

黄铁矿-Fe(III)表面Lewis酸位点增强微囊藻毒素催化水解的机制

兰星¹, 贺玉婷¹, 张清¹, 方艳芬¹, 邓安平², 赵海霞³, 张兆年⁴

(1. 三峡大学材料与化工学院, 宜昌 443002; 2. 宜昌东阳光生化制药有限公司, 宜昌 443300;

3. 三峡大学基础医学院, 宜昌 443002;

4. 湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心, 宜昌 443002)

摘要 天然黄铁矿(Pyrite)在高温(60 °C)下能有效降解($k=0.072 \text{ min}^{-1}$)水中微囊藻毒素(MCs), 但突破高温瓶颈、实现常温条件[(25±5) °C]下MCs的高效降解仍是目前水处理技术的难点. 本文发现外加铁离子(Fe^{3+} , FeCl_3)能加速Pyrite常温体系对微囊藻毒素-RR(MC-RR)的水解效率(水解贡献率77.94%), 其降解速率常数(0.36 h^{-1})是单独Pyrite体系(0.12 h^{-1})的3倍. 通过X射线光电子能谱仪(XPS)、循环伏安法(CV)、原位表面衰减全反射红外光谱(*in situ* ATR-FTIR)和密度泛函理论(DFT)等研究发现, 外加 Fe^{3+} 通过形成Fe(III)—O键增加了Pyrite表面Lewis酸位点数, 再通过其与C=O配位实现了对MC-RR酰胺键的水解. 此外, 外加的 Fe^{3+} 还能将Pyrite表面多价态硫物种(S_n^{2-} , S_2^{2-})氧化为单质硫(S_0), 通过形成氢键—NH \cdots S进一步促进MC-RR的水解. 本研究不仅为蓝藻水华治理提供了一种常温矿物处理技术, 还为自然水体中酰胺类有机污染物的自净机制提供了理论依据.

关键词 微囊藻毒素; Lewis酸位点; 水解; 黄铁矿; 催化机制

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240086

Mechanism of Hydrolysis of Microcystins Enhanced by Lewis Acid Sites on the Surface of Pyrite-Fe(III)

LAN Xing¹, HE Yuting¹, ZHANG Qing¹, FANG Yanfen^{1*}, DENG Anping²,
ZHAO Haixia³, ZHANG Zhaonian⁴

(1. School of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

2. Yichang East Sunshine Biochemical Pharmaceutical Co., Ltd., Yichang 443300, China;

3. College of Basic Medical Sciences, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

4. Yichang Ecological Environment Monitoring Center of Hubei Provincial Department of Ecological Environment, Yichang 443002, China)

Abstract Natural mineral (Pyrite) can effectively degrade microcystins (Microcystins, MCs) in water at warm temperature (60 °C) ($k=0.072 \text{ min}^{-1}$), but how to break through the heat bottleneck and attain efficient degradation of MCs at room temperature [(25±5) °C] are still a technical issue in water treatment nowadays. In this study, the addition of iron ions (Fe^{3+} , FeCl_3) can accelerate the hydrolysis efficiency of microcystins-RR (Microcystin-RR, MC-RR) in pyrite system at room temperature (hydrolysis contribution rate 77.94%), and the degradation rate

收稿日期: 2024-02-21. 网络首发日期: 2024-04-25.

联系人简介: 方艳芬, 女, 博士, 教授, 主要从事环境催化和水污染控制技术等方面的研究. E-mail: fangyf@ctgu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22076098, 21577078, 22376118)、湖北省自然科学基金杰出青年项目(批准号: 2023AFA054)和地方高校能源和环境材料化学学科创新引智基地(批准号: D20015).

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22076098, 22376118, 21577078), the Outstanding Youth Project of the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (No. 2023AFA054) and the 111 Project of China (No. D20015).

constant (0.36 h^{-1}) was three times higher than that of pyrite alone (0.12 h^{-1}). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), cyclic voltammetry (CV), *in situ* attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (*in situ* ATR-FTIR) and density functional theory (DFT) suggested that the addition of Fe^{3+} enhanced the amount of iron sites of Lewis acid on pyrite surface by forming Fe(III)-O bond, and then hydrolyzed MC-RR amide bond through its coordination with C=O . Additionally, the addition of Fe^{3+} can oxidize the multivalent sulfur species on the surface of pyrite (S_n^{2-} , S_2^{2-}) to elemental sulfur (S_0), further promoting the hydrolysis of MC-RR by forming hydrogen bond ($-\text{NH}\cdots\text{S}$). This study not only provides a normal temperature mineral treatment technology for cyanobacteria bloom treatment, but also provides a theoretical basis for the self-purification mechanism of amide organic pollutants in natural water.

Keywords Microcystins; Lewis acid site; Hydrolysis; Pyrite; Catalytic mechanism

微囊藻毒素(Microcystin, MCs)是一类具有生物活性的环状七肽化合物,主要由淡水藻类铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)次生代谢产生^[1]. 其中,微囊藻毒素-RR(MC-RR)和微囊藻毒素-LR(MC-LR)是毒性最强、分布最广的两种MCs^[2]. MCs具有明显的嗜肝性,能通过细胞膜上的有机阴离子转运蛋白(Organic anion transporting polypeptides)进入动物的肝细胞并蓄积在肝脏中破坏其细胞结构,导致肝癌的发生、肝内出血以及肝坏死等. 除肝脏外,MCs可富集在动物的多个器官(如心脏、肠、性腺、肌肉、肾脏和肺等^[3])中.

全球各地水体[如中国太湖梅梁湾($6.69 \mu\text{g/L}$)^[4]、芬兰自来水厂原水($10 \mu\text{g/L}$)^[5]]MCs的最高浓度均超过世卫组织规定的 $1 \mu\text{g/L}$ ^[6],对水质安全和人类健康构成极大威胁. 因此,开发高效去除水体中MCs技术是目前控制蓝藻水华污染的研究热点.

与其它高级氧化技术相比,天然矿物水解技术因绿色、廉价和高效受到越来越广泛的关注. 如在一定湿度(33%~76%)条件下,天然磁铁矿(Maghemite)表面 Fe^{III} 位点(四面体 $\text{Fe}_{\text{tet}}^{\text{III}}$ 和八面体 $\text{Fe}_{\text{oct}}^{\text{III}}$)具有很高的Lewis酸催化活性,能有效水解氯霉素(CAP,需6 d)^[7]. 针铁矿(Goethite)中的铁原子作为Lewis酸位点可与单链核糖核酸(1006 ntssRNA)骨架上的磷酸基团形成配位键,实现其高效非选择性水解^[8]. 针对MCs水解,前期研究发现菱铁矿(Siderite)可通过表面 HCO_3^- 位点的Brønsted酸催化作用使MC-LR骨架上酰胺键(O=C-NH)发生水解断裂,在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 无氧条件下能实现36.7%的MC-LR水解(48 h)^[9]. 然而Siderite体系的水解效率太低,缺乏应用前景. 进一步研究发现,黄铁矿(Pyrite)通过其表面的Lewis($\equiv\text{Fe}$)和Brønsted酸($\equiv\text{SH}$)位点分别与MC-LR酰胺键上羰基氧和H结合形成了稳定的四元环中间态,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 有氧条件下能使MC-LR完全水解(24 h). 该体系水解效率虽高,但仍受到能耗大($60 \text{ }^\circ\text{C}$)、停时长(24 h)等应用瓶颈的限制. 因此,如何进一步提高常温条件下[(25 ± 5) $^\circ\text{C}$]Pyrite体系对MCs的水解效率还需要进一步研究.

催化水解MCs的核心问题是其酰胺键在催化位点的诱导作用下能否发生断裂. 研究发现,自然水体中存在的微量金属离子(如 Zn^{2+} ^[10], Cu^{2+} ^[11]和 Fe^{3+} ^[12]等),通过与酰胺键上羰基、氨基以及叔氨基形成配位,加剧了内酰胺环的扭曲程度,进而促进了 β -内酰胺环类抗生素的水解. 此外,通过外加金属离子也能协同促进铁矿物体系中酰胺类抗生素的水解作用. 如,与含双齿($\equiv\text{Fe}_2\text{OH}$)和三齿($\equiv\text{Fe}_3\text{OH}$)配位型羟基的Goethite体系相比,通过外加 Zn^{2+} 在其表面形成的强亲核 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 位点与青霉素(PG)分子上的羰基配位,使水解速率提升了3个数量级以上^[10]. 因此,通过外加金属离子与酰胺键配位,可能有助于增强Pyrite对MCs的水解性能.

本文以MC-RR为MCs模型,筛选得到了在常温[(25 ± 5) $^\circ\text{C}$]条件下具有高效水解效率的Pyrite-Fe(III)体系,探究了不同 Fe^{3+} 浓度、pH、 O_2 以及外加腐殖酸(FA)条件下Pyrite-Fe(III)体系对MC-RR的水解影响. 通过分析MC-RR降解中间产物,推测了可能的降解路径. 采用X射线光电子能谱(XPS)、循环伏安法(CV)以及原位表面衰减全反射红外光谱(*in situ* ATR-FTIR)等研究了Pyrite-Fe(III)体系中MC-RR的催化水解机理. 本研究为水体中MCs的污染控制提供了一种常温、绿色而高效的水解技术.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微囊藻毒素-RR (MC-RR) 标准品 (纯度 $\geq 95\%$, 结构式见本文支持信息图 S1^[13]); MC-RR 标准液 (30 mg/L, 将 500 μg MC-RR 标准品溶于 2 mL 水中后于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存); 六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99%)、五水合硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99%)、叔丁醇 (TBA, 纯度 $\geq 99\%$) 和三氟乙酸 (TFA, 分析纯), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 和六水合硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 纯度 99%, 成都市科隆化学品有限公司; 硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 纯度 99%], 天津市天力化学试剂有限公司; 吗啉乙烷磺酸 (MES, 纯度 $\geq 98\%$) 和 2-环己胺基乙烷磺酸 (CHES, 纯度 $\geq 95\%$), 上海皓元医药股份有限公司; *N*-(2-羟乙基)哌嗪-*N'*-2-乙烷磺酸 (HEPES, 纯度 99%), 武汉市华顺生物技术有限公司; 黄腐酸 (FA, 纯度 $\geq 90\%$), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇 (CH_3OH) 和乙腈 (CH_3CN), 色谱级, 安徽天地高纯溶剂有限公司; 实验用水均为反渗透水 (RO) 和去离子水 (UP); 天然黄铁矿样品 (Pyrite) 由宜昌地质矿产研究所 (502 所) 提供, 其主要化学组成为 FeS_2 (见本文支持信息图 S2), 其物理化学性质见本文支持信息表 S1.

电热式恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); Waters 2695 型高效液相色谱仪 (HPLC, 美国 Waters 公司); Zetasizer Nano ZS-90 型 Zeta 电位仪 (英国 Zetasizer Nano 公司); 760e 型电化学工作站 (上海晨华公司); 930 型离子色谱仪 (ICP, 瑞士万通公司); AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱 (XPS, 日本岛津公司); Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 美国 Nicolet 公司); 1290 Infinity II+6470B 型超高效液相色谱三重四级杆质谱连用仪 (LC/MS/MS, 美国 Agilent 公司); Nicolet iS50 型原位表面衰减全反射红外光谱 (*in situ* ATR-FTIR, 美国 Nicolet 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 降解实验 将 2 mg Pyrite、200 μL 150 $\mu\text{mol/L}$ 金属离子 (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) 和 2.8 mL HEPES 缓冲液 (pH=7) 加入到琥珀色玻璃瓶 (10 mL) 中, 在集热式磁力搅拌器下混合 2 h (25 $^{\circ}\text{C}$), 使金属离子充分吸附到 Pyrite 颗粒表面; 再将 0.2 mL MC-RR 标准液 (30 mg/L) 加入到 3 mL 反应液中, 间隔 1, 2, 4, 6, 8 h 后取出 400 μL 悬浮液. 离心后用 0.22 μm 滤膜过滤除去固体催化剂, 将得到的上清液采用 HPLC 测定残余的 MC-RR 浓度.

Kromasil C18 型色谱柱 (4.6 mm \times 250 mm, 10 μm 粒径). 流动相为含 0.05% TFA 的水和甲醇 (体积比 60:40). 流速为 0.8 mL/min, 进样量为 20 μL , 柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$. MC-RR 的吸收波长为 238 nm; 保留时间为 8.0 min. 采用拟一级动力学模型拟合降解反应^[14]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{\text{obs}} t \quad (1)$$

式中: k_{obs} (h^{-1}) 为一级反应速率常数; C_t 和 C_0 (mg/L) 分别为初始和 t 时刻 (h) 下的 MC-RR (mg/L) 浓度.

此外, 还研究了不同影响因素 [外加 Fe^{3+} 浓度 (0, 0.05, 0.10, 0.15 和 0.2 mmol/L)、pH (5.5, 7.0 和 9.0) 和外加 FA 浓度 (0, 1, 5, 10, 20 mg/L)] 对 MC-RR 降解效果的影响. 筛选外加金属离子时所用浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$. 缓冲液对降解实验的影响可忽略不计 (见本文支持信息图 S3). 所有实验均在 (25 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 下重复 3 次后取平均值作图, 相对标准偏差 $< 5\%$.

1.2.2 降解贡献率 MC-RR 降解方式主要有水解和氧化两种: 水解是指无氧条件下水分子进攻 MC-RR 酰胺基使其分解为羧基和氨基的过程. 氧化是通过活化水中分子氧形成多种活性氧自由基 (如 O_2 和 $\cdot\text{OH}$) 的过程. MC-RR 降解贡献率 (R , %) 可用来反映不同降解途径的贡献大小, 其中, R_0 (%) 和 $R_{\cdot\text{OH}}$ (%) 分别代表 O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 的氧化贡献, R_{H} (%) 为水解贡献, 其计算公式如下^[15]:

$$R_0 = \frac{k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{O}_2}) - k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{Ar}}) - k_{\text{obs}}(\text{Fe}^{3+})}{k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{O}_2})} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_{\text{OH}} = \frac{k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{O}_2}) - k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{O}_2}/\text{TBA}) - k_{\text{obs}}(\text{Fe}^{3+})}{k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{O}_2})} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_{\text{H}} = 1 - R_{\text{O}} - R_{\text{OH}} \quad (4)$$

式中： $k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{O}_2})$ 代表 $\text{Pyrite}_{\text{O}_2}$ 体系在有氧条件下(O_2 气氛)降解MC-RR的一级反应速率常数； $k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{Ar}})$ 代表无氧条件下(Ar气氛)的一级反应速率常数； $k_{\text{obs}}(\text{Pyrite}_{\text{O}_2}/\text{TBA})$ 是 Pyrite 在外加TBA条件下(抑制体系·OH生成)降解MC-RR的一级反应速率常数； $k_{\text{obs}}(\text{Fe}^{3+})$ 是单独 Fe^{3+} 降解MC-RR的一级反应速率常数，上述物理量单位均为 h^{-1} 。

1.2.3 降解中间产物分析 采用LC/MS/MS对MC-RR降解中间产物进行了定性分析。条件为：离子源为电喷雾离子源(ESI)；雾化气压力(Nebulizer)为15.0 Psi；毛细管出口电压(Capillary Exit)为138.6 V；干燥气流量为8.00 L/min；干燥气温度为350 °C；离子化模式为正离子化模式；喷雾电压为3.7 kV；脱溶温度为350 °C；离子源温度为120 °C；离子能量为1.0 V；锥孔电压为40 V；扫描范围 $m/z=200\sim 1200$ 。

1.2.4 水解机制 分析样品的表面电荷、氧化还原电位和反应位点等表面性质有利于揭示 Pyrite-Fe(III) 体系的水解机制。为此，需先将 Pyrite 粉末进行 Fe^{3+} 浸泡预处理，得到 Pyrite-Fe(III) 粉末。具体操作如下：将2 mg Pyrite 粉末浸泡在3 mL反应液($[\text{Fe}^{3+}]=150 \mu\text{mol/L}$)中搅拌2 h，再用超纯水多次洗净，于60 °C烘箱烘干。 Pyrite-Fe(III) 样品表面电荷分布情况采用Zeta电位仪测定，具体操作如下：将处理后的 Pyrite 粉末加入到不同pH水溶液(2.0 mL)中，超声10 min，测试此时样品的Zeta电位值。样品氧化还原电位采用电化学工作站进行测试：将 Pyrite 粉末负载在导电玻璃上作为工作电极， Ag/AgCl 电极作为参比电极，碳棒作为对电极组装成标准三电极体系，以0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液为电解液，在-0.8~1.4 V电位区间内进行电化学循环伏安测试，以测定催化剂的氧化还原电位。表面水解位点分析采用XPS对样品表面 Fe_{2p} 和 S_{2p} 的化学价态进行表征，以 C_{1s} (284.8 eV)作为校准参考。溶液中的硫酸根离子(SO_4^{2-})采用ICP进行测定，电导检测器测量范围：0~15000 $\mu\text{s/cm}$ ，温度稳定性： $\leq 0.001 \text{ } ^\circ\text{C}$ ；脉冲安培检测器噪音：直流安培DC模式： $< 5 \text{ pA}$ ；脉冲安培PAD模式： $< 10 \text{ pA}$ ；积分安培flexIPAD模式： $< 30 \text{ pC}$ ；电位范围：-5.0~5.0 V，增幅：0.001 V。

1.2.5 $\text{Pyrite-Fe(III)/MC-RR}$ 界面的实时水解过程 采用*in situ* ATR-FTIR(波长范围：4000~400 cm^{-1} ；分辨率：4 cm^{-1})研究 $\text{Pyrite-Fe(III)/MC-RR}$ 界面的实时水解过程。使用水平液池(Pike technology)中的原位衰减全反射ATR-FTIR研究MC-RR水溶液在 Pyrite 上的时间分辨降解。ATR池放置在配备有MCT-A检测器的Nicolet iS50 FTIR光谱仪(美国Thermo公司)内部。使用ZnSe晶体条(80 mm×10 mm×4 mm)窗口与3 mL流通池相连，ZnSe晶体位于底部，石英窗位于顶部。将10 μL 的MC-RR溶液(2 mg/L)和0.2 mL的 Pyrite 悬浮液(0.7 g/L)置于ZnSe晶体上干燥，以得到 Pyrite 和MC-RR的薄膜样品。以ZnSe晶体光谱为背景，获得 Pyrite 的光谱。然后以 Pyrite 光谱作为背景向流动池中添加 H_2O (2 mL)收集 Pyrite 膜与 H_2O 相互作用的时间分辨光谱。连续收集ATR-FTIR光谱1 h，以确保 Pyrite 膜对 H_2O 的吸附达到平衡。最后将MC-RR(200 μL ，30 mg/L)添加到平衡的 $\text{Pyrite-H}_2\text{O}$ 系统中，以 $\text{Pyrite-H}_2\text{O}$ 光谱为背景，间隔20 min收集MC-RR与水合 Pyrite 膜相互作用的时间分辨ATR-FTIR光谱。

1.2.6 密度泛函理论 密度泛函理论(DFT)用于探究MC-RR在 Pyrite 表面的吸附。DFT计算均通过VASP量化软件完成^[16]。交换关联函数采用广义梯度(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)梯度修正函数进行几何优化。平面波截断能的大小设置为400 eV，k points使用的是Gamma形式的k点采样，k点网格设置为3×3×1。体系总能量和原子间作用力收敛值分别为 10^{-5} eV和0.2 eV/nm^[17,18]。基于色散校正的密度泛函理论(DFT-D)用于描述范德华相互作用^[19]。 $\text{FeS}_2(110)$ 表面共12个原子层，并有一个2 nm厚的真空层将其与周期性原子层分开以消除相邻表面间的相互作用，由32个Fe原子和64个S原子组成。在 FeS_2 模型的基础上，在 $\text{FeS}_2(110)$ 表面添加一个Fe原子(Fe33)，建立了 FeS_2 与 Fe^{3+} 的模型^[20]。计算过程中底部6层是固定的，其它原子完全弛豫。*N*-甲基乙酰胺($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$)作为MC-RR的简化模型。

吸附能(E_{ads})计算公式为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{catalyst-M}} - E_{\text{M}} - E_{\text{catalyst}} \quad (5)$$

式中： E_{catalyst} 是 $\text{FeS}_2(110)$ 表面或 $\text{FeS}_2(110)+\text{Fe}^{\text{III}}$ 表面吸附 N -甲基乙酰胺的总能量； E_{catalyst} 是 $\text{FeS}_2(110)+\text{Fe}^{\text{III}}$ 表面的能量； E_{M} 是 N -甲基乙酰胺的能量。

2 结果与讨论

2.1 外加 Fe^{3+} 协同Pyrite高效降解MC-RR

不同外加离子对Pyrite降解MCs的动力学如本文支持信息图S4所示。可见，单独的Pyrite对MC-LR的降解率只达到了35.0%(10 h)。当外加 Zn^{2+} 至Pyrite体系时，降解率降至29%，说明 Zn^{2+} 的存在抑制了Pyrite对MC-LR的降解。而当外加 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 时，对Pyrite对MC-LR的降解有促进作用，其降解率依次为 $\text{Fe}^{3+}(59\%) > \text{Cu}^{2+}(45\%) > \text{Zn}^{2+}(29\%)$ [图S4(A)]。特别是在 Fe^{3+} 的存在下，常温条件 $[(25 \pm 5)^\circ\text{C}]$ 下Pyrite对MC-LR的降解速率最高($k_{\text{obs}}=0.07\text{ h}^{-1}$)，是单独Pyrite降解速率($k_{\text{obs}}=0.03\text{ h}^{-1}$)的2.3倍[图S4(B)]。

MC-RR也被作为底物来验证上述外加金属离子的影响，结果如本文支持信息图S5所示。可以看出，不同外加金属离子对MC-RR有相似的降解率，依次为 $\text{Fe}^{3+}(75\%) \approx \text{Cu}^{2+}(73\%) > \text{Zn}^{2+}(59\%)$ 。以上实验结果表明，外加 Fe^{3+} 在Pyrite降解两种MCs中表现出最优异的性能。同时，外加 Fe^{3+} 对MC-RR的降解速率($k_{\text{obs}}=0.16\text{ h}^{-1}$)大于MC-LR($k_{\text{obs}}=0.07\text{ h}^{-1}$)， Fe^{3+} 浓度也符合环境中的铁离子浓度^[21]。因此选择 Fe^{3+} 作为外加离子协同Pyrite降解MC-RR。

图1(A)和(B)为Pyrite外加或不加 Fe^{3+} 条件下MC-RR的降解动力学曲线。单独 Fe^{3+} 对MC-RR的降解可以忽略不计(7.9%)，单独Pyrite对MC-RR的降解率达到65.9%(8 h)。加入 Fe^{3+} 后，Pyrite对MC-RR的降解率提高至92.9%，其反应速率 k_{obs} (0.36 h^{-1})较不加 Fe^{3+} 体系(0.12 h^{-1})提高了3倍，这表明 Fe^{3+} 的存在明显促进了Pyrite对MC-RR的降解。通过降解过程的液相色谱图发现，随着反应时间的增加(0~8 h)，MC-RR对应的峰强度逐渐减弱，同时保留时间 $t_{\text{R}}=7\text{ min}$ 左右对应的峰先增强后降低[图1(C)]

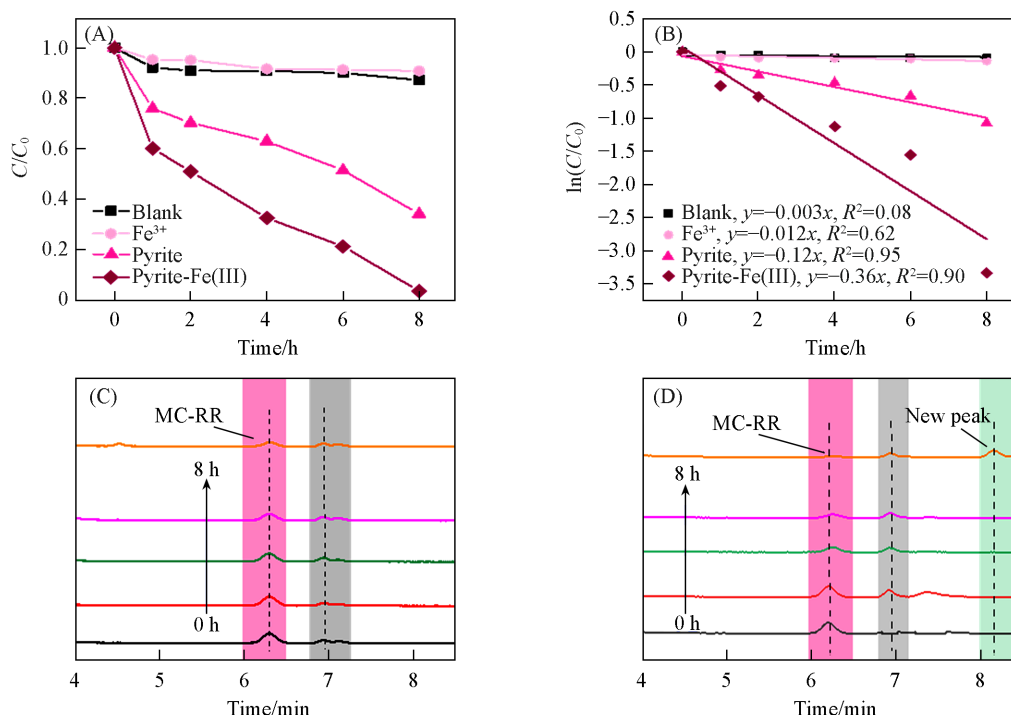


Fig. 1 Degradation of MC-RR by pyrite in different systems(A), pseudo-first-order kinetic fitting(B), chromatograms of pyrite/MC-RR(C) and pyrite-Fe(III)/MC-RR(D)

[Pyrite]=0.7 g/L; [MC-RR]₀=2 mg/L; [Fe³⁺]=0.15 mmol/L; [HEPES]=10 mmol/L; pH=7.0±0.2; (25±5) °C.

和(D)], 这说明 MC-RR 在降解过程中逐渐转化为其它物质. 反应 8 h 时, 在 $t_R=8.1$ min 附近观察到新峰的生成, 表明降解产物又进一步转化为其它物质. 此外, Pyrite-Fe(III) 和 MC-RR 在不同 pH 下的 Zeta 电位图如本文支持信息图 S6 所示, 在 pH=7 时两者均带负电荷, 这表明 MC-RR 的去除不是由于静电吸附作用, 而是发生了降解. 以上结果说明, 与单独 Pyrite 相比, Pyrite-Fe(III) 体系对 MC-RR 的降解显著增强, 且存在不同的降解途径.

2.2 Pyrite-Fe(III) 体系对 MC-RR 降解效率的影响因素

外加不同 Fe^{3+} 浓度对 MC-RR 降解的影响如图 2(A) 和 (B) 所示. 随着外加 Fe^{3+} 的浓度从 0 mmol/L 增加到 0.15 mmol/L, MC-RR 在 8 h 的降解率从 66% 提高到 97%, 其 k_{obs} 从 0.12 h^{-1} 升至 0.36 h^{-1} , 这可能是由于 Pyrite 表面被吸附的 Fe^{3+} 越来越多, 增多了表面的 Lewis 反应位点^[22]. 当 Fe^{3+} 浓度继续增加到 0.20 mmol/L 时, Pyrite-Fe(III) 体系对 MC-RR 的降解率降至 87% (k_{obs} 也降至 0.19 h^{-1}), 这可能是由于过量的 Fe^{3+} 会占据 Pyrite 表面 Fe, S 等其它活性位点, 最终导致降解速率降低.

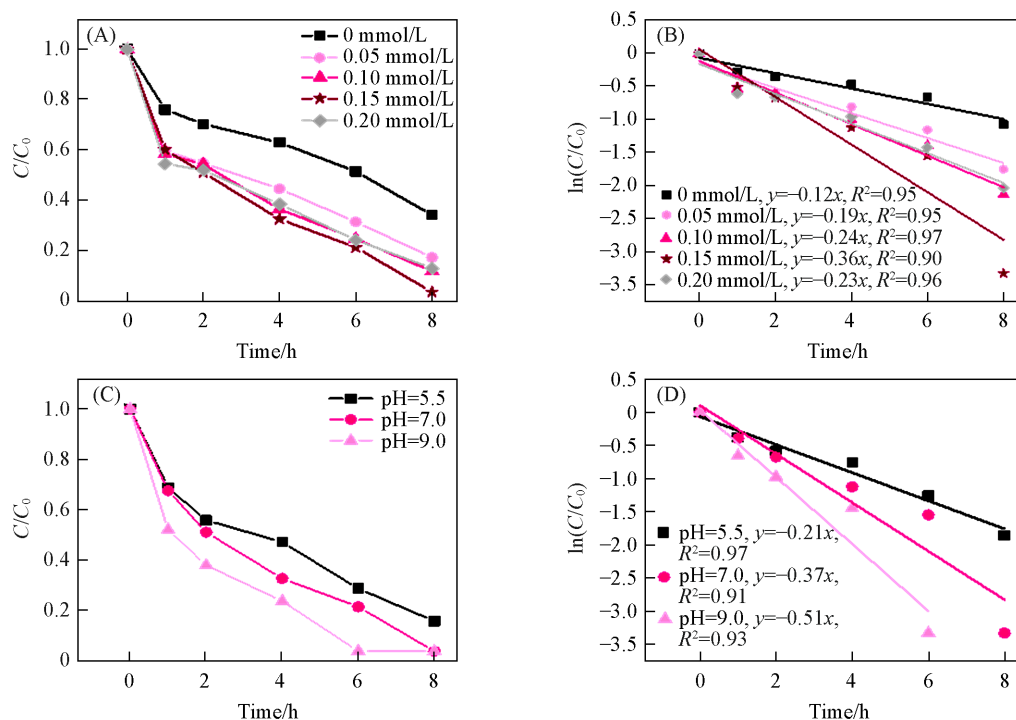


Fig. 2 Effect of Fe^{3+} with different concentrations on MC-RR degradation in the pyrite-Fe(III) system(A), pseudo-first-order kinetic fitting(B), effect of pH on MC-RR degradation in the pyrite-Fe(III) system(C) and pseudo-first-order kinetic fitting(D)

[Pyrite]=0.7 g/L; [MC-RR]₀=2 mg/L; [Fe^{3+}]=0.15 mmol/L; [HEPES]=10 mmol/L; pH=7±0.2; (25±5) °C.

体系不同初始 pH 对 MC-RR 降解的影响如图 2(C) 和 (D) 所示. Pyrite-Fe(III) 体系在 pH 为 5.5~9.0 范围内都能较好地去除 MC-RR. 其中, pH 值为 9.0 时 MC-RR 降解率最高, 达到了 97% ($k_{obs}=0.51\text{ h}^{-1}$). 据报道, β -内酰胺环对 H^+ , OH^- 甚至水分子催化的水解裂解不敏感, 碱催化的水解比酸或水催化的水解更重要, 这导致 β -内酰胺环在碱条件下的水解效果比在酸或水中的好^[23]. 因此, 具有内酰胺结构的 MC-RR 在碱性条件下降解效果最好. 而在 pH=5.5 和 7.0 时, 降解率仍能保持 85% 以上 (85%~97%), 这表明 Pyrite-Fe(III) 体系具有较宽的 pH 范围适应性.

不同浓度的 FA 也会影响 MC-RR 的降解 (见本文支持信息图 S7). 当 FA 的浓度从 0 mg/L 增大到 20 mg/L, MC-RR 的降解率从 92.9% 降低至 75%. 这是因为系统中 FA 的存在减少了催化剂可用反应位点的数量, 导致其去除率下降^[24]. 然而, 尽管 FA 的浓度提高到 MC-RR 的 10 倍 (20 mg/L), 但降解 MC-RR 的速率变化仅略有下降 (降解速率从 0.24 h^{-1} 下降到 0.16 h^{-1}). 这说明 FA 存在时对 Pyrite-Fe(III) 体系对 MC-RR 降解的影响可以忽略, 即使在高浓度 FA 存在下 Pyrite-Fe(III) 体系仍能高效降解 MC-RR.

2.3 Pyrite-Fe(III)体系降解MC-RR的主要方式

为了判断Pyrite-Fe(III)体系对MC-RR的降解是水解还是氧化,分别进行了有氧、无氧和自由基淬灭实验.如图3(A)和(B)所示,与有氧条件相比,单独Pyrite在无氧条件下对MC-RR的降解率从57% ($k_{\text{obs}}=0.095 \text{ h}^{-1}$)降为42.2% ($k_{\text{obs}}=0.063 \text{ h}^{-1}$).外加TBA($\cdot\text{OH}$ 捕获剂)后,Pyrite对MC-RR的降解率显著下降到26.4% ($k_{\text{obs}}=0.039 \text{ h}^{-1}$),这是因为单独的Pyrite在无氧条件下会产生 $\cdot\text{OH}$ [$\text{Fe(III)}+\text{H}_2\text{O(ads)}\rightarrow\text{Fe(II)}+\text{OH}\cdot(\text{ads})+\text{H}^+$]^[25,26].此外,Pyrite本身的Fe和S位点能够水解MC-RR.即使在无氧/外加TBA条件下,Pyrite仍然能够对MC-RR进行降解.

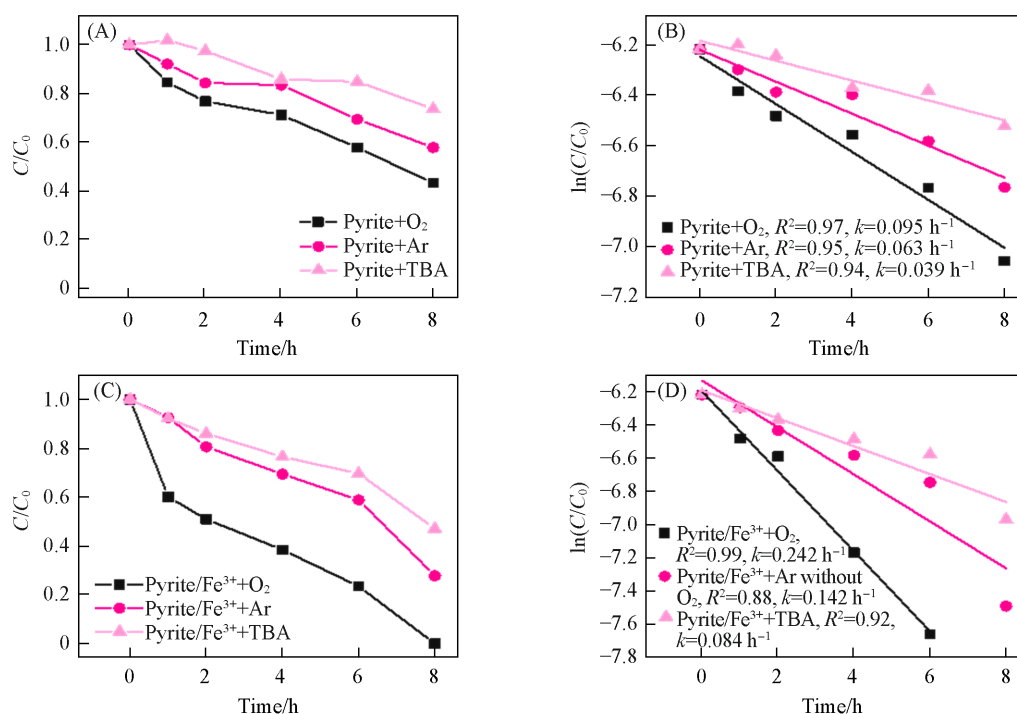


Fig. 3 Degradation of MC-RR by pyrite in O₂/Ar/TBA systems(A), pseudo-first-order kinetic fitting (B), degradation of MC-RR by pyrite-Fe(III) in O₂/Ar/TBA systems(C) and pseudo-first-order kinetic fitting(D)

[Pyrite]=0.7 g/L; [MC-RR]₀=2 mg/L; [HEPES]=10 mmol/L; [TBA]=50 mmol/L; pH=7±0.2; (25±5) °C.

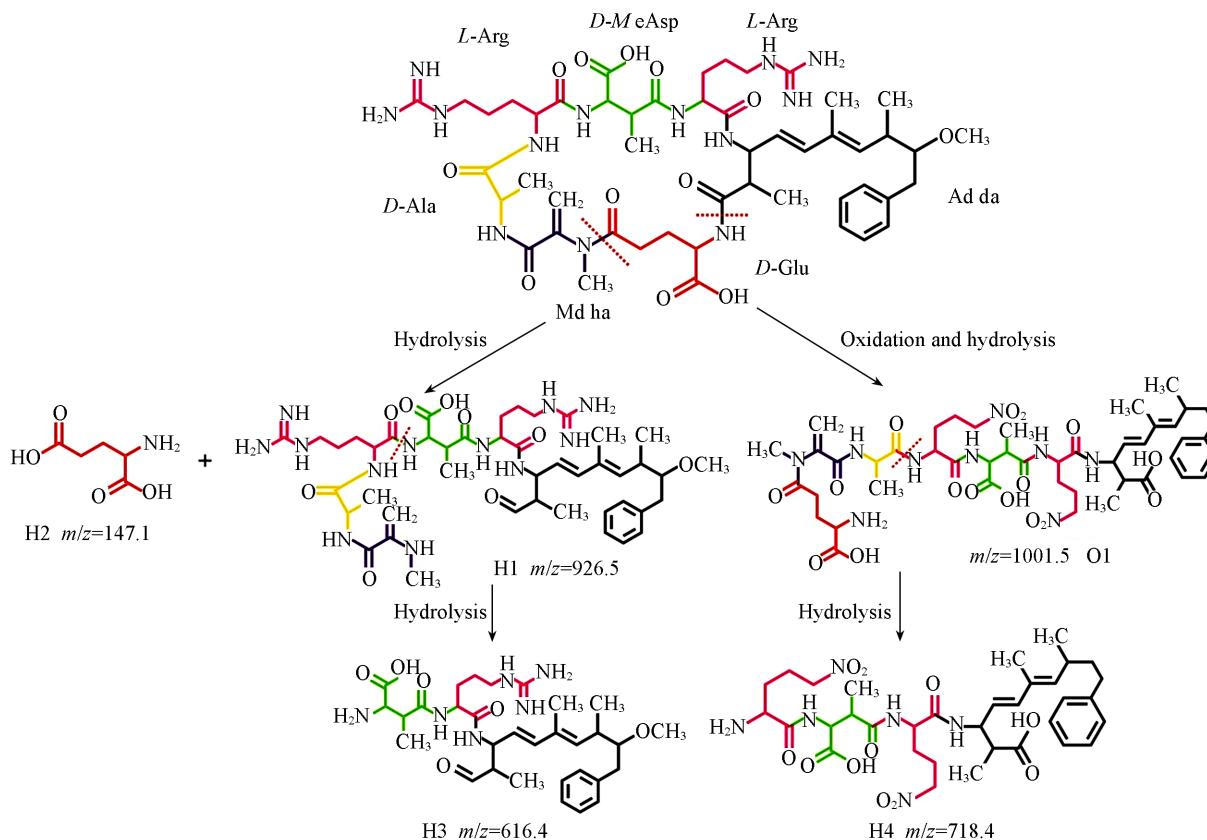
对于Pyrite-Fe(III)体系[图3(C)和(D)],与有氧条件相比,在无氧和外加TBA(有氧)条件下,其对MC-RR的降解率分别从92.9% ($k_{\text{obs}}=0.242 \text{ h}^{-1}$)降低至72.2% ($k_{\text{obs}}=0.142 \text{ h}^{-1}$)和53.0% ($k_{\text{obs}}=0.084 \text{ h}^{-1}$).通过式(2)~式(4)可以分别得到体系中 $\cdot\text{OH}$ (氧化)、O₂(氧化)和水解的贡献率.计算求得Pyrite-Fe(III)体系中($t=6 \text{ h}$) $\cdot\text{OH}$, O₂和水解在降解过程中的贡献率分别是10.75%, 12.95%和76.30%,其中水解的贡献率最大,这说明Pyrite-Fe(III)对MC-RR的降解过程以水解反应为主.

为了进一步确定水解的重要作用,采用LC-MS-MS对反应中间产物进行了研究并推测了MC-RR在降解过程中可能的路径. A($m/z=1038.4$)代表母体MC-RR^[27],它是具有cyclo(-d-Ala-L-Arg-d-MeAsp-L-Arg-Adda-d-Glu-Mdha)结构的环状七肽化合物,其中L-Arg代表L-Arginine, Adda, d-MeAsp和Mdha分别代表(2S,3S,8S,9S)-3-amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyldeca-4E,6E-dienoic acid, 3-Methylaspartic acid和N-methyldehydroalanine.根据谱图检测出MC-RR降解过程中至少产生了5种中间产物(表1).这些中间体中主要的代谢产物结构如Scheme 1所示.氧化产物O1($m/z=1013.2$)是由MC-RR的Adda链中的甲氧

Table 1 Possible degradation products of MC-RR

| Product | m/z | Predicted structure |
|----------------|--------|-----------------------------------|
| A | 1038.4 | MC-RR+H |
| O1(oxidation) | 1013.2 | O1+NH(oxidation) |
| H1(hydrolysis) | 975.3 | H1+2Na+3H(hydrolysis) |
| H2(hydrolysis) | 149.8 | H2+2H(hydrolysis) |
| H3(hydrolysis) | 615.3 | H3(hydrolysis) |
| H4(hydrolysis) | 737.2 | H4+H ₂ O+H(hydrolysis) |

基和 *L*-Arg 链的羧基发生氧化所得。水解产物 H1 ($m/z=975.3$) 是 MC-RR 脱去了一个 *D*-Glu 后生成的链状 MC-RR；随着反应的进行，H1 在 *D*-M eAsp 处被水解得到的产物 H3 ($m/z=615.3$)。H2 ($m/z=149.8$) 是 MC-RR 在 *D*-Glu 处发生水解所得^[28]。H4 ($m/z=737.2$) 是由 O1 在 *D*-Ala 处发生胺基断键后的水解产物 (Scheme 1)。以上降解中间产物的生成表明，在 Pyrite-Fe(III) 体系对 MC-RR 降解同时涉及有氧化和水解反应。与氧化产物(O1)相比，生成的水解产物(H1~H4)更多，进一步证明 MC-RR 的降解以水解为主，这与计算的降解贡献率结果相符。



Scheme 1 Degradation pathway of MC-RR by pyrite-Fe(III) system

2.4 Pyrite-Fe(III)体系对 MC-RR 水解的机理

2.4.1 水解反应位点 通过 XPS 分析了 MC-RR 水解反应中 Pyrite 表面起作用的位点。Pyrite 外加 Fe^{3+} 前后、MC-RR 降解前后的高分辨率 Fe_{2p} XPS 谱图[图 4(A)]可以确定其表面 Fe 的存在形态。在约 713.0 eV 处的峰归属为 Fe(III)-O 的 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ ^[29]，711.0 eV 附近的峰通常归属为 Fe(III)-S 键。Pyrite 吸附 Fe^{3+} 后 Fe(III)-S 键的峰面积变小(由 22.48% 变为 10.41%)，而 Fe(III)-O 键的峰面积变大(由 27.96% 变为 33.92%)，这可能是因为外加 Fe^{3+} 后 Pyrite 表面生成铁氧化物，使得 Fe-O 位点增多^[30]， Fe-S 位点减少。此外，由 Pyrite 吸附 Fe^{3+} 前后的循环伏安曲线(CV，见本文支持信息图 S8)发现，外加 Fe^{3+} 后 Pyrite 的氧化电位峰向左偏移，说明 Pyrite-Fe(III) 体系比 Pyrite 具有更强的氧化能力。将 Pyrite-Fe(III) 体系应用于 MC-RR 的降解后， Fe(III)-O 键(约 713.0 eV)的峰面积变小(由 33.92% 变为 27.26%)，同时检测发现反应前后溶液中的 Fe^{3+} 含量由 0.15 mmol/L 降至 0.0456 mmol/L，说明在降解 MC-RR 过程中 Pyrite 表面的 Fe(III)-O 位点参与了 MC-RR 的降解。本文支持信息图 S9 中 O_{1s} 谱图也验证了 Fe(III)-O 位点的作用，533.2，531.6 和 530.0 eV 处的峰分别归属于 Pyrite 上的氧空位(VO_s)、桥接羟基($-\text{OH}$)和 Fe(III)-O 键^[28]，MC-RR 降解后 Fe(III)-O 键的峰发生了蓝移(529.9 eV \rightarrow 530.4 eV)，证明 Pyrite 表面的 Fe(III) 位点作为 Lewis 酸性位点参与了 MC-RR 的水解。

S_{2p} XPS 谱图[图 4(B)]中 166.1 和 165.0 eV，162.8，163.8 eV 处的峰可分别对应于 S_n^{2-} ， S_2^{2-} 和单质硫(S_0)。外加 Fe^{3+} 后，Pyrite 表面的 S_n^{2-} ， S_2^{2-} 被氧化，使得其峰面积变小(由 36.29% 变为 31.23%)，说明

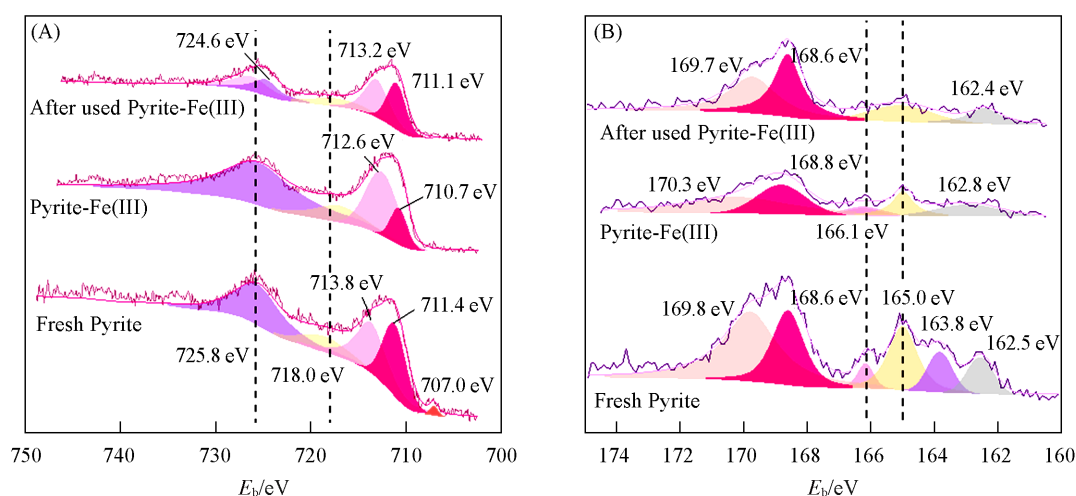


Fig. 4 XPS spectra of Fe_{2p} (A) and S_{2p} (B) of Pyrite, Pyrite-Fe(III) and used Pyrite-Fe(III)

Fe^{3+} 氧化了Pyrite表面的S物种(S_n^{2-} , S_2^{2-}), 这与前面 Fe_{2p} 的XPS谱图和CV曲线的分析结果一致. MC-RR降解后, 其表面的多价态S物种(S_n^{2-} 和 S_0)的峰消失, 说明S位点在Pyrite-Fe(III)降解MC-RR的过程中起作用. 为了进一步验证S的确参与MC-RR的降解, 采用离子色谱监测了MC-RR降解过程中的 SO_4^{2-} 含量(见本文支持信息表S2). 发现前4 h内 SO_4^{2-} 含量随降解过程的进行上升后趋于稳定, 说明外加 Fe^{3+} 后降解MC-RR的过程中Pyrite表面S物种(S_n^{2-} , S_2^{2-})不断被氧化成 SO_4^{2-} , 导致其含量升高, 与XPS结果一致.

2.4.2 Fe(III) 作为Lewis酸性位点参与MC-RR水解 为了深入探究外加 Fe^{3+} 后Pyrite降解MC-RR的反应机理, 将MC-RR标准液滴加在Pyrite膜表面, 通过原位红外实时监测了水中其在Pyrite膜上的界面反应, 结果如本文支持信息图S10所示. 876 cm^{-1} 处呈现的负峰被归属为Pyrite上的 Fe(II)-S 键; 1630 , 1583 和 1570 cm^{-1} 处谱峰分别归属为矿物中带O缺陷的不饱和 Fe^{III} 、四面体 $\text{Fe}_{\text{tet}}^{\text{III}}$ 和八面体的不饱和 $\text{Fe}_{\text{oct}}^{\text{III}}$ [30]. 在 1630 和 1522 cm^{-1} 处显示的正峰说明外加 Fe^{3+} 后Pyrite表面的不饱和 Fe^{III} 缺陷位点以Lewis酸的方式与MC-RR中酰胺键上的 C=O 形成配位, 这再次证明 Fe(III) 位点作为Lewis酸性位点参与了MC-RR的水解, 这与 Fe_{2p} XPS结果一致. 在约 3361 和 3290 cm^{-1} 处显示出强吸收带. 研究发现MC-RR中酰胺键上 N-H 的氢键与羰基结合形成的 $\text{NH}\cdots\text{OH}$ 氢键拉伸会在 $3258\sim 3295\text{ cm}^{-1}$ 形成正频带[31]. 因此, 在 3361 和 3290 cm^{-1} 处形成的强吸收带说明MC-RR中的酰胺键上的 N-H 与Pyrite表面的S形成了氢键 $\text{-NH}\cdots\text{S}$; 以上结果均证明S位点参与促进了MC-RR的水解, 这与XPS结果一致. 1046 cm^{-1} 处的负峰归因于MC-RR酰胺键上 C-N 的拉伸振动[32]. 在 1645 cm^{-1} 处出现新的正峰可归属为 -COOH 拉伸振动. C-N 键的断裂和 -COOH 的生成表明Pyrite外加 Fe^{3+} 破坏了MC-RR的肽键, 使其水解成链状MC-RR, 这与LC-MS-MS表征结果一致.

为了进一步阐明Pyrite上 Fe^{III} 缺陷位点与MC-RR中酰胺键上的配位作用, 进行了DFT计算来模拟 C=O 在Pyrite(110)晶格平面上的吸附. 由于反应主要发生在酰胺基团处, 因此将N-甲基乙酰胺作为MC-RR的简化模型. 如图5(A)所示, Pyrite表面结构规整, 外加 Fe^{3+} (Fe 33, 见本文支持信息图S11)后Pyrite表面形貌和结构发生改变[图5(B)], Fe原子间距变大[$0.419864(0)\text{ nm}\rightarrow 0.595317(0)\text{ nm}$], 这使得Pyrite-Fe(III)有利于接纳吸附基团. 图5(C)和(D)是吸附模型在Pyrite和Pyrite-Fe(III)表面上的侧视图, 酰胺键上 C=O 的C和O分别与Pyrite上的两个Fe原子相连, 外加 Fe^{3+} 后, C=O 与Pyrite配位方式变为一个O直接与两个Fe相连(Fe33和Fe19), 同时吸附在Pyrite和Pyrite-Fe(III)上Fe位点的 Fe-O 键长分别为 $0.193893(0)\text{ nm}$ 和 $0.207384(0)\text{ nm}$, 这表明外加 Fe^{3+} 改变了 C=O 的吸附方式, 且其被吸附在Pyrite-Fe(III)的Fe位点上所需能量比在Pyrite上少. 此外, 酰胺键上 C=O 在Pyrite和Pyrite-Fe(III)上Fe位点的吸附能(E_{ads})分别为 -39.729 和 -57.144 eV (见本文支持信息表S3), 证明Pyrite-Fe(III)体系的 Fe^{III} 缺陷位点更有利于吸附 C=O . 这些结果进一步表明, Pyrite-Fe(III)上的 Fe^{III}

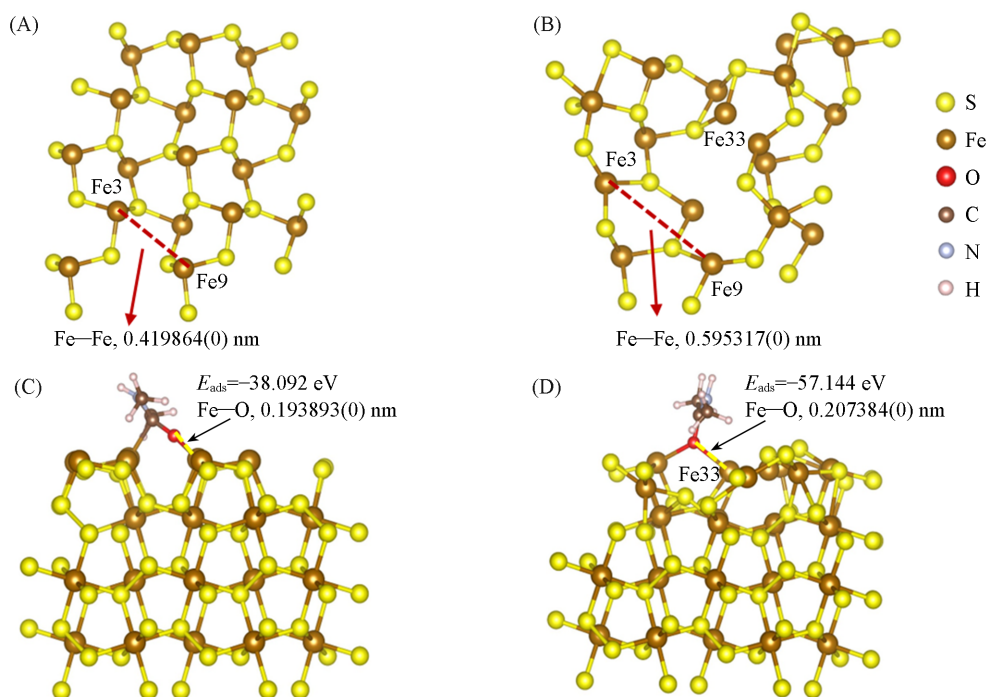
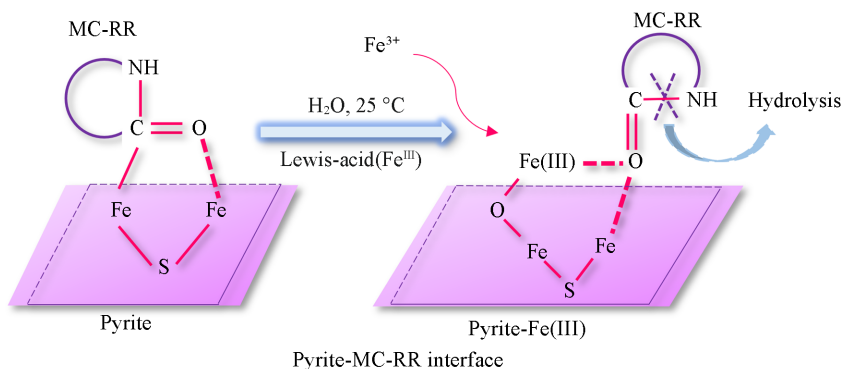


Fig. 5 Top(A, B) and side(C, D) view of *N*-methylacetamide adsorption model on pyrite(A, C) and pyrite-Fe(III)(B, D) surfaces

E_{ads} is the adsorption energy of *N*-methylacetamide adsorption model on Pyrite and Pyrite-Fe(III) surfaces, respectively.

缺陷位点在 MC-RR 去除过程中起主要作用, 以 Lewis 酸的方式吸附 MC-RR 酰胺键上的 C=O 形成配位.

基于以上分析, 提出了 MC-RR 水解机理, 如 Scheme 2 所示. 外加 Fe^{3+} 后, 吸附在 Pyrite 上的 Fe^{III} 位点与 O 原子结合生成 $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}$, 而后其作为 Lewis 酸 Fe^{III} 位点和 MC-RR 酰胺键上的羰基氧之间结合, 羰基氧与 Pyrite 表面的两个 Fe 原子配位结合形成 $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}\cdots\text{C}$ 后, 在 MC-RR 的酰胺键处发生断裂, 最终导致其水解.



Scheme 2 Hydrolysis mechanism of MC-RR by pyrite-Fe(III)

3 结 论

在 Pyrite-Fe(III) 降解 MC-RR 体系中, 明确了 Pyrite 表面吸附的 $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}$ 构建的 Lewis 酸位点及 S 位点能够在常温、中性条件下协同催化降解 MC-RR, 其降解速率能够达到 0.36 h^{-1} , 是天然 Pyrite ($k=0.12 \text{ h}^{-1}$) 的 3 倍, 且降解过程主要以水解反应为主. 通过 XPS, CV, *in situ* ATR-FTIR 和 DFT 计算的结果分析发现, 外加 Fe^{3+} 后 Pyrite 表面 $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}$ 键增多, 同时改变了 Pyrite 表面结构, 使其更易吸附 MC-RR 酰胺键上的 C=O 并配位形成 $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}\cdots\text{C}$, $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}\cdots\text{C}$ 作为 Lewis 酸性位点(强亲核试剂)

参与了MC-RR的水解。同时外加 Fe^{3+} 后, Pyrite表面 S_n^{2-} , S_2^{2-} 位点被氧化成单质硫与MC-RR的N—H形成了氢键— $\text{NH}\cdots\text{S}$, 证明S位点也参与促进了对MC-RR的去除。与此同时, Pyrite-Fe(III)体系为研究其它类型有机污染物在环境中的迁移转化机制提供了借鉴。因此, 研究结果为天然环境因素影响MC-RR在矿物表面迁移转化过程提供了一定的理论依据。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240086>。

参 考 文 献

- [1] Zhou X. D., Yang Y., Feng S. D., Yang F., *Scientia Sinica (Vita)*, **2023**, 53(10), 1479—1489(周晓蝶, 杨越, 奉水东, 杨飞. 中国科学: 生命科学, **2023**, 53(10), 1479—1489)
- [2] Zheng X. X., Niu X. J., Zhang D. Q., Ye X. Y., Ma J. L., Lv M. Y., Lin Z., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 428
- [3] Huang L. Y., Zhang D. J., Zhang S. L., Ma C. H., Huang Y., *J. Tianjin Agric. Univ.*, **2022**, 29(04), 31—35(黄兰英, 张达娟, 张树林, 马丞鸿, 黄莺. 天津农学院学报, **2022**, 29(04), 31—35)
- [4] Ma T., Ao Z., Gao T., *Chem. Engin. J.*, **2022**, 447, 137413
- [5] Lahti K., Rapala J., Kivimäki A. L., Kukkonen J., Niemelä M., Sivonen K., *Water Sci. Techn.*, **2001**, 43(12), 225—228
- [6] Wei J., Zhou P. J., Zhang J. J., Peng T. J., Luo J. Y., Yang F., *Water Res.*, **2023**, 229, 119397—119397
- [7] Wu D. D., Huang S. H., Zhang X. X., Ren H. Q., Jin X., Gu C., *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55(14), 9569—9578
- [8] Zhang K., Ho K. P., Chatterjee A., Park G., Li Z., Catalano J. G., Parker K. M., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(22), 8280—8288
- [9] Fang Y. F., Zhou W., Tang C. C., Huang Y. P., David M. J., Ren Z. Y., Ma W. H., *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52, 6426—6437
- [10] Pilar G. N., Iluminada H. B., Bartolomé Q. O., Pedro J. M. Parras., María I. P., Ana A. M. G., *Int. J., Biolog. Macromol.*, **2003**, 33(4/5), 159—166
- [11] Chen J. B., Sun P. Z., Zhou X. F., Zhang Y. L., Huang C. H., *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(7), 4218—4225
- [12] Chen J. B., Wang Y., Qian Y. J., Huang T. Y., *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 335, 117—124
- [13] Zhang J., Sun W. Q., Huang J., Niu H. B., Huang Y. P., *Acta Petrol. Mineral.*, **2022**, 41(1), 177—184(张静, 孙文倩, 黄佳, 牛慧斌, 黄应平, 田海林, 方艳芬. 岩石矿物学杂志, **2022**, 41(1), 177—184)
- [14] Huang P., Zhang P., Wang C. P., Du X., Jia H. Z., Sun H. W., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 450, 130999
- [15] Xiong S., Deng Y., Gong D., Tang R., Zheng J., Li L., Yang L., *Chemosphere.*, **2021**, 284, 131404
- [16] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, 54(16), 11169
- [17] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77(18), 3865
- [18] He P., Zhu J., Chen Y., Chen F., Zhu J., Liu M., Zhang K., Gan M., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 406, 126758
- [19] Nourmohamadi H., Aghazadeh V., Esrafil M. D., *Surf. Interface Anal.*, **2019**, 52(3), 110—118
- [20] Han F., Kambala V. S. R., Dharmarajan R., Liu Y., Naidu R., *Environ. Technol. Innovation.*, **2018**, 12, 27—42
- [21] Khatri N., Tyagi S., Rawtani D., *J. Water Process Eng.*, **2017**, 19, 291—304
- [22] Shannon M. M., Jeffrey L. U., Amy L. T., Richard J. W., *Sci. Total Environ.*, **2014**, 466/467, 547—555
- [23] Liu Z. B., Shi X. L., Yan Z. H., Sun Z. R., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 475, 146124
- [24] Ling C. C., Liu X. F., Li M. Q., Wang X. B., Shi Y. B., Qi J., Zhao J. C., Zhang L. Z., *Appl. Catal. B*, **2021**, 290, 120051
- [25] Fang Y. F., Cao X. Q., Feng W. Y., Zhou W., David J., Huang Y. P., *Environ. Chem. Lett.*, **2020**, 18(2), 483—487
- [26] Wang R. P., Li J. M., Jiang Y. G., Lu Z. J., Li R. H., Li J., *Chemosphere*, **2017**, 184, 159—167
- [27] Fang Y. F., Huang Y. P., Yang J., Wang Pan., Cheng G. W., *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(4), 1593—1600
- [28] Li Y., Wu Y. Y., Yuan M. K., Hao H. R., Lv Z., Xu L. L., Wei B., *Appl. Catal. B*, **2022**, 318, 121825
- [29] Li T., Amal A., Chu W., Xu W. C., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 381, 120961
- [30] Jin X., Wu D. D., Ling J. Y., Wang C., Liu C., Gu C., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(18), 10645—10653
- [31] Teo L. S., Chen C. Y., Kuo J. F., *Macromolecules*, **1997**, 30(6), 1793—1799
- [32] Zhu Y., Wang K., Lu J. H., Pan Z. Y., Rong J., Zhang T., Yang D. Y., Pan J. M., Qiu F. X., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2022**, 14(23), 27294—27308

(Ed.: V, K, S)