

引用格式:

肖苗, 石国荣, 戴镇璇, 曾双晴, 刘也峰, 余心结. 酵母菌载纳米铁去除水中 2, 4, 6-三氯酚的性能[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2022, 48(3): 319–325.

XIAO M, SHI G R, DAI Z X, ZENG S Q, LIU Y F, YU X J. Removal efficiency of 2, 4, 6-trichlorophenol in water by yeast supported iron nanoparticles[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2022, 48(3): 319–325.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



## 酵母菌载纳米铁去除水中 2, 4, 6-三氯酚的性能

肖苗<sup>1,2</sup>, 石国荣<sup>1,2\*</sup>, 戴镇璇<sup>2</sup>, 曾双晴<sup>1</sup>, 刘也峰<sup>2</sup>, 余心结<sup>2</sup>

(1.湖南农业大学资源环境学院, 湖南长沙 410128; 2.湖南农业大学化学与材料科学学院, 湖南长沙 410128)

**摘要:** 以酵母菌为载体, 废弃烟叶提取物为还原剂, 制备酵母菌载纳米铁(TB-Fe/SC NPs), 并探究其去除水中 2, 4, 6-三氯酚(2, 4, 6-TCP)的性能。结果表明: 负载在酵母菌上的纳米铁为粒径(77.6±16.1) nm 的球形颗粒; TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 主要包括吸附和氧化降解 2 种途径, 符合拟二级反应动力学模型; 溶解氧和羟自由基在 TB-Fe/SC NPs 氧化降解 2, 4, 6-TCP 中起重要作用; TB-Fe/SC NPs 对 2, 4, 6-TCP 的去除率随温度的升高而增大, 随 2, 4, 6-TCP 初始浓度的增大而减少, 而反应体系的 pH 值对 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的影响较小; TB-Fe/SC NPs 用量为 1.0~3.0 g/L 时, 2, 4, 6-TCP 的去除率随 TB-Fe/SC NPs 用量的增大而增大; Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>能促进 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的反应, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和腐殖酸则对反应有抑制作用, 而 K<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 Cl<sup>-</sup>对 2, 4, 6-TCP 的去除影响不明显; TB-Fe/SC NPs 能在室温下稳定储存 6 个月以上, 重复使用 6 次后, 2, 4, 6-TCP 的去除率由 80.54% 下降到 28.75%; 在 25 °C 和 pH=5.0 的条件下, 3 g/L TB-Fe/SC NPs 对 20 mg/L 2, 4, 6-TCP 的去除率和去除量分别为(80.54±0.39)%、(5.23±0.03) mg/g。

**关键词:** 纳米零价铁; 酵母菌; 烟叶提取物; 2, 4, 6-三氯酚; 去除率; 去除量

中图分类号: X703.5; TB383.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2022)03-0319-07

## Removal efficiency of 2, 4, 6-trichlorophenol in water by yeast supported iron nanoparticles

XIAO Miao<sup>1,2</sup>, SHI Guorong<sup>1,2\*</sup>, DAI Zhenxuan<sup>2</sup>, ZENG Shuangqing<sup>1</sup>, LIU Yefeng<sup>2</sup>, YU Xinjie<sup>2</sup>

(1.College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2.School of Chemistry and Materials Science, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

**Abstract:** Yeast supported iron nanoparticles(TB-Fe/SC NPs) was prepared by using yeast as carrier and waste tobacco leaf extract as reducing agent. The removal of 2, 4, 6-trichlorophenol(2, 4, 6-TCP) by the as-prepared TB-Fe/SC NPs in aqueous solutions was investigated. The results indicated that the iron nanoparticles loaded on the yeast was spherical with a particle size of (77.6±16.1) nm. The removal of 2, 4, 6-TCP by TB-Fe/SC NPs mainly consisted of two pathways of adsorption and oxidative degradation, and the 2, 4, 6-TCP removal well follows the pseudo-second order kinetics. Dissolved oxygen and hydroxyl radicals played important roles in the oxidative degradation of 2, 4, 6-TCP. The removal efficiency of 2, 4, 6-TCP increased with the increase of temperature, and decreased with the increase of the initial concentration of 2, 4, 6-TCP, while the solution pH influences the 2, 4, 6-TCP removal slightly. The removal efficiency of 2, 4, 6-TCP increased with the increase of TB-Fe/SC NPs at the dosage of 1.0 g/L to 3.0 g/L. Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> exhibits an obvious promoting effects on the removal of 2, 4, 6-TCP by TB-Fe/SC NPs, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and humic

收稿日期: 2021-02-24

修回日期: 2022-01-30

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2018JJ2160); 湖南省教育厅重点项目(17A091)

作者简介: 肖苗(1994—), 女, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 主要从事环境生态学研究, 844609695@qq.com; \*通信作者, 石国荣, 教授, 主要从事生物基功能材料制备与应用研究, grshi@163.com

acid inhibits the removal of 2, 4, 6-TCP significantly, while  $K^+$ ,  $NO_3^-$  and  $Cl^-$  have no obvious influence on the removal of 2, 4, 6-TCP. This TB-Fe/SC NPs could be stored stably at room temperature for more than 6 months. The removal efficiency of 2, 4, 6-TCP decreased from 80.54% to 28.75% after six repeated applications. The removal efficiency and removal amount of 20 mg/L 2, 4, 6-TCP by 3 g/L TB-Fe/SC NPs were  $(80.54 \pm 0.39)\%$ ,  $(5.23 \pm 0.03)$  mg/g, respectively, at 25 °C and pH=5.0.

**Keywords:** iron nanoparticles; yeast; tobacco leaf extract; 2, 4, 6-trichlorophenol; removal efficiency; removal amount

2, 4, 6-三氯酚(2, 4, 6-TCP)广泛用作木材防腐剂、纸浆漂白剂以及染料和农药合成的中间体, 在农药降解和自来水加氯消毒过程中也会产生2, 4, 6-TCP。2, 4, 6-TCP结构稳定, 生物降解性差, 水体、底泥、土壤及生物体中常有检出<sup>[1]</sup>。其高毒性和难降解性使其先后被美国环保署、欧盟各国和中国列为优先控制的污染物<sup>[2-3]</sup>。物理吸附法<sup>[4]</sup>、化学氧化法<sup>[5]</sup>、化学还原法<sup>[6]</sup>和生物法<sup>[7]</sup>是处理环境中氯酚类化合物的主要方法。这些方法各有优点和缺陷, 开发绿色环保、反应高效、价格低廉的新方法对环境中2, 4, 6-TCP的去除具有十分重要的意义<sup>[8]</sup>。

纳米铁(Fe NPs)具有核-壳结构, 在Fe<sup>0</sup>核的外面包覆有一层氧化铁。Fe NPs能直接把污染物还原为低毒或无毒的物质, 也能通过与水中的溶解氧反应生成活性氧, 间接实现污染物的氧化降解<sup>[9]</sup>, 是颇具应用潜力的环境修复材料<sup>[10]</sup>。但Fe NPs易团聚、氧化的特点导致其处理污染物的效率不高。将Fe NPs负载在活性炭、沸石和膨润土等具有高吸附活性的多孔性物质上, 则能有效抑制Fe NPs的团聚, 提高污染物的去除效率<sup>[11]</sup>。此外, 以茶叶<sup>[12]</sup>、桉树叶<sup>[13]</sup>等提取物代替传统的硼氢化钠合成Fe NPs, 不仅能避免有毒试剂产生的环境问题, 提取物中的有效成分还可作为分散剂和稳定剂提高Fe NPs的修复效率, 降低成本。本研究中, 以废弃烟叶提取物为还原剂, 将吸附在酵母菌上的亚铁离子原位还原, 制备酵母菌载纳米铁(TB-Fe/SC NPs), 探究TB-Fe/SC NPs对2, 4, 6-TCP的去除性能, 旨在为废弃烟叶的资源化利用和污染环境修复提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料和试剂及仪器

2, 4, 6-三氯酚(>98%, 国药集团化学试剂有限公司); 2, 4-二氯酚、苯酚(>99.5%, 上海阿拉丁生

化科技股份有限公司); 2, 6-二氯酚、2-氯酚、4-氯酚(>99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 酵母菌(湖南农业大学食品科学与技术学院微生物实验室培养); 废弃烟叶(50 °C干燥, 粉碎后过孔径75 μm的筛); 甲醇(色谱纯); 乙腈(色谱纯); FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH、无水乙醇和冰乙酸(均为AR级, 国药集团化学试剂有限公司); 试验用水为新制二次蒸馏水。

高效液相色谱仪(Agilent 1100)、pH计(pHS-3B)、离心机(H/T18MM)、超声波清洗器(SB25-12DT)、翻转式振荡器(DNA-1A)、X-射线粉末衍射仪(XRD-6000)、扫描电子显微镜(MIRA4 LMH)。

### 1.2 酵母菌载纳米铁的制备

参照文献[14]的方法, 制备酵母菌载纳米铁。在1.0 g酵母菌中加入20 mg/mL FeSO<sub>4</sub>溶液15 mL, 置于30 °C水浴中搅拌30 min后离心; 在固体中加入6 g烟叶的80%乙醇提取液100 mL, 在通N<sub>2</sub>条件下搅拌反应12 h后再离心, 固体用20%乙醇洗涤3次后冷冻干燥, 即得酵母菌载纳米铁。

### 1.3 TB-Fe/SC NPs 的表征

在工作电压为20.0 kV时, 采用扫描电子显微镜(SEM)分析2, 4, 6-TCP去除反应前后TB-Fe/SC NPs的形貌特征; 在扫描角度为10°~80°的范围内, 采用X射线粉末衍射仪(XRD)分析TB-Fe/SC NPs的物质形态。

### 1.4 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的单因素试验

在一定质量浓度的2, 4, 6-TCP溶液中加入一定量的TB-Fe/SC NPs, 以0.1 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和NaOH调节溶液的初始pH值, 置于转速为40 r/min的翻转式振荡器上进行反应, 研究不同反应条件下TB-Fe/SC NPs对2, 4, 6-TCP的去除效果。同步进行不加TB-Fe/SC NPs的对照试验。

在 25 °C, 2, 4, 6-TCP 初始质量浓度( $C_0$ )为 10 mg/L, TB-Fe/SC NPs 用量为 2.5 g/L 的条件下, 设 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0 共 6 组 pH 值处理, 探究 pH 值对 2, 4, 6-TCP 去除率的影响。

在 25 °C, pH=5.0, TB-Fe/SC NPs 用量为 4.0 g/L 的条件下, 设 10、20、30 mg/L 共 3 组  $C_0$  处理, 探究  $C_0$  对 2, 4, 6-TCP 去除率的影响。

在 pH=5.0,  $C_0$  为 20 mg/L, TB-Fe/SC NPs 用量为 4.0 g/L 的条件下, 设 30、40、50 °C 共 3 组温度处理, 探究温度对 2, 4, 6-TCP 去除率的影响, 并分别采用拟一级和拟二级动力学模型对不同温度下 2, 4, 6-TCP 的去除过程进行动力学拟合。

在 25 °C, pH=5.0,  $C_0$  为 20 mg/L 的条件下, 设 1.0、1.5、2.5、3.0、4.0 g/L 共 5 组 TB-Fe/SC NPs 用量处理, 探究 TB-Fe/SC NPs 用量对 2, 4, 6-TCP 去除率的影响。

单因素试验均设 3 次平行。定时取上清液进行 HPLC 检测, 以对照为参比, 计算反应液中剩余的 2, 4, 6-TCP 浓度及 2, 4, 6-TCP 的去除率和去除量, 并与 2, 4-二氯酚、2, 6-二氯酚、2-氯酚、4-氯酚和苯酚标样进行比对, 进行脱氯降解产物分析。

反应后的 TB-Fe/SC NPs 用碱性乙腈溶液(乙腈与 0.05 mol/L NaOH 等体积混合)超声萃取 3 次, 经乙酸中和后进行 HPLC 测定, 计算 TB-Fe/SC NPs 对 2, 4, 6-TCP 的吸附量, 去除量与吸附量的差值即为 2, 4, 6-TCP 的降解量, 同时进行脱氯产物分析。

HPLC 检测条件:  $C_{18}$  柱(4.6 mm×150 mm, 5  $\mu$ m); 流动相为甲醇和 1% 乙酸水溶液(体积比为 55 : 45); 检测波长为 235 nm; 流速为 1 mL/min; 柱温为 30 °C; 进样量为 20  $\mu$ L。

### 1.5 溶解氧和自由基对 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的影响试验

分别在通氮气和添加 0.5 mmol/L 异丙醇的条件下, 探究 25 mg TB-Fe/SC NPs 对 20 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 2, 4, 6-TCP 的去除动态, 测定在不同反应条件下的平衡去除量和平衡吸附量, 分析溶解氧和自由基在 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 反应中的作用。

### 1.6 共存离子和腐殖酸对 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的影响试验

在 pH=5.0,  $C_0$  为 20 mg/L 的 2, 4, 6-TCP 溶液中

分别添加 1 mmol/L 的  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  或  $K^+$  以及 1.0、2.5、5.0 mg/L 的腐殖酸, 加入 3.0 g/L 的 TB-Fe/SC NPs 进行反应, 探究常见阴离子和阳离子及腐殖酸对 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的影响。

### 1.7 TB-Fe/SC NPs 的重复使用性和稳定性试验

在 pH=5.0,  $C_0$  为 20 mg/L, TB-Fe/SC NPs 用量为 3.0 g/L 的条件下, 反应 24 h 后离心, 固体水洗 2 次后, 重新加入 20 mg/L 的 2, 4, 6-TCP 溶液进行反应; 再次重复上述过程, 最后 TB-Fe/SC NPs 重复使用 6 次, 测定并计算每次反应后 2, 4, 6-TCP 的去除率, 分析 TB-Fe/SC NPs 的重复使用性能。以在室温空气中储存了 180 d 的 TB-Fe/SC NPs 代替新制的 TB-Fe/SC NPs 进行反应, 探究 TB-Fe/SC NPs 的储存稳定性。

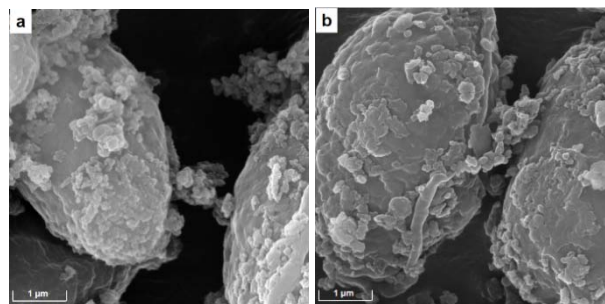
### 1.8 数据统计分析

运用 SPSS 25.0 进行方差分析, 采用 LSD 法进行多重比较; 使用 Excel 2010 进行数据整理和绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 TB-Fe/SC NPs 的表征结果

从图 1-a 可以看出, 反应前 TB-Fe/SC NPs 总体上呈现较规则的球状, 有部分因团簇而成不规则的形状, 用 Image J 计算得到, 纳米铁颗粒的粒径为  $(77.6 \pm 16.1)$  nm。从图 1-b 可以看出, 反应后 TB-Fe/SC NPs 颗粒的粒径极显著 ( $P < 0.01$ ) 增大, 变为  $(124.1 \pm 35.8)$  nm。而 XRD 分析结果显示, TB-Fe/SC NPs 在  $44.5^\circ$  附近无明显  $Fe^0$  衍射峰。



a 反应前; b 反应后。

图1 与 2, 4, 6-TCP 反应前后 TB-Fe/SC NPs 的形状  
Fig.1 SEM micrographs of TB-Fe/SC NPs particles before and after reaction with 2, 4, 6-TCP

## 2.2 pH对TB-Fe/SC NPs去除2, 4, 6-TCP的影响

pH值对TB-Fe/SC NPs去除2, 4, 6-TCP的影响不大, 2, 4, 6-TCP的去除率随溶液pH的升高而略有下降。当溶液pH为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0和7.0时, 2, 4, 6-TCP的去除率分别为(83.10±0.91)%、(82.76±0.79)%、(81.62±0.80)%、(80.91±0.80)%、(79.38±0.10)%和(79.20±0.79)%。

## 2.3 2, 4, 6-TCP初始质量浓度对TB-Fe/SC NPs去除2, 4, 6-TCP的影响

从表1可知, 2, 4, 6-TCP初始质量浓度对其去

除的影响极大。虽然当2, 4, 6-TCP初始质量浓度由20 mg/L增大至30 mg/L时, 2, 4, 6-TCP的去除率变化不明显, 但TB-Fe/SC NPs对2, 4, 6-TCP的吸附、降解和去除量均随2, 4, 6-TCP初始质量浓度的增大而极显著增大( $P<0.01$ ); 当2, 4, 6-TCP初始质量浓度由10 mg/L增大到30 mg/L时, 2, 4, 6-TCP的平衡去除量增大了1.69倍, 其中平衡吸附量增大了1.94倍, 平衡降解量则增大了1.60倍, 但TB-Fe/SC NPs对初始质量浓度不同的3个2, 4, 6-TCP溶液吸附和降解的比例基本保持不变。说明TB-Fe/SC NPs吸附和降解2, 4, 6-TCP的几率随着2, 4, 6-TCP分子与TB-Fe/SC NPs接触几率的增加而增大。

表1 TB-Fe/SC NPs对不同初始质量浓度的2, 4, 6-TCP的去除效果

2, 4, 6-TCP 初始质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	降解量/(mg·g <sup>-1</sup> )	去除量/(mg·g <sup>-1</sup> )	去除率/%
10	(0.48±0.02)A	(1.38±0.02)A	(1.86±0.01)A	(80.99±0.49)B
20	(0.99±0.03)B	(2.33±0.06)B	(3.32±0.05)B	(74.85±0.97)A
30	(1.41±0.06)C	(3.59±0.14)C	(5.00±0.09)C	(73.69±1.93)A

同列数据后不同字母示处理间的差异极显著( $P<0.01$ )。

## 2.4 反应温度对TB-Fe/SC NPs去除2, 4, 6-TCP的影响

从图2可以看出, 反应温度越高, 2, 4, 6-TCP的去除效果越好。TB-Fe/SC NPs对2, 4, 6-TCP的去除量和降解量均随着温度的升高而极显著( $P<0.01$ )增大, 而2, 4, 6-TCP的吸附量则随温度的升高而极显著( $P<0.01$ )降低。

对比表2中2个方程的 $R^2$ 可知, TB-Fe/SC NPs对不同温度下2, 4, 6-TCP的去除更符合拟二级动力学模型, 且利用拟二级动力学方程拟合的平衡去除量( $q_e$ )与实际 $q_e$ 相近。可见, 拟二级动力学模型更适合描述TB-Fe/SC NPs对2, 4, 6-TCP的去除过程。

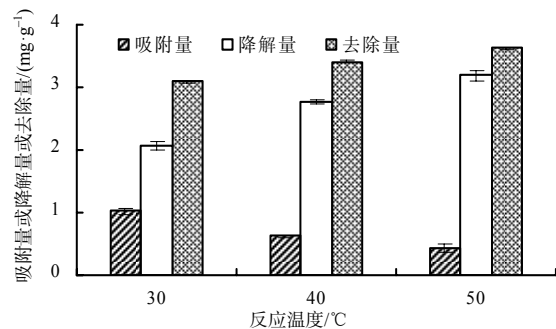


图2 不同温度下TB-Fe/SC NPs对2, 4, 6-TCP的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of 2, 4, 6-TCP by TB-Fe/SC NPs under different temperatures

表2 不同温度下TB-Fe/SC NPs对2, 4, 6-TCP的去除动力学模型参数

温度/°C	实际 $q_e$ / (mg·g <sup>-1</sup> )	拟一级动力学模型参数			拟二级动力学模型参数		
		$q_e$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$k_1$ /(min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$k_2$ /(g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	$R^2$
30	3.09	1.07	$8.70 \times 10^{-4}$	0.941	3.11	$3.20 \times 10^{-3}$	0.999
40	3.41	1.21	$4.90 \times 10^{-4}$	0.920	3.45	$1.70 \times 10^{-3}$	0.998
50	3.62	1.16	$3.90 \times 10^{-4}$	0.822	3.67	$1.80 \times 10^{-3}$	0.998

$q_e$ 为平衡时的2, 4, 6-TCP去除量;  $k_1$ 为拟一级反应速率常数;  $k_2$ 为拟二级反应速率常数。

## 2.5 TB-Fe/SC NPs 用量对去除 2, 4, 6-TCP 的影响

在相同的反应条件下, 当 TB-Fe/SC NPs 用量分别为 1.0、1.5、2.5、3.0 和 4.0 g/L 时, 2, 4, 6-TCP 的去除率分别为 (40.85±0.58)%、(49.83±0.02)%、(52.62±0.06)%、(80.54±0.39)% 和 (80.42±0.67)%。当 TB-Fe/SC NPs 用量为 1.0~3.0 g/L 时, 2, 4, 6-TCP 的去除率随 TB-Fe/SC NPs 用量的增加而极显著 ( $P<0.01$ ) 增加; 当 TB-Fe/SC NPs 用量从 3.0 g/L 增加至 4.0 g/L 时, 2, 4, 6-TCP 的去除率无显著 ( $P>0.05$ ) 变化。故后续试验选定 TB-Fe/SC NPs 的用量为 3.0 g/L。

## 2.6 溶解氧和自由基对 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的影响

从表 3 可以看出, 通  $N_2$  和添加异丙醇不影响 ( $P>0.05$ ) TB-Fe/SC NPs 对 2, 4, 6-TCP 的吸附, 但会导致 2, 4, 6-TCP 的去除率、去除量和降解量极显著 ( $P<0.01$ ) 降低。在通  $N_2$  和添加异丙醇的条件下, 2, 4, 6-TCP 去除量分别降低了 29.6% 和 14.1%, 其中, 2, 4, 6-TCP 的降解量分别降低了 35.8% 和 18.3%, 说明溶解氧和羟自由基 ( $\cdot OH$ ) 在 2, 4, 6-TCP 氧化降解中起重要作用。

表 3 通氮气或添加 0.5 mmol/L 异丙醇时 TB-Fe/SC NPs 对 2, 4, 6-TCP 的去除效果

Table 3 Removal efficiency of 2, 4, 6-TCP by TB-Fe/SC NPs under nitrogen gas or 0.5 mmol/L isopropanol

处理	吸附量/( $mg \cdot g^{-1}$ )	降解量/( $mg \cdot g^{-1}$ )	去除量/( $mg \cdot g^{-1}$ )	去除率/%
通氮气	1.44±0.00	(4.60±0.11)A	(6.04±0.10)A	(37.36±0.20)A
添加 0.5 mmol/L 异丙醇	1.51±0.07	(5.86±0.02)B	(7.37±0.09)B	(46.97±0.25)B
对照	1.41±0.04	(7.17±0.02)C	(8.58±0.07)C	(53.13±0.55)C

同列数据后不同字母示处理间的差异极显著 ( $P<0.01$ )。

## 2.7 共存离子对 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的影响

从图 3 可以看出, 1 mmol/L 的  $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  和  $SO_4^{2-}$  对 TB-Fe/SC NPs 去除等质量浓度的 2, 4, 6-TCP 呈现出极显著 ( $P<0.01$ ) 的促进作用, 2, 4, 6-TCP 的去除量分别由 (5.23±0.03) mg/g 显著增大至

(5.54±0.01)、(5.48±0.02)、(5.46±0.03) 和 (5.38±0.04) mg/g;  $HPO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  则对反应有极显著 ( $P<0.01$ ) 的抑制作用, 2, 4, 6-TCP 去除量分别下降至 (4.00±0.01) 和 (3.71±0.02) mg/g;  $K^+$ 、 $NO_3^-$  和  $Cl^-$  对 2, 4, 6-TCP 的去除影响不大。

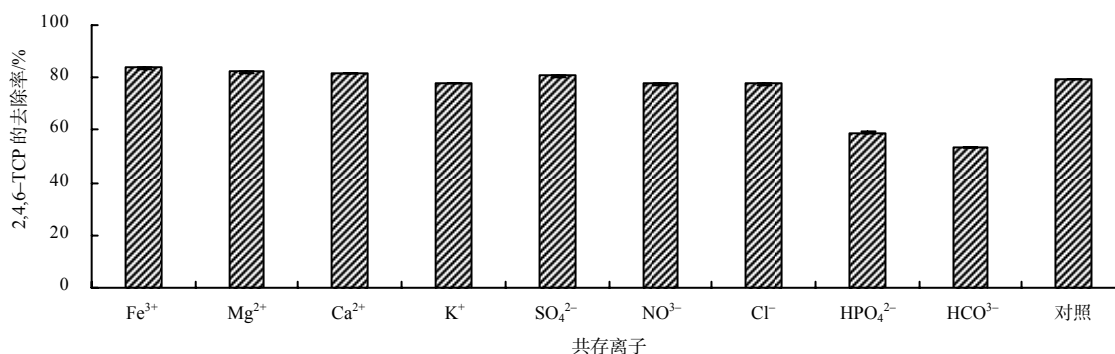


图 3 共存离子时 TB-Fe/SC NPs 对 2, 4, 6-TCP 的去除率

Fig.3 Removal efficiencies of 2, 4, 6-TCP by TB-Fe/SC NPs with coexisting ions

## 2.8 腐殖酸对 TB-Fe/SC NPs 去除 2, 4, 6-TCP 的影响

腐殖酸会抑制 2, 4, 6-TCP 的去除。在反应体系中分别添加 1.0、2.5、5.0 mg/L 的腐殖酸反应 24 h

后, TB-Fe/SC NPs 对 2, 4, 6-TCP 的去除率分别为 (77.78±0.56)%、(77.15±0.05)% 和 (76.68±0.49)%, 分别比未添加腐殖酸时的去除率 ((80.54±0.39)%) 下降了 3.43%、4.20% 和 4.79%, 抑制作用随腐殖酸质量浓度的增大而显著 ( $P<0.05$ ) 增大。

## 2.9 TB-Fe/SC NPs的重复使用性和稳定性

TB-Fe/SC NPs重复使用6次,对2,4,6-TCP的去除率分别为(80.54±0.39)%、(66.88±0.77)%、(52.05±0.90)%、(40.36±0.32)%、(34.08±0.71)%和(28.75±1.51)%。可见,TB-Fe/SC NPs能够重复使用,但随重复次数的增加,去除率逐渐减小,重复使用6次后,2,4,6-TCP的去除率由80.54%下降至28.75%。在离心、洗涤过程中TB-Fe/SC NPs的损失是导致2,4,6-TCP去除率下降的一个重要原因。TB-Fe/SC NPs性能稳定,在室温下空气中放置6个月后,其对2,4,6-TCP的去除率为(80.42±0.29)%,说明TB-Fe/SC NPs能在室温不隔绝空气的条件下稳定储存6个月以上。

## 3 结论与讨论

本研究中,以废弃烟叶提取液为还原剂制备的TB-Fe/SC NPs与绿茶提取液还原亚铁盐合成的纳米铁类似<sup>[12]</sup>,TB-Fe/SC NPs中未观察到明显的 $Fe^0$ 衍射峰,这可能是由于TB-Fe/SC NPs含Fe量较低(4.71%),且烟叶提取物的包覆作用致使 $Fe^0$ 的衍射峰不明显。

氯酚类化合物可以通过还原和氧化2种途径进行降解,前者通过C-Cl键断裂使氯酚逐级脱氯还原降解<sup>[6]</sup>,后者则利用活性氧使其氧化降解,甚至完全矿化<sup>[5]</sup>。在TB-Fe/SC NPs去除2,4,6-TCP的反应过程中及反应结束后的TB-Fe/SC NPs萃取溶液中均未检测到二氯酚、一氯酚和苯酚等2,4,6-TCP的脱氯产物,说明还原脱氯不是2,4,6-TCP去除的主要途径。本研究中,通 $N_2$ 和在反应体系中添加捕获 $\cdot OH$ 的异丙醇<sup>[15]</sup>后,TB-Fe/SC NPs对2,4,6-TCP的吸附量无明显变化,但2,4,6-TCP的去除量和降解量均极显著下降( $P<0.01$ ),说明TB-Fe/SC NPs主要通过吸附和氧化降解去除2,4,6-TCP,溶解氧和 $\cdot OH$ 在2,4,6-TCP去除中起重要作用。

在TB-Fe/SC NPs吸附和降解2,4,6-TCP的过程中,由于纳米铁发生了腐蚀反应,导致其去除2,4,6-TCP后的粒径由(77.6±16.1) nm极显著增大至(124.1±35.8) nm。 $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 和 $SO_4^{2-}$ 共存能促进TB-Fe/SC NPs去除2,4,6-TCP的反应,而 $HPO_4^{2-}$ 和 $HCO_3^-$ 则对反应有极显著( $P<0.01$ )的抑制

作用。这是由于 $Mg^{2+}$ 和 $SO_4^{2-}$ 对纳米铁表面钝化层的破坏作用<sup>[16-17]</sup>,促进了TB-Fe/SC NPs对2,4,6-TCP的去除,而 $HPO_4^{2-}$ 和 $HCO_3^-$ 与铁离子形成的不溶性矿物造成了纳米铁活性位点的钝化<sup>[18]</sup>,从而呈现出对TB-Fe/SC NPs去除2,4,6-TCP的抑制作用。 $Fe^{3+}$ 对TB-Fe/SC NPs去除2,4,6-TCP的促进作用则可能是源于 $Fe^{3+}$ 与反应过程中产生的 $H_2O_2$ 之间的类Fenton反应<sup>[19]</sup>。

此外,腐殖酸可通过配体交换吸附在TB-Fe/SC NPs颗粒表面,影响污染物与纳米铁间的传质和电子转移,腐殖酸吸附也会抑制TB-Fe/SC NPs表面 $Fe^{2+}$ 的浸出,不利于自由基的形成<sup>[20]</sup>;因此,腐殖酸对TB-Fe/SC NPs活性位点的竞争性吸附或对溶液中 $\cdot OH$ 的捕获<sup>[16,21]</sup>,抑制了TB-Fe/SC NPs对2,4,6-TCP的吸附和氧化降解,但酵母菌表面大量羧基、氨基和羟基等官能团对纳米铁产生 $\cdot OH$ 的促进作用在一定程度上抵消了腐殖酸的抑制作用,从而使2,4,6-TCP的去除量仅稍有下降。

通常,纳米铁在有氧水体系中产生的活性氧较少,而添加适量的乙二酸、氨三乙酸和EDTA等有机配体则能促进 $\cdot OH$ 的形成,显著提高纳米铁对污染物的去除能力<sup>[15]</sup>。酵母菌丰富的羧基、氨基和羟基等也应具有类似的作用,因此,利用废弃烟叶提取物制备的酵母菌载纳米铁对水中2,4,6-TCP具有较好的去除能力。pH值对TB-Fe/SC NPs去除2,4,6-TCP的影响不大,但温度对TB-Fe/SC NPs去除2,4,6-TCP的影响较明显。其原因可能是随着温度的升高,2,4,6-TCP在水溶液中的运动加剧,在迁移运动过程加大了和纳米铁的接触机会,有利于去除反应。TB-Fe/SC NPs对2,4,6-TCP的吸附量随温度的升高而降低,说明TB-Fe/SC NPs吸附2,4,6-TCP为放热过程,而升温则有利于TB-Fe/SC NPs与2,4,6-TCP之间发生氧化/还原反应,因此,2,4,6-TCP的降解量和总去除量均随温度的升高而增大。

综上所述,以废弃烟叶提取物制备的酵母菌载纳米铁性能稳定,能在室温不隔绝空气的条件下稳定储存6个月以上,能通过吸附和氧化降解水中的2,4,6-TCP,TB-Fe/SC NPs去除2,4,6-TCP的反应符合拟二级反应动力学模型。在25℃,pH=5.0的条件下,3 g/L TB-Fe/SC NPs对20 mg/L 2,4,

6-TCP 的去除率和去除量分别为(80.54±0.39)%和(5.23±0.03) mg/g。酵母菌可作为纳米铁的负载材料用于水中氯酚类有机污染物的去除。

#### 参考文献:

- [1] GAO J J, LIU L H, LIU X R, et al. Levels and spatial distribution of chlorophenols-2, 4-dichlorophenol, 2, 4, 6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(6): 1181–1187.
- [2] ABE K, TANAKA K. Fe<sup>3+</sup> and UV-enhanced ozonation of chlorophenolic compounds in aqueous medium[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(12): 2837–2847.
- [3] 朱菲菲, 秦普丰, 张娟, 等. 我国地下水环境优先控制有机污染物的筛选[J]. *环境工程技术学报*, 2013, 3(5): 443–450.
- [4] HAMEED B H, TAN I A W, AHMAD A L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144(2): 235–244.
- [5] PERA-TITUS M, GARCÍA-MOLINA V, BAÑOS M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(4): 219–256.
- [6] DORATHI P J, KANDASAMY P. Dechlorination of chlorophenols by zero valent iron impregnated silica[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(4): 765–773.
- [7] 汪桂芝, 戴友芝, 龚敏, 等. 不同价态铁元素对厌氧微生物降解 2, 4, 6-三氯酚的影响[J]. *微生物学通报*, 2013, 40(12): 2196–2202.
- [8] 郭耀广, 关杰, 顾卫星. 氯酚类化合物的污染现状及去除方法研究进展[J]. *上海第二工业大学学报*, 2016, 33(3): 198–207.
- [9] GUAN X H, SUN Y K, QIN H J, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades(1994-2014)[J]. *Water Research*, 2015, 75: 224–248.
- [10] CRANE R A, SCOTT T B. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211/212: 112–125.
- [11] EZZATAHMADI N, AYOKO G A, MILLAR G J, et al. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312: 336–350.
- [12] SHAHWAN T, SIRRIAH S A, NAIRAT M, et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(1): 258–266.
- [13] WANG T, JIN X Y, CHEN Z L, et al. Green synthesis of Fe nanoparticles using *Eucalyptus* leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 466/467: 210–213.
- [14] 石国荣, 肖苗, 徐琴琴, 等. 酵母菌载纳米铁的绿色合成[J]. *精细化工中间体*, 2019, 49(6): 46–48.
- [15] HUANG Q, CAO M H, AI Z H, et al. Reactive oxygen species dependent degradation pathway of 4-chlorophenol with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires[J]. *Applied Catalysis B(Environmental)*, 2015, 162: 319–326.
- [16] LIU T X, LI X M, WAITE T D. Depassivation of aged Fe<sup>0</sup> by divalent cations: correlation between contaminant degradation and surface complexation constants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(24): 14564–14571.
- [17] ANSAF K V K, AMBIKA S, NAMBI I M. Performance enhancement of zero valent iron based systems using depassivators: optimization and kinetic mechanisms[J]. *Water Research*, 2016, 102: 436–444.
- [18] REINSCH B C, FORSBERG B, PENN R L, et al. Chemical transformations during aging of zerovalent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3455–3461.
- [19] 高乃云, 祝淑敏, 马艳, 等. 2, 4, 6-三氯酚的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学降解[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(3): 1262–1268.
- [20] DIAO Z H, YAN L, DONG F X, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by a novel iron based system and its synergism with Cd(II) immobilization in a contaminated soil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122313.
- [21] ZHANG Z, CISSOKO N, WO J J, et al. Factors influencing the dechlorination of 2, 4-dichlorophenol by Ni-Fe nanoparticles in the presence of humic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 78–86.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正