

酵母载纳米零价铁催化 H_2O_2 降解邻苯二甲酸二乙酯的研究

滕 骞, 石国荣*, 吴晨萌, 周 峥, 王玲珊, 陈家俊, 黄楚钦

湖南农业大学科学与材料化学学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2025年7月20日; 录用日期: 2025年8月10日; 发布日期: 2025年8月22日

摘 要

本研究以热处理酵母为载体, 以烟叶提取物为还原剂, 制备热处理酵母负载纳米零价铁(nZVI@SCH), 用于催化过氧化氢(H_2O_2)降解邻苯二甲酸二乙酯(DEP)。结果表明, nZVI@SCH 催化 H_2O_2 降解DEP的反应为准一级反应, 其表观活化能 E_a 为 $60.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。升温和低pH环境有利于DEP的降解去除。在pH为3~7的范围内, 在 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ nZVI@SCH 的催化作用下, 1.5 mM H_2O_2 对 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DEP的去除率均达99.4%以上, 残留的DEP低于饮用水中的允许限量。通过SEM、FT-IR、XPS各种表征技术证明: 热处理酵母表面富含多种含氧官能团, 有利于 Fe^{2+} 在其表面负载; 烟叶提取物中的绿色成分能够抑制 Fe^0 的氧化, 增加 Fe^0 的稳定性。自由基淬灭实验证明, $\cdot\text{OH}$ 是 nZVI@SCH 催化 H_2O_2 氧化降解DEP的主要活性物质。综上所述, 热处理酵母载纳米零价铁能高效催化 H_2O_2 降解DEP, 为邻苯二甲酸酯类污染物的去除提供了新的思路。

关键词

邻苯二甲酸二乙酯, 热处理酵母, 纳米零价铁, 高级氧化法

Study on Yeast-Supported Nano-Zero-Valent Iron Catalyzing H_2O_2 for Degradation of Diethyl Phthalate

Qian Teng, Guorong Shi*, Mengchen Wu, Zheng Zhou, Lingli Wang, Jiajun Chen, Chuqin Huang

College of Materials Science and Chemistry, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan

Received: Jul. 20th, 2025; accepted: Aug. 10th, 2025; published: Aug. 22nd, 2025

*通讯作者。

文章引用: 滕骞, 石国荣, 吴晨萌, 周峥, 王玲珊, 陈家俊, 黄楚钦. 酵母载纳米零价铁催化 H_2O_2 降解邻苯二甲酸二乙酯的研究[J]. 分析化学进展, 2025, 15(3): 333-344. DOI: 10.12677/aac.2025.153032

Abstract

In this study, heat-treated yeast-supported nano-zero-valent iron (nZVI@SC_H) was prepared using tobacco leaf extract as a reducing agent, and applied to catalyze hydrogen peroxide (H₂O₂) for the degradation of diethyl phthalate (DEP). The results showed that the degradation of DEP by nZVI@SC_H-catalyzed H₂O₂ followed a pseudo-first-order reaction, with an apparent activation energy (E_a) of 60.63 kJ·mol⁻¹. Elevated temperature and low pH favored DEP removal. Within the pH range of 3~7, 1.5 mM H₂O₂ catalyzed by 0.2 g·L⁻¹ nZVI@SC_H achieved a removal rate of over 99.4% for 10 mg·L⁻¹ DEP, with residual DEP below the permissible limit in drinking water. Characterizations by SEM, FT-IR, and XPS confirmed that the heat-treated yeast surface was rich in oxygen-containing functional groups, facilitating the loading of Fe²⁺, while the green components in tobacco leaf extract inhibited the oxidation of Fe⁰ and improved its stability. Free radical quenching experiments demonstrated that ·OH was the main active species in the nZVI@SC_H-catalyzed H₂O₂ oxidation degradation of DEP. In conclusion, heat-treated yeast-supported nano-zero-valent iron efficiently catalyzes H₂O₂ to degrade DEP, providing a new perspective for the removal of phthalate ester pollutants.

Keywords

Diethyl Phthalate, Thermal Treated Yeast, Iron Nanoparticles, Advanced Oxidation Processes

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

邻苯二甲酸酯(PAEs)常作为增塑剂来提高塑料的柔韧性和延展性,并广泛应用于各种工业产品的生产,涵盖石化工业、油漆、玩具、化妆品以及农药等多个领域[1]。然而,PAEs主要是以氢键和范德华力的方式与塑料分子进行链接,很容易从塑料中迁移出来,导致其广泛分布于自然环境中,对生态环境和人类健康构成潜在威胁[2]。PAEs作为一种环境激素容易在人体富集,因其潜在的致癌性、致畸性和生殖毒性而备受关注[3]。美国环保署已将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)等6种PAEs列为优先污染物,我国也将DMP、DnBP、DnOP等PAEs列入优先污染物控制黑名单[4]。因此,寻找高效、经济、环保的方法去除PAEs是至关重要的。

芬顿反应由于其能耗低、操作简单和具有强氧化性的特点,经常用来去除顽固的有机污染物[5]。然而,传统的均相芬顿反应具有很多缺点。经过广泛的研究,均相芬顿反应的最佳pH值范围一般为2~4,而且当溶液的pH值升至中性时,会导致铁离子与氢氧根结合生产氢氧化铁沉淀,不利于Fe³⁺向Fe²⁺的循环,降低了反应速率[6]。此外,均相催化剂很难从溶液中分离出来,而且在反应过程中易产生铁污泥造成二次污染影响水质[7]。纳米零价铁(nZVI)由于其便宜、无毒、具有良好的还原性和电子转移能力经常用于活化过氧化氢(H₂O₂)去除水中有机污染物[8]。但是由于nZVI的高比表面积和强大的磁性使其容易氧化和凝聚,严重限制了其实际应用[9]。为了解决上述问题,引入载体来提高nZVI的稳定性和分散性,以防止其在反应过程中凝聚是十分重要的。迄今为止,各式各样的载体已被人们应用,如生物炭、介孔二氧化硅、沸石、壳聚糖和膨润土等[10],这些材料通常拥有较大的比表面积、良好的多孔结构以及丰富

的官能团能够有效防止 nZVI 的凝聚和氧化。

绿色合成 nZVI 是通过植物提取液中的还原性物质代替有害的硼氢化物(NaBH_4 和 KBH_4)来进行还原制备。植物提取液富含多酚类化合物、还原糖、黄酮类物质以及其他天然抗氧化成分, 这些生物活性物质不仅具有强还原能力, 能够将 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 高效还原为 Fe^0 , 还能作为表面修饰剂稳定纳米颗粒, 防止其团聚[11]。Bao 等[12]以竹筷为原料制备生物炭, 以龙眼果皮提取液为还原剂制备了竹筷生物炭负载的纳米零价铁(nZVI/BBC), 用于催化 H_2O_2 降解水中的亚甲基橙(MO), 在最佳条件下能将 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MO 降解 90%。Zhang [13]等利用芒果废料作为还原剂和生物质绿色合成了 G-NZVI@MKB 复合材料, 在 360 min 时 Cr(VI) 的去除率到达 99%, 并且在五次循环后对 Cr(VI) 去除率仅下降了 16.4%, 这表明 G-NZVI@MKB 具有良好的稳定性和可重复使用性。我国是最大的烟草生产国和消费国, 我国烟草的总产量和总销量占全球 30%, 位居世界首位[14]。2015 年我国烟叶种植面积约为 160 万 hm^2 , 生产烟叶 220 万余吨[15]。但是在工业生产中难免会产生大量的废弃烟叶、烟梗、烟末, 若对其采用焚烧及填满处理, 则会对周围环境造成一定程度的污染[16]。这些废弃物中含有丰富的多酚和黄酮类的抗氧化物质, 很适合作为绿色合成 nZVI 的宝贵资源。

本文采用热处理改性酵母作为载体, 对 Fe^{2+} 吸附后, 利用烟叶提取液对 Fe^{2+} 原位还原制备 nZVI@SC_H, 并用以催化 H_2O_2 降解水中的邻苯二甲酸二乙酯(DEP)。实验探究了 nZVI@SC_H 投加量、 H_2O_2 用量、DEP 初始浓度、pH 值和温度等因素对 nZVI@SC_H 催化 H_2O_2 降解 DEP 性能的影响。通过自由基淬灭实验和 SEM、FT-IR、XPS 对反应前后的材料进行表征, 探究了 nZVI@SC_H 催化 H_2O_2 降解 DEP 的机理。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料与仪器

七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、叔丁醇(TBA)、三氯甲烷(CHCl_3)、1,10-菲啰啉(1,10-Phenanthroline)、盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸钠(NaNO_3)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP)均为分析纯; 甲醇(EtOH)为色谱纯; 过氧化氢(H_2O_2 , 纯度为 30%); 腐殖酸(HA, 纯度为 90%); 酵母菌为本实验室培养, 实验用水为自制二次蒸馏水。

真空管式炉(LG1012K 型, 天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司); 氮吹仪(TTL-DCII 型, 北京同泰联课科技发展有限公司); 超声波清洗器(SB25-16DTN 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司); 高效液相色谱仪(LC5090 型, 浙江福立分析仪器有限公司); 冷冻干燥机(FD-1B-50 型, 购自北京博医康实验仪器有限公司); 大容量卧式恒温摇床(DHZ-CA 型, 常州智博瑞仪器制造有限公司)。

2.2. 材料制备

2.2.1. 改性酵母载体制备

将保存在 PDA 斜面上的酿酒酵母活化后, 转接到液体培养基中, 置于 150 rpm, 28℃ 的恒温摇床中培养至稳定期, 离心洗涤后, 将酵母置于管式炉中, 加热到 60℃, 保温 5 h 后取出, 然后放在冷冻干燥机中干燥 24 h, 即得到改性的酵母载体。

2.2.2. nZVI@SC_H 制备

参考文献[17]制备 nZVI@SC_H, 在 5 g 酵母中加入 375 mL $19.91 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 置于 25℃ 水浴中搅拌 1 h, 离心, 弃上清液; 在氮气气氛下, 加入 125 mL 烟叶提取液(4 g 废弃烟叶, 经超声

提取,提取溶剂为95%乙醇),反应12 h, 6000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心5 min,固体分别用80%、50%、20%的乙醇各洗一次,放入冷冻干燥机中干燥24 h,即可得到 $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 。

2.3. 材料表征

采用扫描电镜仪(SEM),以工作电压为20.5 KeV,放大倍数为10 kx倍,观察和记录 $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 的形貌和尺寸。将5 mg的 $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 或酵母与200 mg的干燥KBr研磨,并压制成透明圆盘,采用傅立叶红外光谱仪(FT-IR)对样品扫描,扫描波数为400~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} 。采用X射线光电子能谱仪(XPS),激发源为Al K α 射线($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),对样品在反应前后表面元素组成及价态的变化进行测试及分析。

2.4. 催化降解实验

降解实验均在250 mL的锥形瓶中进行,然后将锥形瓶放置于恒温摇床中,调节摇床转速为150 rpm。研究了 $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 用量、PMS浓度、初始DEP浓度、pH值(通过0.1 mM NaOH和 H_2SO_4 调节)、反应温度、共存离子和腐殖酸对DEP降解的影响。同时进行不加 $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 或 H_2O_2 的对照实验,定时取出0.80 mL上清液,立即加入0.4 mL甲醇混合均匀,适当稀释后,在HPLC仪上测定反应液中剩余的DEP浓度。采用盐酸羟胺法测定反应液中的总铁量(Fe_sol)。除探究条件外,其余条件固定为: H_2O_2 1.5 mM, $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 0.2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, DEP 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH 6.2,未调),313 K。

HPLC测定DEP条件:色谱柱:ALphasil VC-C18, 4.6 $\times$ 150 mm id, 3.5 μm ;流动相:甲醇:水 = 60:40 (v:v),流速:0.80 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;检测波长:224 nm;柱温:40 $^\circ\text{C}$ 。

2.5. 降解动力学

为进一步探究降解机理,分别采用准一级(公式(1))和准二级反应动力学模型(公式(2))对不同浓度DEP的去除过程进行动力学拟合。

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -k_1 \cdot t \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0}\right) = k_2 \cdot t \quad (2)$$

式中: c_0 、 c_t 分别为反应前和反应 t h后反应液中DEP浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 k_1 为准一级反应速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级反应速率常数, $\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 催化 H_2O_2 降解水中DEP的性能

非均相类芬顿氧化降解有机污染物是一个吸附和芬顿氧化协同作用的过程,图1展示了类芬顿法去除DEP过程中吸附作用(单独使用 $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$)、氧化作用(单独使用 H_2O_2)的贡献以及协同作用对DEP去除的催化性能。从图中可知,反应48小时后,单独使用 $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 和单独使用 H_2O_2 对DEP的去除率分别仅为0.98%和4.12%,而在 $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中,DEP的去除率达到99.35%。这表明, $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对DEP的去除主要通过类芬顿氧化降解实现, $\text{nZVI}@\text{SC}_\text{H}$ 吸附和 H_2O_2 直接氧化对DEP去除的贡献很低。用准一级反应动力学方程拟合的 R_1^2 为0.9859,大于准二级反应动力学方程拟合的0.9639,说明DEP的芬顿氧化降解更适于用准一级反应动力学模型进行描述。

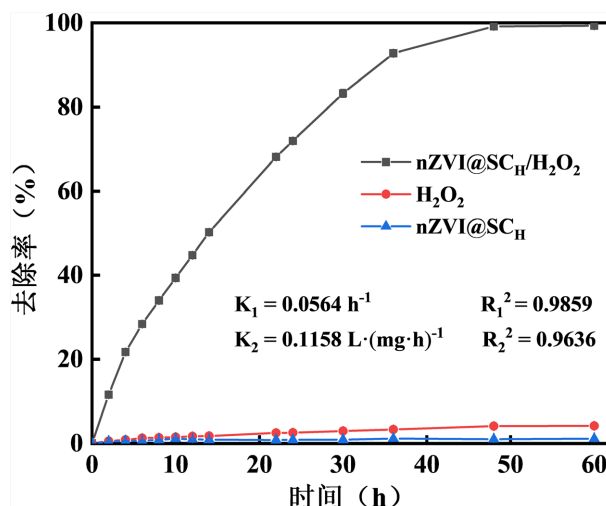


Figure 1. Comparison of DEP removal by nZVI@SCH adsorption, H₂O₂ oxidation and catalytic oxidative degradation by nZVI@SCH with H₂O₂ as oxidant

图 1. nZVI@SCH 吸附、H₂O₂ 氧化和 nZVI@SCH 催化 H₂O₂ 氧化去除 DEP 比较

3.2. 不同因素对 DEP 降解的影响

3.2.1. nZVI@SCH 投加量的影响

从图 2(a)可知,随着 nZVI@SCH 投加量由 0.05 g·L⁻¹ 增加到 0.5 g·L⁻¹, DEP 的去除率从 63.46% 上升到 99.37%, DEP 去除的准一级速率常数也从 0.0140 h⁻¹ 上升到 0.1197 h⁻¹。这是因为 nZVI@SCH 投加量增加,参与反应的活性位点也随之增多,这些活性位点能有效催化 H₂O₂ 分解,生成更多的活性自由基,进而加速 DEP 的降解。当投加量为 0.2 g·L⁻¹ 时, nZVI@SCH 催化降解 DEP 的反应在 48 h 到达平衡,去除率为 99.12%,低于我国《生活饮用水卫生标准》中规定的浓度限值 0.3 mg·L⁻¹,故后续选用 0.2 g·L⁻¹ nZVI@SCH 作为实验最佳条件。

3.2.2. H₂O₂ 用量的影响

从图 2(b)可知,当 H₂O₂ 浓度由 0.5 mM 增加到 3 mM 时,在 72 h 内 DEP 的去除率由 82.22% 增加到 99.78%,这归因于 H₂O₂ 用量的增加,会产生更多的活性自由基,促进 DEP 的降解。继续增大 H₂O₂ 浓度至 5.0 mM 时,DEP 的降解速率反而会降低,原因在于当 H₂O₂ 浓度较高时,DEP 与 H₂O₂ 之间会形成竞争关系,高浓度的 H₂O₂ 会作为·OH 的清除剂,生成活性远低于·OH 的超氧氢离子自由基(HO₂·)(公式(3)),而 HO₂·与·OH 间的猝灭反应,也会使溶液中的·OH 和 HO₂·减少(公式(4)) [18]。当 H₂O₂ 浓度为 2 mM 和 3 mM 时,DEP 去除的准一级速率常数分别为 0.0623 h⁻¹ 和 0.677 h⁻¹ 比 1.5 mM H₂O₂ 的准一级速率常数 0.0566 h⁻¹ 略高,但是在 48 h 时,三种不同浓度的 H₂O₂,对 DEP 的去除均能达到 99% 以上。因此,从经济效益上考虑,选用浓度为 1.5 mM 为实验最佳条件。



3.2.3. DEP 初始浓度的影响

从图 2(c)可知,在 72 h 时,5、10 和 20 mg·L⁻¹ DEP 的去除率均达到了 98% 以上,且残留的 DEP 均低于饮用水中 DEP 的安全限量(0.3 mg·L⁻¹),但 DEP 的去除反应速率却随 DEP 浓度的增加而降低。这可归因于在 H₂O₂ 和 nZVI@SCH 用量一定的情况下,体系中产生的·OH 量也是一定的,DEP 初始浓度越高,

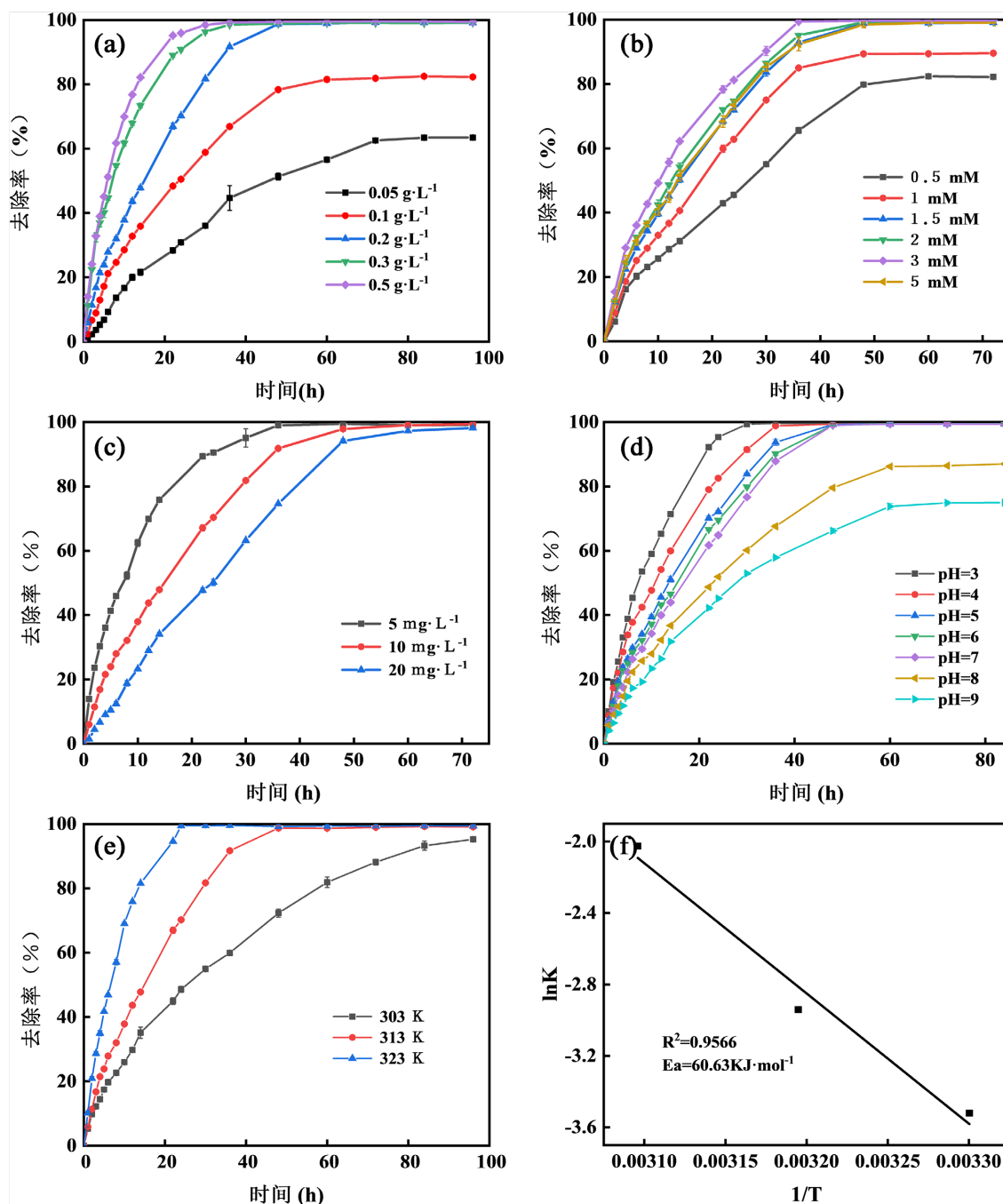


Figure 2. Effect of nZVI@SCH dosage (a), H_2O_2 concentration (b), initial concentration of DEP (c), solution initial pH (d) and temperature (e) on the DEP degradation efficiency by H_2O_2 catalyzed with nZVI@SCH , Arrhenius plots (f)

图 2. (a) nZVI@SCH 剂量、(b) H_2O_2 浓度、(c) DEP 初始浓度、(d) 初始 pH、(e) 温度对 nZVI@SCH 催化 H_2O_2 氧化降解水中 DEP 的影响、(f) Arrhenius 曲线

DEP 降解过程中产生的中间产物越多, 这些中间产物会与 DEP 竞争体系中的 $\cdot\text{OH}$, 从而导致 DEP 的降解速率变慢。此外, 还探究了 DEP 不同初始浓度下的降解动力学。

从表 1 可以看出, 对 3 个浓度 DEP 降解过程进行准一级动力学方程拟合的 R^2 值更大, 因此, 准一级反应动力学模型更符合 nZVI@SCH 催化 H_2O_2 氧化降解 DEP 的反应。

Table 1. Kinetics model and related parameters of the DEP oxidative degradation catalyzed by nZVI@SC_H with H₂O₂ as oxidant

表 1. nZVI@SC_H 催化 H₂O₂ 氧化降解 DEP 的动力学模型及相关参数

DEP 浓度, mg·L ⁻¹	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic equation		准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic equation	
	<i>k</i> ₁ , h ⁻¹	R ²	<i>k</i> ₂ , L·(mg·h) ⁻¹	R ²
5	0.0983	0.9985	0.1518	0.9597
10	0.0529	0.9877	0.1249	0.9222
20	0.0361	0.9799	0.1209	0.9193

3.2.4. pH 值的影响

从图 2(d)可知, 当体系的初始 pH ≤ 7.0 时, DEP 的去除率均能达到 99%以上, 说明在酸性和中性条件下, nZVI@SC_H 催化 H₂O₂ 氧化降解 DEP 的性能优异且稳定。随着 pH 值的降低, DEP 的降解速率逐步增大, pH 为 3 时, DEP 的准一级降解速率常数是 pH 为 9 时的 5 倍, 且铁的渗漏量也由 2.03 mg·L⁻¹ 增大到了 5.21 mg·L⁻¹。这是因为一方面, 酸性条件有利于 nZVI@SC_H 上铁纳米颗粒的溶解, 溶液中的 Fe²⁺催化的均相芬顿反应与催化剂上的铁纳米颗粒非均相反应协同作用, 极大地加快了 DEP 的降解速率[19]。另一方面酸性条件下的·OH 比碱性条件下的氧化活性更高, 更加稳定, 从而促进了 DEP 的降解[20]。当 pH 为 8 和 9 时, DEP 平衡时的去除率分别为 87.00%和 74.97%, 这是因为在碱性条件下 Fe³⁺会形成 Fe(OH)₃, 阻碍了体系中的铁循环, 从而使 DEP 的去除率降低。

3.2.5. 温度的影响

从图 2(e)和图 2(f)可知, 随着温度的上升, DEP 的去除率由 95.26%增加到 99.42%, DEP 的降解速率由 0.0296 h⁻¹ 增加到 0.1319 h⁻¹, 这是因为温度的上升增加了 DEP 与活性自由基碰撞频率, 使得 DEP 的降解效率提高。该反应为吸热反应, 根据 Arrhenius 公式计算得到表观活化能 E_a = 60.63 KJ·mol⁻¹, 高于扩散反应控制的过程(E_a ≤ 29 KJ·mol⁻¹), 说明 DEP 的非均相芬顿氧化降解为化学反应控制的过程。

3.3. nZVI@SC_H 催化过氧化氢降解 DEP 的机理探究

3.3.1. 反应过程中主要的氧化活性物质

在多相芬顿过程中, 羟基自由基(·OH)和超氧阴离子/过氧化氢自由基(O₂^{·-}/HO₂[·])是负责有机污染物氧化降解的两种主要活性物种。在 nZVI@SC_H 活化 H₂O₂ 的过程中会产生多种氧化活性物种, 用以催化降解和矿化 DEP。为了深入了解降解机理, 探索各种活性物质在 DEP 氧化过程中的贡献, 研究进行了淬灭实验: 选择甲醇作为溶液本体(游离·OH)和催化剂表面(吸附态·OH)的·OH 清除剂, 三氯甲烷用于消除溶液中产生生成的 O₂^{·-}/HO₂[·], 邻菲罗啉用于络合可溶性亚铁离子, 结果如表 2 所示。

Table 2. Effect of 100 mM methanol, 15 mM trichloromethane and 0.1 mM o-phenanthroline on the catalytic oxidative degradation of DEP with H₂O₂ as oxidant

表 2. 100 mM 甲醇、15 mM 三氯甲烷和 0.1 mM 邻菲罗啉对 H₂O₂ 催化氧化降解 DEP 的影响

猝灭剂	浓度, mM	DEP 去除率, %
对照	0	99.21
甲醇	100	1.52
三氯甲烷	15	98.52
邻菲罗啉	0.1	63.92

如表 2 所示, 15 mM 三氯甲烷基本对 DEP 的去除没有抑制作用, DEP 的去除率仅由空白对照组的 99.21% 下降到 98.52%, 说明 $O_2^{\cdot-}$ 和 $HO_2^{\cdot}$ 在 DEP 降解中起到的作用很小。而添加 100 mM 甲醇后, DEP 去除率从 99.21% 降至 1.52%。添加 0.1 mM 邻菲罗啉时, 由于邻菲罗啉对 Fe^{2+} 的络合作用, 使溶液中游离的 Fe^{2+} 不能再与 H_2O_2 反应生成 $\cdot OH$, 致使 DEP 去除率下降至 63.92%, 而酵母上负载的 Fe^0 本身也能作为一种电子供体, 参与到 DEP 的非均相芬顿反应降解。这些结果表面 $nZVI@SC_H$ 催化 H_2O_2 氧化降解 DEP 是溶液中 Fe^{2+} 催化的均相 Fenton 氧化与 $nZVI@SC_H$ 上铁纳米颗粒催化的非均相 Fenton 反应共同作用的结果, 且 $nZVI@SC_H/H_2O_2$ 体系主要通过非均相 Fenton 反应降解 DEP。

3.3.2. 材料表征

图 3 是 $nZVI@SC_H$ 催化降解 DEP 前后的 SEM 图, 反应前的 $nZVI@SC_H$ 表面分布有形状、大小不同的颗粒, 用 Image J 软件计算得到这些颗粒的平均粒径为 (31.54 ± 0.72) nm。图 3(a) 和图 3(b) 对比可知, 催化 DEP 降解后, 回收的 $nZVI@SC_H$ 表面比较光滑。这是由于在 DEP 催化氧化降解过程中, $nZVI@SC_H$ 上的纳米铁逐渐脱落渗漏到了溶液中, 导致 $nZVI@SC_H$ 上的纳米铁颗粒减少, 从而使 $nZVI@SC_H$ 表面变得比较光滑。

图 4 展示了 $nZVI@SC_H$ 与热处理酵母(SC_H)的 FT-IR 图谱。在负载纳米铁颗粒后 SC_H 的 O-H/N-H

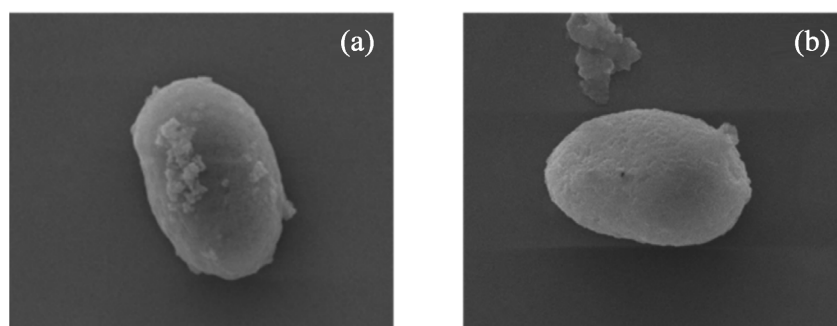


Figure 3. SEM image of $nZVI@SC_H$ before reaction (a); SEM images of $nZVI@SC_H$ after DEP removal (b) ($\times 10,000$)

图 3. $nZVI@SC_H$ 反应前的 SEM 图谱(a); 催化 DEP 降解后回收 $nZVI@SC_H$ 的 SEM 图谱(b) ($\times 10,000$)

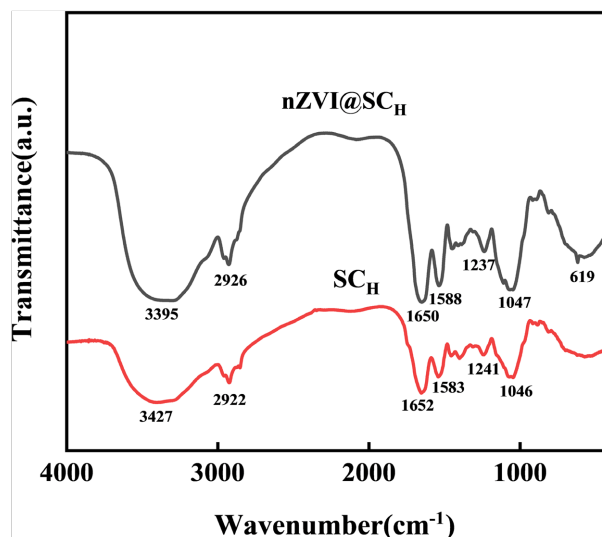


Figure 4. FT-IR spectra of $nZVI@SC_H$ and SC_H

图 4. $nZVI@SC_H$ 和 SC_H 的 FT-IR 光谱图

振动吸收峰从 3427 cm^{-1} 移动至 3395 cm^{-1} , C-H 振动吸收峰从 2922 cm^{-1} 移动至 2926 cm^{-1} , 而 P=O 伸缩振动峰虽然只从 1046 cm^{-1} 移至 1047 cm^{-1} 但其强度显著增大, 这说明酵母表面的官能团如羟基(-OH)、氨基(-NH₂)、羧基(-COOH)和磷酸基(-OPO₃²⁻)与纳米铁颗粒通过静电或配位键发生相互作用, 从而在锚定和稳定纳米颗粒中起到关键作用[21]。此外, 蛋白质酰胺 I 带从 1652 cm^{-1} 移动至 1650 cm^{-1} , 蛋白质酰胺 II 带从 1583 cm^{-1} 移动至 1588 cm^{-1} , 且两处吸收峰强度都显著增大。综上所述, 表明酵母表面的蛋白质和各种官能团均参与了 nZVI@SCH 的合成[22]。而在 619 cm^{-1} 处出现了一个新峰, 这归因于 Fe-O 键的振动, 表明纳米铁颗粒的成功负载到热处理酵母上。

从图 5(a)可以看出, nZVI@SCH 反应前的结合能 710.98 eV 、 286.4 eV 、 532.8 eV 处的峰分别属于 Fe、C 和 O 元素, 与反应后 nZVI@SCH 的 Fe、C 和 O 元素峰的位置变化不大。Fe2p 谱图 5(b)中, 在结合能为 706.7 eV 处出现了 Fe⁰ 峰, 该 Fe⁰ 系热处理酵母载体上吸附的 Fe²⁺被烟叶乙醇提取物还原所致。Fe²⁺ (711.01 eV 、 724.44 eV)和 Fe³⁺ (712.92 eV 、 726.72 eV) 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 特征峰的出现, 表明 nZVI@SCH 表面形成了一层铁氧化/氢氧化物[23]。催化 DEP 降解后, Fe2p 谱中 706.7 eV 处 Fe⁰ 峰消失, Fe²⁺峰强度降低, Fe³⁺峰强度升高, 说明 nZVI@SCH 上的 Fe⁰ 被氧化成了 Fe²⁺和 Fe³⁺。C1s 谱图 5(c)中, 284.8 eV 、 286.17 eV 、 287.95 eV 处的特征峰分别属于 C-C、C-O、O=C 键, 催化 DEP 降解后 284.8 eV 处的 C-C 峰含量占比

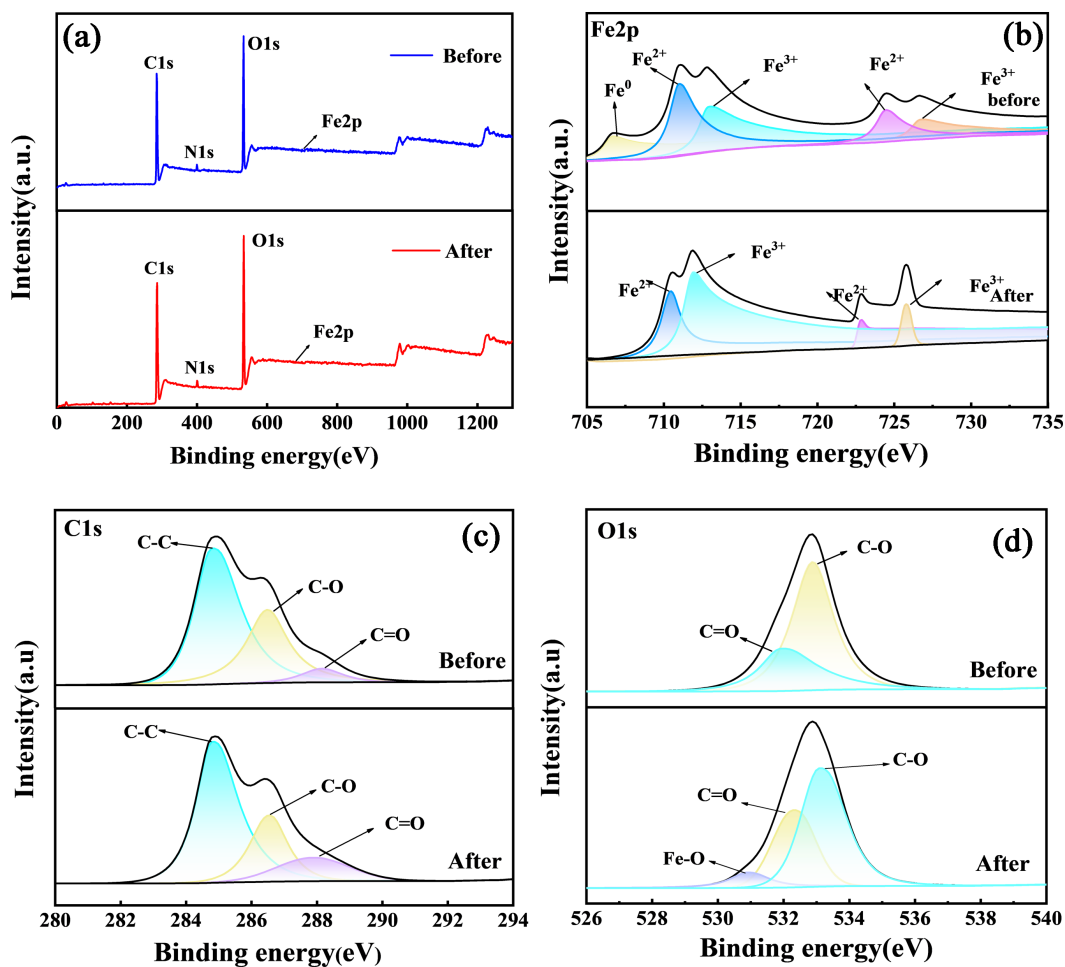


Figure 5. High-resolution XPS survey spectra (a), Fe2p spectra (b), C1s spectra (c), and O1s spectra (d) of nZVI@SCH before and after reaction

图 5. 反应前后 nZVI@SCH 的高分辨率 XPS 全谱(a)、Fe2p 谱(b)、C1s 谱(c)、O1s 谱(d)

增加了 10.64%，这可能是由于反应过程 DEP 或其降解产物吸附到 nZVI@SC_H 表面所导致。而 O1s 谱图 5(d) 中 531.92 eV、532.9 eV 处的特征峰则代表 O=C 和 C-O，nZVI@SC_H 催化 DEP 降解后，在 530.9 eV 处出现了 Fe-O 峰，进一步说明 nZVI@SC_H 表面的 Fe⁰ 发生了氧化反应。结合图 5(c) 和图 5(d)，可以推断 nZVI@SC_H 表面含有大量的羟基和羧基，含有这两种官能团的多酚、有机酸等还原性物质覆盖在 nZVI@SC_H 表面，有助于维持纳米铁颗粒的稳定性，防止其被过度氧化而失去活性[24]。

基于上述降解实验和材料表征，探究了 nZVI@SC_H 催化 H₂O₂ 降解 DEP 的机理，如图 6 所示。在均相反应的过程中，Fe⁰ 能与溶液中的 H₂O₂ 反应生成 Fe²⁺ (公式(4))，随后 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 反应生成具有强氧化性的羟自由基(公式(5))，促进 DEP 的降解。nZVI 可作为电子供体将其表面或附近产生的 Fe³⁺ 进一步还原为 Fe²⁺ (公式(6))；此外，Fe³⁺ 能继续与 H₂O₂ 反应生成 Fe²⁺ 和 HO₂·，促进了反应的铁循环(公式(7))。在非均相反应的过程中，外层的铁(氢氧化物)可以作为半导体，通过氧化物半导体促进电子转移(公式(8))；nZVI 的电子还能通过铁(氢氧化物)层表面暴露的活性金属位点传递，从而激活 H₂O₂，促进氧化活性物质的生成(公式(9)) [25] [26]。

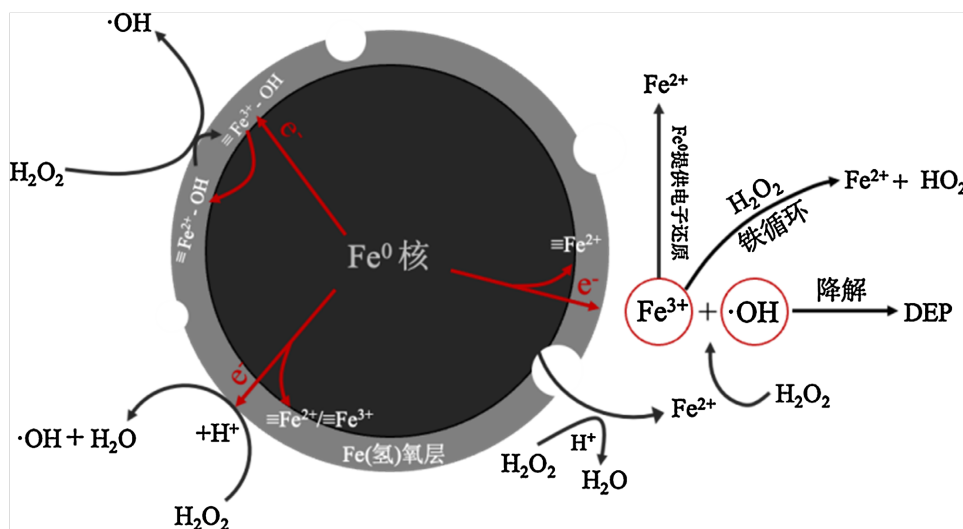


Figure 6. Schematic mechanism diagram of nZVI@SC_H catalyzing DEP degradation by H₂O₂

图 6. nZVI@SC_H 催化 H₂O₂ 降解 DEP 的机理图

4. 结论

本研究以热处理酵母为载体，采用绿色还原的方法，成功制备了热处理酵母载纳米零价铁 (nZVI@SC_H)，并探究了其催化 H₂O₂ 降解水中的 DEP 的性能，具体结论如下：

(1) nZVI@SC_H 催化 H₂O₂ 氧化降解 DEP 为化学反应控制的吸热过程，符合准一级反应动力学模型，

其表观活化能分别为 $60.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 在 nZVI@SC_H 投加量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 H_2O_2 用量为 1.5 mM 的条件下, 溶液初始 $\text{pH} = 3\sim 7$ 的范围内, 对 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEP}$ 的去除率均能达到 99% 以上, 残留的 DEP 均低于我国饮用水限量标准。

(3) 通过 SEM、FT-IR、XPS 这些表征技术, 证明了 Fe^0 被成功负载到酵母表面; 同时进行淬灭实验, 探究了反应过程中的氧化活性物种, 最终确定 $\cdot\text{OH}$ 在反应过程中起到主导作用。

基金项目

湖南省自然科学基金项目(2025JJ50331)。

参考文献

- [1] Azpiazu, C., Medina, P., Sgolastra, F., Moreno-Delafuente, A. and Viñuela, E. (2023) Pesticide Residues in Nectar and Pollen of Melon Crops: Risk to Pollinators and Effects of a Specific Pesticide Mixture on *Bombus Terrestris* (Hymenoptera: Apidae) Micro-Colonies. *Environmental Pollution*, **326**, Article ID: 121451. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121451>
- [2] Wang, Z., Ma, J., Wang, T., Qin, C., Hu, X., Mosa, A., et al. (2023) Environmental Health Risks Induced by Interaction between Phthalic Acid Esters (PAEs) and Biological Macromolecules: A Review. *Chemosphere*, **328**, Article ID: 138578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138578>
- [3] Liu, R., Bao, K., Yao, S., Yang, F. and Wang, X. (2018) Ecological Risk Assessment and Distribution of Potentially Harmful Trace Elements in Lake Sediments of Songnen Plain, NE China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **163**, 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.037>
- [4] 林家宝, 孙雨豪, 王建, 等. 土壤中邻苯二甲酸酯的高效液相色谱检测方法[J]. 中国环境科学, 2023, 43(2): 756-763.
- [5] Lv, X., Zhou, C., Shen, Z., Zhang, Y., He, C., Du, Y., et al. (2023) Waste Leather Derived Porous Carbon Boosted Fenton Oxidation Towards Removal of Diethyl Phthalate: Mechanism and Long-Lasting Performance. *Journal of Hazardous Materials*, **458**, Article ID: 132040. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132040>
- [6] Li, X., Xiao, B., Wu, M., Wang, L., Chen, R., Wei, Y., et al. (2020) In-Situ Generation of Multi-Homogeneous/Heterogeneous Fe-Based Fenton Catalysts toward Rapid Degradation of Organic Pollutants at near Neutral pH. *Chemosphere*, **245**, Article ID: 125663. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125663>
- [7] Guo, S., Yuan, N., Zhang, G. and Yu, J.C. (2017) Graphene Modified Iron Sludge Derived from Homogeneous Fenton Process as an Efficient Heterogeneous Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, **238**, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.033>
- [8] Wang, J. and Tang, J. (2021) Fe-based Fenton-Like Catalysts for Water Treatment: Preparation, Characterization and Modification. *Chemosphere*, **276**, Article ID: 130177. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130177>
- [9] 梁啸夫, 刘东方. nZVI@BC 活化 PMS 氧化高硫酸盐废水中亚甲基蓝的研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(5): 53-58.
- [10] 聂双柳, 王鹏, 柳听义. 硫化纳米零价铁去除水相中污染物的研究进展[J/OL]. 环境化学, 1-13. <https://link.cnki.net/urlid/11.1844.X.20250113.1647.010>, 2025-06-23.
- [11] Pirsaeheb, M., Gholami, T., Seifi, H., Dawi, E.A., Said, E.A., Hamoodi, A.M., et al. (2024) Green Synthesis of Nanomaterials by Using Plant Extracts as Reducing and Capping Agents. *Environmental Science and Pollution Research*, **31**, 24768-24787. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32983-x>
- [12] Bao, Z., Li, J., Wang, X., Luo, S., Du, N., Gao, N., et al. (2025) Nano Zero-Valent Iron with a Self-Forming Co-Catalytic Surface for Enhanced Fenton-Like Reactions. *Environmental Research*, **267**, Article ID: 120736. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120736>
- [13] Zhang, Y., Tang, Y., Yan, R., Liang, S., Liu, Z. and Yang, Y. (2024) Green-Synthesized, Biochar-Supported nZVI from Mango Kernel Residue for Aqueous Hexavalent Chromium Removal: Performance, Mechanism and Regeneration. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **71**, 91-101. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2024.04.009>
- [14] 陈芊如, 孟娜, 马斯琦, 等. 烟草废弃物资源综合利用研究进展[J]. 江西农业学报, 2024, 36(1): 146-153.
- [15] 彭国勋, 李平, 吴锡刚, 等. 烟草废弃物资源化利用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(9): 4036-4038.
- [16] 李超, 王冰, 李明洋, 等. 烟草有机废弃物资源化利用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(7): 1435-1448.
- [17] 刘也峰, 曾双晴, 邓大乐, 等. 改性酵母载纳米铁对水中甲基橙的吸附性能研究[J]. 化学与生物工程, 2023, 40(6):

- 22-27, 39.
- [18] Park, J., Wang, J.J., Park, K.H. and Seo, D. (2020) Heterogeneous Fenton Oxidation of Methylene Blue with Fe-Impregnated Biochar Catalyst. *Biochar*, **2**, 165-176. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00051-5>
 - [19] Lu, B., Fang, Z. and Tsang, P.E. (2024) Key Role of *Phyllanthus emblica* L. Fruit Extract Promotes ZVI/H₂O₂ Process: Rich Titratable Acid, Suitable Chelating Ability, and Antioxidant Capacity. *Environmental Science and Pollution Research*, **31**, 55422-55436. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34644-5>
 - [20] Long, L., Mao, Y., Liu, L., Chen, Y., Shao, Q., Liu, Z., *et al.* (2025) Prolonged Degradation of Organic Contaminants by Fe(II)/Peracetic Acid: Unraveling the Roles of Coexisting H₂O₂ and pH. *Journal of Hazardous Materials*, **489**, Article ID: 137567. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137567>
 - [21] Song, R., Bai, B., Puma, G.L., Wang, H. and Suo, Y. (2015) Biosorption of Azo Dyes by Raspberry-Like Fe₃O₄@Yeast Magnetic Microspheres and Their Efficient Regeneration Using Heterogeneous Fenton-Like Catalytic Processes over an Up-Flow Packed Reactor. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **115**, 547-562. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0854-z>
 - [22] Mohan Kumar, K., Mandal, B.K., Siva Kumar, K., Sreedhara Reddy, P. and Sreedhar, B. (2013) Biobased Green Method to Synthesise Palladium and Iron Nanoparticles Using *Terminalia chebula* Aqueous Extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **102**, 128-133. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.015>
 - [23] Yang, Y., Xu, L., Li, W., Fan, W., Song, S. and Yang, J. (2019) Adsorption and Degradation of Sulfadiazine over Nanoscale Zero-Valent Iron Encapsulated in Three-Dimensional Graphene Network through Oxygen-Driven Heterogeneous Fenton-Like Reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **259**, Article ID: 118057. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118057>
 - [24] Yi, Y., Tu, G., Tsang, P.E., Xiao, S. and Fang, Z. (2019) Green Synthesis of Iron-Based Nanoparticles from Extracts of *Nephrolepis auriculata* and Applications for Cr(VI) Removal. *Materials Letters*, **234**, 388-391. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.137>
 - [25] Thomas, N., Dionysiou, D.D. and Pillai, S.C. (2021) Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances. *Journal of Hazardous Materials*, **404**, Article ID: 124082. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
 - [26] Li, W., Zhou, Z., Chen, Z., Chen, L., Tang, J. and Zhang, L. (2024) Adsorption and Degradation of Tetracycline Hydrochloride in Aqueous Solutions Using Activated Carbon with Fe/Ag Nanoparticles. *Materials Today Communications*, **39**, Article ID: 108504. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108504>