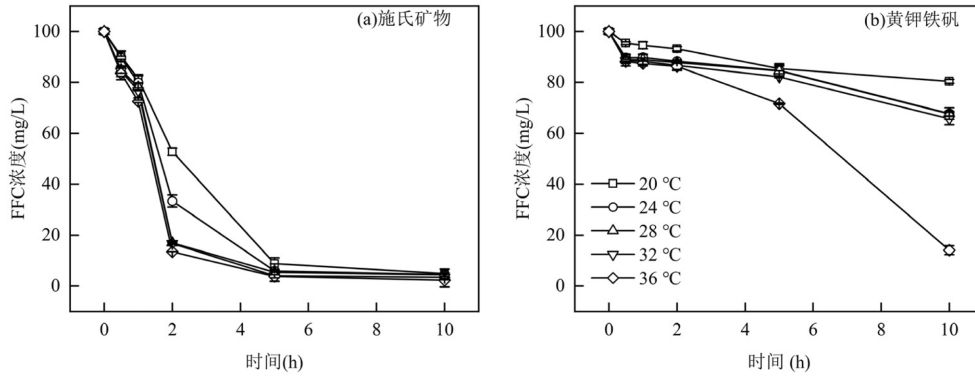


图 3 H₂O₂ 浓度对施氏矿物和黄钾铁矾催化类芬顿反应降解 FFC 的影响

Fig.3 The effect of H₂O₂ concentration on the degradation of FFC by Fenton-like reaction catalyzed by schwertmannite and jarosite
pH=3.00, 矿物=2g/L, T=28 °C

2.2.3 pH 值 图 4(a) 表明, 在施氏矿物体系中, FFC 的降解效率显著受 pH 值影响, 酸性条件尤为有利. 当 pH=2.00 时, FFC 在 2h 内即实现高达 91.52% 的降解率. 相比之下, 当 pH 值调整至 3.00 时, 虽然初始阶段的降解速率有所减缓, 表现为 0.5h 时 FFC 降解率较低(8.43%), 但随着时间的推移, FFC 降解过程逐渐加速, 最终实现与 pH=2.00 相近的高降解率(94.66%).

图 4(b) 则显示出黄钾铁矾体系中 FFC 降解速率对 pH 值变化的响应较为平缓. 在 pH 值为 2.00~6.00 的范围内, FFC 的降解速率并未出现显著波动, 均维持在相对较低的水平(11.85%、8.86%、7.26%、6.80%、6.23%). 这一结果表明, 黄钾铁矾体系对 pH 变化的敏感性较低, 其催化降解 FFC 效率受 pH 值影响弱于施氏矿物.

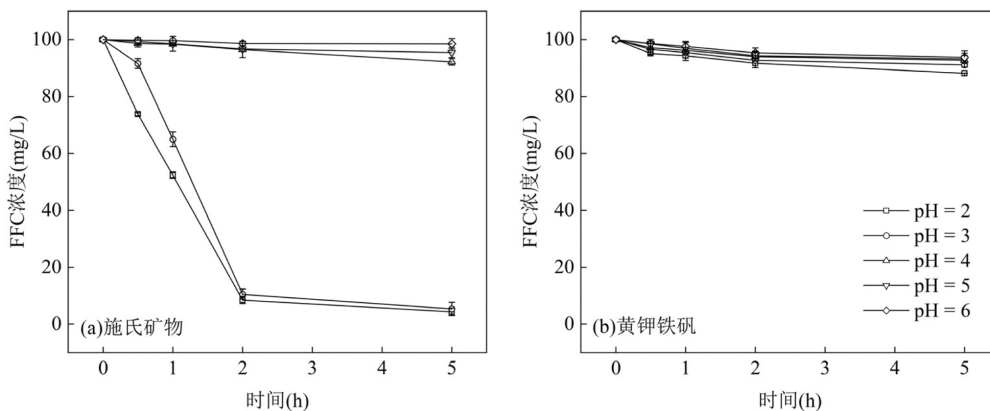


图 4 pH 值对施氏矿物和黄钾铁矾催化类芬顿反应降解 FFC 的影响

Fig.4 The effect of pH on the degradation of FFC by Fenton-like reaction catalyzed by schwertmannite and jarosite
H₂O₂=500mg/L, 矿物=2g/L, T=28 °C

2.2.4 温度 由图 5(a) 可知, 在 20~36 °C 范围内, 施氏矿物体系对 FFC 的最终降解率保持相对稳定.

特别地, 反应进行到 2h 时, 不同温度下的 FFC 降解率差异最为明显, 呈现出降解率随温度升高而增

大的趋势(从 20℃ 的 47.22% 增加至 36℃ 的 86.58%),这也表明,在实验设置温度区间内,提升反应温度能有效加速 FFC 的降解过程,而不显著改变其最终降解程度.由图 5(b)结果可知,不同于施氏矿物,温度对黄钾铁矾催化类芬顿反应降解 FFC 的最终降解率有显著影响.当温度由 20℃ 提

高到 24℃ 时,FFC 降解率由 19.57% 增加到 32.28%. 24,28,32℃ 温度下的 FFC 降解率基本相同,但从 32℃ 继续提高到 36℃ 时,FFC 在催化反应 10h 的降解率大幅度提高至 85.93%.这也反映出温度的提升对两种体系降解 FFC 均有促进作用,但黄钾铁矾受温度的影响更为明显.

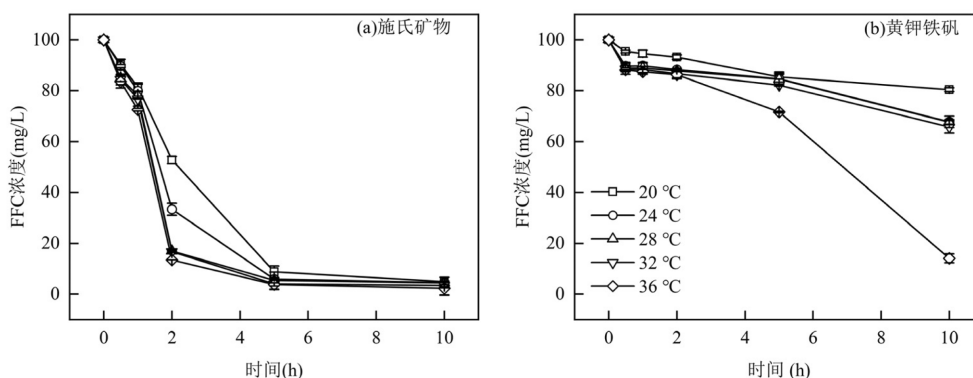


图 5 温度对施氏矿物和黄钾铁矾催化类芬顿反应降解 FFC 的影响

Fig.5 The effect of temperature on the degradation of FFC by Fenton-like reaction catalyzed by schwertmannite and jarosite

pH=3.00, H₂O₂=500mg/L, 矿物=2g/L

2.3 降解机理研究

2.3.1 降解过程 在矿物投加量为 10g/L, H₂O₂ 浓度为 200mg/L, pH 值为 3.00, 温度为 36℃ 的条件下, 施氏矿物体系的降解主要发生在 2h 内, 而黄钾铁矾体系对 FFC 的降解整体上呈先慢后快再变慢的趋势, 且最终降解率低于施氏矿物体系(图 6(a)). 根据 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 浓度变化可知, 前 2h 内两种体系都几乎没有铁离子溶出, 说明主要发生的是位于矿物表面的异相芬顿反应. 但在 2~10h 内施氏矿物体系中铁含量不断增加, 而黄钾铁矾体系则保持稳定(图 6(b)(c)). 樊艳等^[33] 的研究也发现了类似情况. 可见, 反应过程中黄钾铁矾的稳定性要优于施氏矿物. XRD 表征结果显示, 黄钾铁矾显示出良好的晶体结构, 而施氏矿物则表现为结晶度较差或无定型的结构, 这使得黄钾铁矾体系中铁的溶出率低于施氏矿物^[34]. 根据图 6(d) 中 SO₄²⁻ 浓度变化可知, 两种体系 SO₄²⁻ 浓度都保持稳定, 可能主要归因于反应初期加入的用于调节 pH 值的 H₂SO₄. 图 6(e) 显示, 反应体系 pH 值在 0.5h 内迅速下降后维持在 2.50~2.70, 这可能与中间产物的酸性转化有关^[35]. 如图 6(f) 所示, 整个催化反应过程中, 黄钾铁矾体系中 H₂O₂ 浓度的降低趋势明显慢于施氏矿

物, 且 10h 时的利用率(90.37%)比施氏矿物低 2.36%. 可见, 施氏矿物催化降解 FFC 的能力上优于黄钾铁矾, 然而在反应过程中, 黄钾铁矾显示出了更高的稳定性.

2.3.2 活性物种 甲醇是一种有效的·OH 淬灭剂, 其捕获·OH 的速率较快($k_1(T)=1.0 \times 10^{10} e^{-685/T} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$), 并且与·OH 结合形成的产物相对稳定^[36]. 在反应开始前向类芬顿体系中加入不同浓度的甲醇溶液, 如果 FFC 降解率出现了不同程度的被抑制现象, 则可以验证·OH 为氧化 FFC 主要的活性物种. 在矿物投加量为 10g/L, H₂O₂ 浓度为 200mg/L, pH 值为 3.00, 温度为 36℃ 的条件下, 添加甲醇溶液对施氏矿物和黄钾铁矾催化降解 FFC 的影响情况如图 7 所示. 不同浓度的甲醇对施氏矿物和黄钾铁矾催化降解 FFC 都有一定程度的抑制作用, 且抑制程度随着甲醇浓度的升高而增大. 不添加甲醇时, 施氏矿物和黄钾铁矾体系的 FFC 降解率分别为 98.39% 和 93.41%; 添加 100mg/L 甲醇后, 施氏矿物体系只是 FFC 降解速率有所减慢, 而黄钾铁矾体系 FFC 的降解率直接下降到 42.74%. 此外, 200, 500, 1000, 2000mg/L 甲醇使得施氏矿物和黄钾铁矾体系 FFC 降解率依次降低为 92.02%、72.63%、28.43%、7.77% 和 8.37%.

3.11%、1.36%、0.77%。在 2000mg/L 甲醇的作用下, FFC 降解几乎被完全抑制。此结果证明了施氏矿物和黄钾铁矾催化类芬顿反应降解 FFC 过程中,起主要作用的是·OH。Qiao 等研究施氏矿物催化降解双酚 A 的反应机理时,也将双酚 A 的有效降解归因

于·OH 和单线态氧^[37]。武琪等也通过甲醇淬灭实验验证了黄钾铁矾催化降解吡啶的反应过程中起主要作用的为·OH^[38]。图 7 显示甲醇对黄钾铁矾体系的抑制效应更显著,说明其·OH 的产生速率要慢于施氏矿物体系。

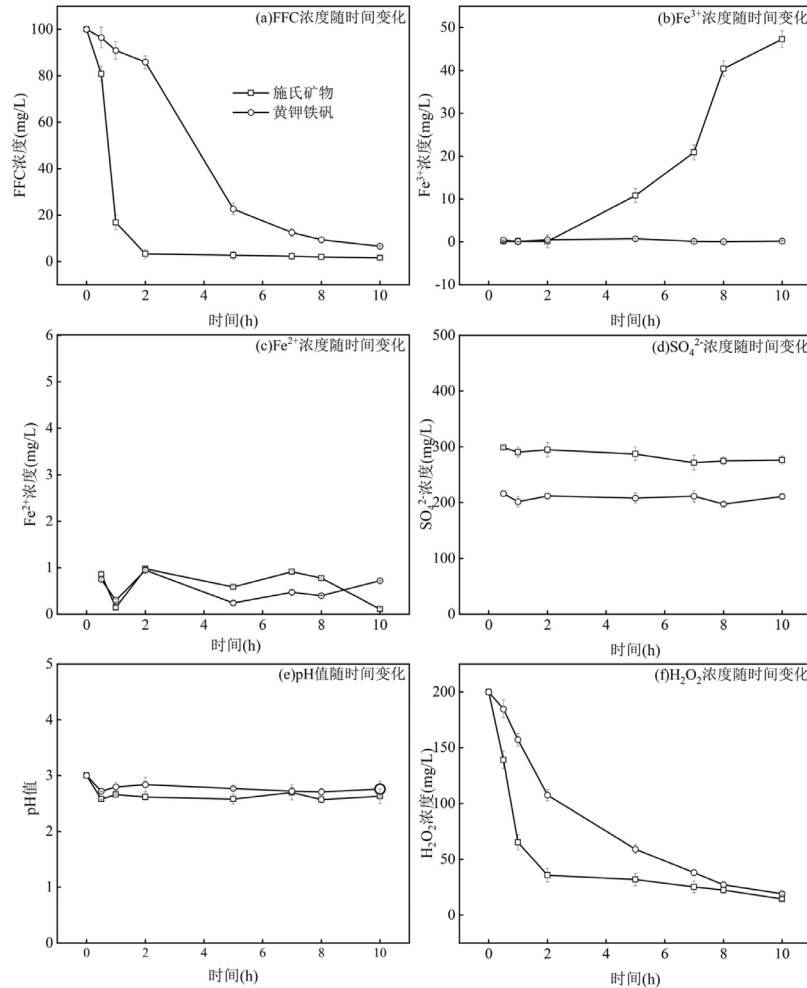


图 6 FFC 降解过程中两种矿物体系不同指标随时间变化曲线

Fig.6 Changes in different indicators of two mineral systems over time during FFC degradation process

pH=3.00,H₂O₂=200mg/L,矿物=10g/L,T=36℃

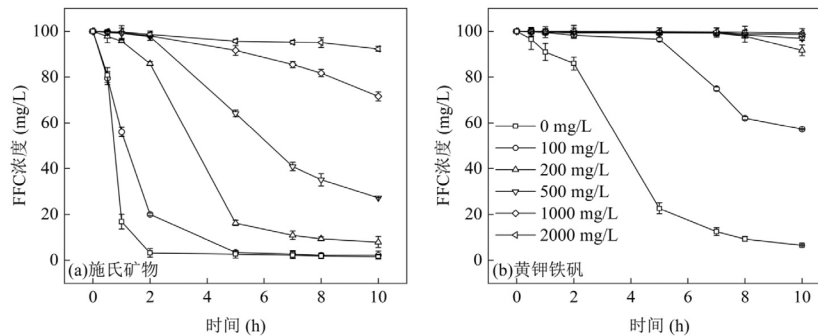


图 7 不同甲醇浓度下两种矿物体系中 FFC 浓度随时间变化曲线

Fig.7 Changes in FFC concentration over time in two mineral systems under different methanol concentrations

pH=3.00,H₂O₂=200mg/L,矿物=10g/L,T=36℃

2.3.3 降解途径 如图 8 所示,生物成因施氏矿物和黄钾铁矾类芬顿体系下 FFC 降解的中间产物质谱峰位置大致相同,但相对强度有所差异.总共检测到 6 种中间产物,质荷比分别为:195、163、155、149、114 和 102 m/z ,分别命名为 I、II、III、IV、V 和 VI.

由于 LC-MS 测试时使用的是负离子模式,FFC 的相对分子质量为 358, m/z 357.可以看出,FFC 在生物成因次生铁矿物类芬顿催化体系的作用下可能通过与 $\cdot\text{OH}$ 发生取代、加成或消去等反应生成分子量相对较小的羧酸、醛类和芳香烃类物质.根据中间产物推测 FFC 可能的降解途径如图 9 所示.FFC

的降解分为两条路线,在第一条路线中,FFC 首先脱去苯环上的 $-\text{CH}_3\text{SO}_2$,以及 H 取代 $-\text{CHCl}_2$ 与原先的羰基构成醛基; $\cdot\text{OH}$ 直接攻击两处 C-C 键使其断裂,生成 1-苯-2-甲酰胺-3-氟-1-丙醇(产物 I).然后,产物 I 上的 F 以及与其在同一个碳原子上的 H 同时被 $\cdot\text{OH}$ 取代,形成两个 $-\text{OH}$,且其中一个 $-\text{OH}$ 继续被 $\cdot\text{OH}$ 氧化为羰基,构成一个羧基;另外,产物 I 主碳链上的 $-\text{OH}$ 也被 $\cdot\text{OH}$ 氧化为羰基,甲酰胺基团与主碳链相连的 C-N 键被 $\cdot\text{OH}$ 攻击断裂,生成 1-苯-4-羧基-1-丙酮(产物 II).最后,酮基被 $\cdot\text{OH}$ 氧化去除,生成苯丙酸(产物 IV),并继续被氧化为其他小分子有机物.

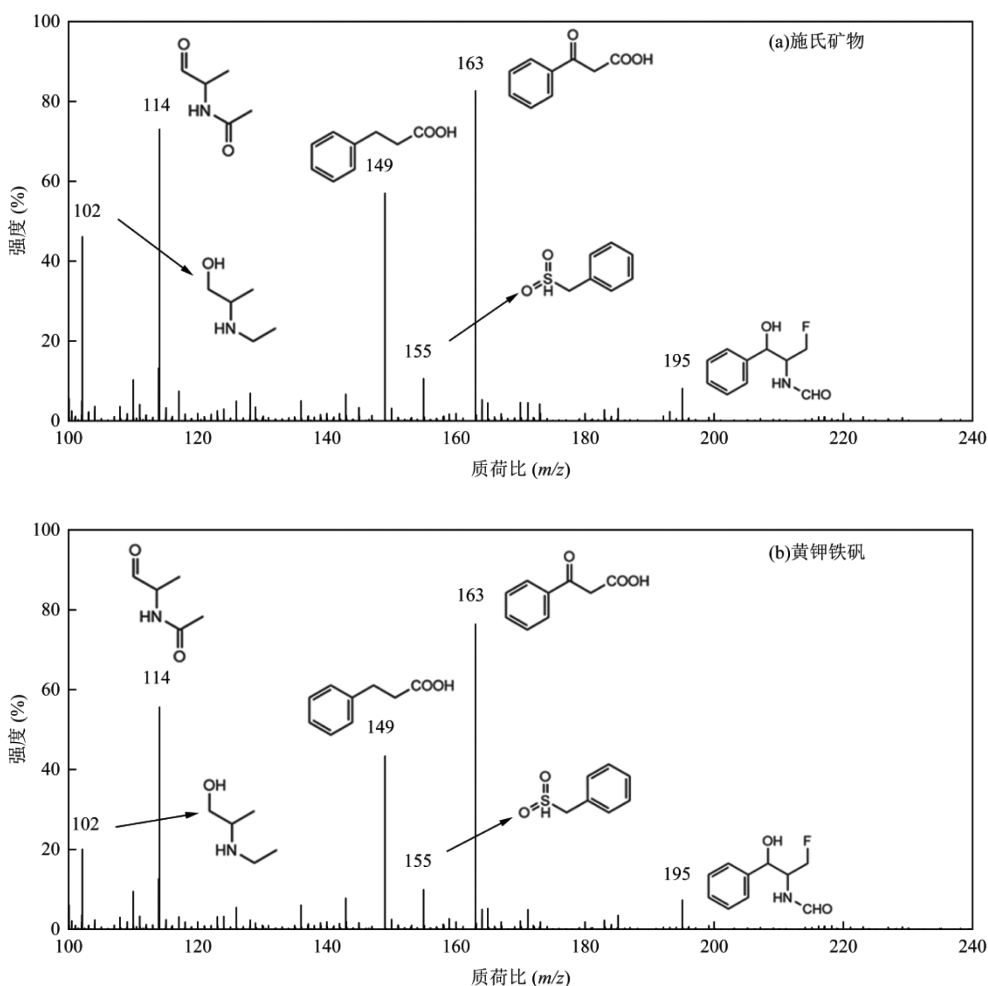


图 8 施氏矿物和黄钾铁矾类芬顿体系中 FFC 降解产物一级质谱

Fig.8 The first-order mass spectra of FFC degradation products in (a) schwertmannite and (b) jarosite Fenton-like system
pH=3.00, $\text{H}_2\text{O}_2=200\text{mg/L}$, 矿物=10g/L, $T=36^\circ\text{C}$

在第二条路线中,FFC 中的苯环和接有一个 $-\text{OH}$ 的 C 原子之间的 C-C 键首先受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击断裂,生成甲基苯基砒(产物 III)以及 2-二氯乙酰胺

氟丙醇(推测产物).随后,推测产物被降解为两种物质,一种为 2-甲酰胺丙醛(产物 V),由推测产物的 $-\text{OH}$ 被 $\cdot\text{OH}$ 氧化为羰基以及两个 Cl 被水解消去得

到;一种为 2-丙胺丙醇(产物VI),由推测产物的 F 被水解消去,以及酰胺基团被氧化为胺基团得到.最后,产物 V 和产物 VI 继续被氧化为 NO^3 和其他小分子有机物.

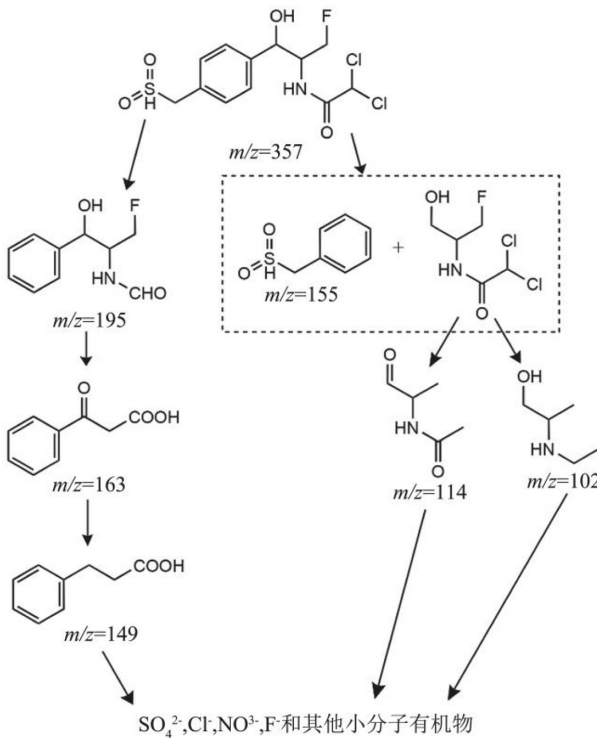


图 9 FFC 可能的降解途径
Fig.9 Possible degradation pathways of FFC

2.3.4 矿物重复利用性能 如图 10 所示,在 10 次催化类芬顿循环反应中,两种矿物体系下 FFC 降解率都在小范围内波动.施氏矿物体系 2h 内 FFC 降解率均在 90%以上,而黄钾铁矾体系 FFC 降解率不到 20%,施氏矿物和黄钾铁矾体系 10h 时 FFC 平均降解率分别为 96.93%和 86.87%.可见,在作为催化剂循环使用时,施氏矿物和黄钾铁矾都具有很好的重复利用性能,且施氏矿物对 FFC 的处理效率明显高于黄钾铁矾.

经过 10 次催化类芬顿循环反应后,两种矿物的 XRD 和 FTIR 表征如图 1(c~f)所示.循环前后两种矿物 XRD 特征衍射峰都没有发生明显改变,说明多次催化类芬顿反应降解 FFC 不会改变施氏矿物和黄钾铁矾的成分和晶型.此外,两种矿物 FTIR 吸收峰位置也没有明显变化,说明多次催化类芬顿反应降解 FFC 不会改变施氏矿物和黄钾铁矾的化学键和官能团.但是,黄钾铁矾吸收峰强度有所增加,说明更多的

官能团处于激发态.两种检测结果共同验证了施氏矿物和黄钾铁矾在催化类芬顿反应降解 FFC 中的稳定性,具有较高的实际应用潜力.

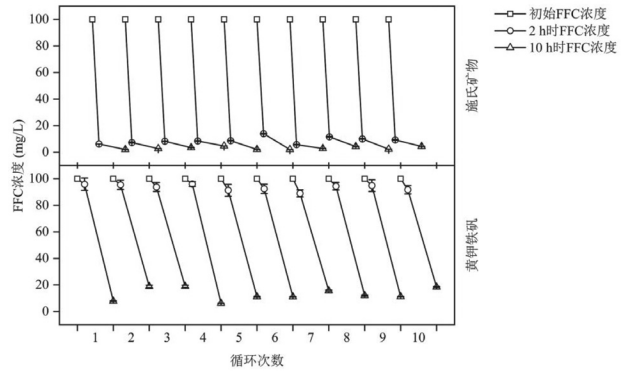


图 10 两种矿物类芬顿体系 FFC 浓度随时间变化曲线
Fig.10 Changes in FFC concentration over time in two mineral Fenton-like systems
pH=3.00, $\text{H}_2\text{O}_2=200\text{mg/L}$, 矿物=10g/L, $T=36^\circ\text{C}$

3 结论

3.1 SEM、XRD 和 FTIR 结果表明,生物成因施氏矿物和黄钾铁矾均为纯矿物相,但施氏矿物的结晶度较黄钾铁矾差.由 BET 结果得知,施氏矿物的比表面积、总孔体积和平均孔径均 ($116.67\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.098\text{cm}^3/\text{g}$ 和 2.986nm)大于黄钾铁矾($87.52\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.065\text{cm}^3/\text{g}$ 和 2.867nm).

3.2 生物成因施氏矿物与黄钾铁矾催化降解 FFC 的效率随矿物投加量的增加而增大,但黄钾铁矾体系的响应速度以及对 FFC 的降解速率较施氏矿物更为缓慢;FFC 降解效率随着 H_2O_2 浓度的增加呈现先增后减的趋势,黄钾铁矾体系 FFC 降解率随着 H_2O_2 浓度增加的增大幅度较施氏矿物体系弱;施氏矿物体系 FFC 降解效率受 pH 值的影响相比黄钾铁矾体系更大,在酸性条件下 FFC 降解效果更好;两种矿物体系 FFC 降解率和降解速率均随温度的升高而提高.

3.3 在矿物投加量为 10g/L , H_2O_2 浓度为 200mg/L , pH=3.00,温度为 36°C 的条件下,施氏矿物和黄钾铁矾体系下 FFC 降解中间产物大致相同,共检测到 6 种中间产物,包括含有苯环、酰胺基团或胺基团的醇类、醛类或羧酸类小分子有机物,以及甲基苯基砷.推断 FFC 有两种可能的降解途径.途径 1 可检测到

的产物有 1-苯-2-甲酰胺-3-氟-1-丙醇、1-苯-4-羧基-1-丙酮和苯丙酸;途径 2 可检测到的产物有甲基苯基砷、2-甲酰胺丙醛和 2-丙胺丙醇。

3.4 施氏矿物与黄钾铁矾在催化类芬顿反应降解 FFC 应用中具有良好的重复利用性能,在第 10 次循环利用中,FFC 在 10h 降解率分别为 95.64%和 81.63%。通过对循环前后两种矿物 XRD 和 FTIR 表征可知,矿物的晶型和官能团没有改变,即矿物具有良好的稳定性。

参考文献:

- [1] 王冰,孙成,胡冠九.环境中抗生素残留潜在风险及其研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007,137(3):108-111,121.
Wang B, Sun C, Hun G J. Residue antibiotics in environment: potential risks and relevant studies [J]. Environmental Science & Technology, 2007,137(3):108-111,121.
- [2] 丁惠君.鄱阳湖水环境抗生素污染特征及典型抗生素的吸附和降解研究[D]. 武汉:武汉大学, 2018.
Ding H J. Study on characteristic of antibiotics in Poyang Lake and the adsorption and degradation of typical antibiotics [D]. Wuhan: Wuhan University, 2018.
- [3] 李秀波,石波,梁萍.新型广谱抗菌药—氟苯尼考[J]. 中国兽药杂志, 1999,26(3):50-52.
Li X B, Shi B, Liang P. Florfenicol, a new broad spectrum antibiotic [J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 1999,26(3): 50-52.
- [4] 卢江涛,宗虎民,王菊英,等.环境因子对氟苯尼考在海洋沉积物中降解的影响[J]. 中国环境科学, 2007,(6):748-751.
Hu J T, Zong H M, Wang J Y, et al. The effect of environmental factors on the degradation of florfenicol in marine sediment [J]. China Environmental Science, 2007,(6):748-751.
- [5] Xie H W, Hao H S, Xu N, et al. Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2019, 659:230-239.
- [6] 陈昱如,段艳平,张智博,等.长江经济带水环境中抗生素人体健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2023,43(7):3713-3729.
Chen Y R, Duan Y P, Zhang Z B, et al. Human health risk assessment of antibiotics in the water environment of Yangtze River Economic Belt [J]. China Environmental Science, 2023,43(7):3713-3729.
- [7] 邓玉,倪福全.水环境中抗生素残留及其危害[J]. 南水北调与水利科技, 2011,9(3):96-100.
Deng Y, Ni F Q. Research on antibiotics residues and hazardous in aquatic environment: A review [J]. South-to-North Water Transfers and Water, 2011,9(3):96-100.
- [8] Zong H M, Wang J Y, Hu Y Y, et al. Influences of florfenicol used in aquaculture on bacteria in coastal marine sediments [J]. Advanced Materials Research, 2012,518-523(95):395-399.
- [9] Lu J W, Zhang J F, Xu L, et al. Spread of the florfenicol resistance floR gene among clinical Klebsiella pneumoniae isolates in China [J]. Antimicrobial Resistance and Infection Control, 2018,7:127.
- [10] Guo X P, Qian Z, Pan Q Q, et al. Effects of florfenicol on intestinal histology, apoptosis and gut microbiota of Chinese Mitten Crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023,24(5):4412.
- [11] 陈梓慧,李婧,赵佳怡,等.BDD-Fe-NADE 电芬顿系统降解磺胺类抗生素的作用机理[J]. 环境化学, 2024,43(2):662-674.
Chen Z H, Li Q, Zhao J Y, et al. Degradation mechanism of sulfa antibiotics by H₂O₂ and PS in BDD-Fe-NADE system [J]. Environmental Chemistry, 2024,43(2):662-674.
- [12] 周舟,汤磊,赵旭强,等.阴离子对 Mo₂C/过氧单硫酸盐降解抗生素的影响[J]. 中国环境科学, 2024,44(3):1648-1656.
Zhou Z, Tang L, Zhao X Q, et al. Effect of anions on the degradation of antibiotics by Mo₂C/peroxonosulfate [J]. China Environmental Science, 2024,43(2):662-674.
- [13] Chen T, Zhu Z L, Zhang H, et al. Enhanced removal of veterinary antibiotic florfenicol by a Cu-based Fenton-like catalyst with wide pH adaptability and high efficiency [J]. ACS Omega, 2019,4(1):1982-1994.
- [14] Bigham J M, Carlson L, Murad E. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities [J]. Mineralogical Magazine, 1994,58(4):641-648.
- [15] 周顺柱,周立祥,黄焕忠.黄钾铁矾的生物合成与鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 2004,24(9):1140-1143.
Zhou S G, Zhou L X, Huang H Z. Biosynthesis and characterization of jarosite [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004,24(9):1140-1143.
- [16] Wang W M, Song J, Han X. Schwertmannite as a new Fenton-like catalyst in the oxidation of phenol by H₂O₂ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,262:412-419.
- [17] Li X, Zhang Y K, Xie Y, et al. Ultrasonic-enhanced Fenton-like degradation of bisphenol A using a bio-synthesized schwertmannite catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018,344:689-697.
- [18] 汪快兵,方迪,徐峙晖,等.生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究[J]. 环境科学, 2015,36(3):995-999.
Wang K B, Fang D, Xu Z H, et al. Biosynthetic schwertmannite as catalyst in fenton-like reactions for degradation of methyl orange [J]. Environmental Science, 2015,36(3):995-999.
- [19] 夏冬冬.黄钾铁矾催化氧化焦化废水中难降解有机物的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2018.
Xia D D. Study on catalytic degradation of refractory organic compounds in coking wastewater by jarosite [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [20] Wang Z H, Xiao D X, Liu R L, et al. Fenton-like degradation of reactive dyes catalyzed by biogenic jarosite [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2014,17(1):1203-1207.
- [21] Harahucl, Lizama H M, Suzuki I. Selective inhibition of the oxidation of ferrous iron or sulfur in thiobacillus ferrooxidans [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2000,66(3):1031-1037.
- [22] 李浙英,梁剑茹,柏双友,等.生物成因与化学成因施氏矿物的合成、表征及其对 As(III)的吸附[J]. 环境科学学报, 2011,31(3):460-467.
Li Z Y, Liang J R, Bai S Y, et al. Characterization and As(III)

- adsorption properties of schwertmannite synthesized by chemical or biological procedures [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011,31(3): 460-467.
- [23] GB/T 9739-2006 化学试剂 铁测定通用方法 [S].
GB/T 9739-2006 Chemical reagent-General method for the determination of iron [S].
- [24] GB/T 5750.5-2023 生活饮用水标准检验方法 第五部分:无机非金属指标 [S].
GB/T 5750.5-2023 Standard examination methods for drinking water—Part 5:Inorganic nonmetallic indices [S].
- [25] Martins A, Guimaraes L, Guilhermino L. Chronic toxicity of the veterinary antibiotic florfenicol to *Daphnia magna* assessed at two temperatures [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2013, 36(3):1022-1032.
- [26] 姜成春,庞素艳,马 军,等.钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢 [J]. *中国给水排水*, 2006,(4):88-91.
Jiang C C, Pang S Y, Ma J, et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in fenton reaction with titanium oxalate [J]. *China Water & Wastewater*, 2006,(4):88-91.
- [27] Regenspurg S, Brand A, Peiffer S. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004,68(6):1185-1197.
- [28] Liu F W, Shi J, Duan J B, et al. Significance of jarosite dissolution from the biooxidized pyrite surface on further biooxidation of pyrite [J]. *Hydrometallurgy*, 2018,176:33-41.
- [29] Schwertmann U, Bigham J M, Murad E. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment [J]. *European Journal Mineralogy*, 1995,7:522-547.
- [30] Bigham J M, Schwertmann U, Carson L, et al. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990,54(10):2473-2758.
- [31] Song Y W, Guo Z H, Wang R, et al. A novel approach for treating acid mine drainage by forming schwertmannite driven by a combination of biooxidation and electroreduction before lime neutralization [J]. *Water Research*, 2022,221(11874):1-11.
- [32] Bhaskara S, Basavaraju Manua, Sreenivasa M Y. Bacteriological synthesis of iron hydroxysulfate using an isolated *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain and its application in ametryn degradation by Fenton's oxidation process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,232:236-242.
- [33] 樊 艳.硫酸根自由基的高级氧化降解典型含氮杂环有机污染物的研究 [D]. 南京:南京农业大学, 2019.
Fan Y. Degradation of nitrogen-containing heterocyclic compounds by sulfate radical based advanced oxidation [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019.
- [34] 张柏林.含 As(V)施氏矿物和含 Cr(VI)黄钾铁矾陈化过程中环境介质离子对其稳定性影响 [D]. 扬州:扬州大学, 2023.
Zhang B L. Effects of environmental medium ions on the stability of As(V)-schwertmannite and Cr(VI)-jarosite during aging [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023.
- [35] 李文娟,陈井影,王志畅.离子色谱法测定地表水中六种无机阴离子 [J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2010,33(3):286-289.
Li W J, Chen J Y, Wang J C. Determination of common inorganic anions by ion chromatography in surfacewaters [J]. *Journal of East China University of Technology (Natural Science)*, 2010,33(3):286-289.
- [36] Jacob J D. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone [J]. *Atmospheric Environment*, 2000,34(12):2131-2159.
- [37] Qiao X, Xu Y, Liu X, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide/schwertmannite nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalysts with enhanced efficiency for the degradation of bisphenol A [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024,143(9):1-11.
- [38] 武 琪,卢永昌,夏冬冬,等.非均相催化剂黄钾铁矾处理含喹啉污水的研究 [J]. *工业安全与环保*, 2019,45(6):80-85.
Wu Q, Lu Y C, Xia D D, et al. Study on treatment of indole wastewater with heterogeneous catalyst jarosite [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2019,45(6):80-85.

作者简介: 宋永伟(1984-),男,安徽绩溪人,教授,博士,主要从事固体废物处理处置及资源化、酸性矿山废水处理研究.发表论文 40 余篇.
songyongwei@zuel.edu.cn.