

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.12
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染源及控制区划分	闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启 (5215)
2015~2018年我国PM _{2.5} 健康损害价值的动态评估	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (5225)
2011~2017年中国PM _{2.5} 多尺度时空分异特征分析	杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮 (5236)
关中地区PM _{2.5} 时空演化及人口暴露风险	黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨 (5245)
中原城市冬季两次重污染形成机制及来源	贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉 (5256)
西北工业城市冬季PM _{2.5} 污染特征及理化性质	杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽 (5267)
基于PMF模型的PM _{2.5} 中金属元素污染及来源的区域特征分析	邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏 (5276)
重庆主城区降尘中重金属污染特征及评价	张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达 (5288)
鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析	孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞峰, 许彩琴 (5295)
杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽 (5306)
成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏 (5316)
石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析	王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷 (5325)
厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析	吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕 (5336)
建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单	梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国 (5345)
我国西北工业区城市大气多氯联苯来源及健康风险	毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民 (5352)
基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征	黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏 (5362)
新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析	卓海华, 姜保峰, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静 (5371)
三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征	钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠 (5381)
衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价	张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮 (5389)
宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征	崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌 (5400)
梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析	江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀 (5410)
汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子	赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发 (5419)
山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险	王世亮, 曹雪雅 (5428)
太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析	吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建 (5438)
岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价	叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕 (5448)
澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素	孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生 (5458)
白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性	申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升 (5470)
生物炭粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响	王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠 (5480)
Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ 异质结光催化降解四环素-铜复合物	黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍 (5488)
超滤膜负载UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制	尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭 (5500)
低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试	廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳 (5509)
盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响	高京, 张少华, 王锐, 金鹏康 (5518)
限NH ₄ ⁺ 和限NO ₂ ⁻ 厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征	宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (5527)
厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性	闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (5535)
二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能	毕薇薇, 阮书瑜, 陈昊傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖 (5544)
中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析	赵靓, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫 (5552)
我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术	窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明 (5562)
晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明 (5571)
广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价	叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章 (5579)
胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果	王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊 (5589)
毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能	赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩 (5600)
大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解	杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5609)
1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性	韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍 (5617)
铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征	贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏 (5628)
生物炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响	崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰 (5636)
废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响	侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余嫻, 杨林章 (5648)
基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析	夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥 (5656)
氮肥和秸秆还田方式对麦玉轮作土壤N ₂ O排放的影响	许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪 (5668)
《环境科学》第41卷(2020年)总目录	(5677)
《环境科学》征订启事(5344)	
《环境科学》征稿简则(5361)	
信息(5287, 5499, 5508)	

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结光催化降解四环素-铜复合物

黄文鑫¹, 魏虎¹, 蒋彩云², 王玉萍^{1*}

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 南京 210023; 2. 江苏经贸职业技术学院工程技术学院, 江苏省食品安全工程技术研发中心, 南京 210007)

摘要: 利用溶剂热法制备了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结材料, 采用 XRD、TEM、UV-Vis、XPS 和光电流响应等表征手段对异质结材料的形貌结构、化学组成和光电性能进行了表征。利用所合成的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 对四环素 (TC) 及四环素-铜 (TC-Cu) 复合物进行光催化降解。考察了溶液的初始 pH、TC 初始浓度及 TC 与 Cu^{2+} 复合量比对 TC 降解效果的影响。通过自由基捕获实验及中间产物的鉴定探讨了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 光催化降解 TC 和 TC-Cu 过程的主要活性自由基、中间产物及降解机制; 并利用小球藻生长抑制率实验评估了光催化降解过程的毒性。结果表明所制备的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结是均匀的纳米片, 带隙能为 1.76 eV。 Bi_2MoO_6 与 Bi_2S_3 质量比为 3:1 (MS-0.3) 异质结对 TC 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和量比为 2:1 的 TC 与 Cu^{2+} 的中性溶液表现出最强的光催化性能, 反应 60 min 后, TC-Cu 中 TC 的去除率和溶液的矿化率分别为 85.63% 和 52.94%。活性基团捕获实验的结果表明, 该异质结在可见光下主要的活性物种是 $\cdot\text{O}_2^-$ 。生长抑制率实验结果表明, Cu^{2+} 的存在降低了复合物中 TC 光催化降解产物的毒性, 光催化氧化可以有效去除复合物中的抗生素。

关键词: 光催化; 四环素; 铜离子; 复合物; 降解机制

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5488-12 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202001213

Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ Heterojunction

HUANG Wen-xin¹, WEI Hu¹, JIANG Cai-yun², WANG Yu-ping^{1*}

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Jiangsu Institute of Commerce Department of Engineering and Technology, Nanjing 210007, China)

Abstract: $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ heterojunctions were synthesized by the solvothermal method. The morphology, chemical composition, and photoelectric properties of the heterojunction materials were characterized by XRD, TEM, UV-Vis, XPS, and I-T. Tetracycline (TC) and tetracycline-copper (TC-Cu) composites were degraded by the as-prepared heterojunctions under visible light. The effects of pH, initial concentration of TC, and molar ratio of TC to Cu^{2+} on the degradation efficiency of TC were investigated. Additionally, the main active radicals, intermediates, and mechanisms were ascertained by in situ capture experiments and the identification of intermediates. The toxicities of TC and TC-Cu before and after degradation were evaluated by chlorella growth inhibition experiments. The results showed that the prepared $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ heterojunction was a uniform nanosheet and its band gap was 1.76 eV. Bi_2MoO_6 and Bi_2S_3 with a mass ratio of 3:1 (MS-0.3) exhibited a composite ratio of TC and Cu^{2+} was 2:1 and had the best photocatalytic performance. When the concentration of TC was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with neutral solutions, after reacting for 60 min, the degradation rate of TC and mineralization rate of the solution for TC-Cu were 85.63% and 52.94%, respectively. The results of active group capture experiments showed that the main active group of the heterojunction was the $\cdot\text{O}_2^-$ radical in visible light. In addition, the results of growth inhibition experiments showed that the presence of Cu^{2+} reduces the toxicity of TC photocatalytic degradation products in the TC-Cu complex, and the antibiotics can be effectively removed in the TC-Cu complex by photocatalytic oxidation.

Key words: photocatalytic; tetracycline; copper ion; complex; degradation mechanism

抗生素和重金属常被作为饲料添加剂应用于预防、治疗疾病和促进畜牧业的增长等方面^[1]。由于抗生素不能被完全吸收, 含抗生素母体的废水被排放到水生环境中, 导致抗生素耐药性增加, 对生态环境和人类健康造成危害^[2]。重金属经常被作为生长促进剂添加到动物饲料中, 其具有生物蓄积性和不可降解性^[3]。近年来, 随着养殖业的发展, 在水环境中, 重金属和抗生素污染以复合污染的形式出现^[4]。由于四环素分子中含有羟基和氨基等基团, 可能与废水中的金属离子发生络合作用, 从而改变

它们对环境影响, 产生更加复杂的毒理效应^[5,6]。张文婕等^[7]对抗生素与重金属复合污染对土壤过氧化氢酶活性的影响进行分析, 发现复合污染下, 抗生素和 Cu 的交互作用存在差异, 表现为拮抗和协同两种; 恩诺沙星 (ENR) 与 Cu 复合污染对过氧化氢酶活性的影响随污染物浓度增加先抑制后激活; 高

收稿日期: 2020-01-30; 修订日期: 2020-06-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51578295)

作者简介: 黄文鑫 (1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化降解抗生素-铜复合物, E-mail: 511032157@qq.com

* 通信作者, E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

浓度土霉素(OTC)和磺胺二甲基嘧啶(SM2)与Cu复合污染处理14 d后,产生抑制作用. Deng等^[8]的研究发现,相对纯TC,低浓度的 Cu^{2+} 与TC共存条件下,对酶活性的抑制降低、而高浓度的 Cu^{2+} 与TC共存条件下,对酶活性的抑制升高. 因此,迫切需要寻找有效去除废水中与金属复合的抗生素的方法^[9].

目前报道的废水中重金属与抗生素复合污染物的处理方法包括氯化法^[10]、光催化法^[11]、吸附法^[12]和膜分离法^[13]. 半导体光催化技术因其成本低、环境友好、降解效率高和反应稳定性好等优点受到广泛关注^[14]. 目前已有许多关于光催化氧化技术处理含四环素废水的报道^[15,16],但对通过光催化降解技术处理四环素-铜复合物的研究很少. 在众多的材料中,纳米 TiO_2 可以降解抗生素^[17],但 TiO_2 仅有紫外活性,对可见光利用率较低,对抗生素的氧化和矿化效率较低^[18],并且 TiO_2 会对生物体产生毒性^[19]. Bi_2MoO_6 作为最重要的 Aurivillius 氧化物之一^[20],具有较低带隙,较好的热稳定性. 但是其光生电子-空穴极易复合,量子效率较低. 为了抑制电子和空穴的快速复合,采取半导体复合^[21]等修饰改性手段,可以增强 Bi_2MoO_6 的光催化活性,提高可见光的利用率. Qiao等^[22]的研究发现 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结对 Cr(VI) 的光催化去除速率分别为纯 Bi_2MoO_6 和 Bi_2S_3 约55和5.7倍.

本文利用溶剂热法合成了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结光催化剂,考察了可见光下该异质结材料对TC-Cu复合物中TC的光催化降解效果,探讨了溶液的初始pH、TC初始浓度以及TC与 Cu^{2+} 量比(mol/mol)等条件对TC降解的影响,分析了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 光催化体系对TC-Cu的降解机制和反应机制,并利用小球藻生长抑制率实验对降解过程中的生物毒性进行评价.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:四环素(tetracycline,TC)和五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)购于上海新宝精细化工厂;五水合硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和五水硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 购于国药集团化学试剂有限公司;四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 购于合肥工业大学化学试剂厂;小球藻(chlorella)由中国科学院武汉水生生物研究所提供. 以上药品均为分析纯. 本实验用水均为去离子水.

主要仪器:光化学反应仪(XPA-7型,南京晋江机电)、紫外-可见分光光度计(TU-1901型,北京普

析通用仪器有限责任公司)、总有机碳测定仪(日本岛津VCSN型)、光照培养箱(GZL-P280B型,合肥华德利)和Agilent 1290 DAD-HPLC system (Agilent Technologies, American).

1.2 催化剂制备

Bi_2MoO_6 的制备:称取2 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到25 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硝酸中,搅拌30 min;加入2 mmol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 到上述溶液中,继续搅拌30 min. 然后用氨水将溶液的pH调至7.0,将溶液转移至100 mL水热反应釜中,置于160℃烘箱中反应6 h. 自然冷却后通过离心获得沉淀,所得沉淀用乙醇和去离子水洗涤,置于烘箱中60℃烘干待用.

Bi_2S_3 的制备:称取0.5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到40 mL去离子水中搅拌30 min,然后将0.75 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 加入到上述溶液中搅拌1 h. 将所得溶液转移至100 mL水热反应釜中24 h. 自然冷却后通过离心获得沉淀,所得沉淀用乙醇和去离子水洗涤,置于烘箱中60℃烘干,然后在400℃下煅烧3 h.

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的制备: Bi_2MoO_6 和 Bi_2S_3 按一定比例加入到30 mL去离子水中,超声20 min. 所得溶液转移至100 mL水热反应釜中,置于100℃烘箱中反应10 h. 自然冷却后通过离心获得沉淀,所得沉淀用乙醇和去离子水洗涤. 实验中 Bi_2MoO_6 与 Bi_2S_3 质量比分别为1:0.2、1:0.3、1:0.5和1:1,对应样品分别记为MS-0.2、MS-0.3、MS-0.5和MS-1.

1.3 材料表征

X射线衍射(XRD)采用日本理学公司的D/max-rc型X射线粉末衍射仪;透射电子显微镜(TEM)采用日本HITACHI公司的H-7650型透射电子显微镜测量;电化学性能采用上海辰华仪器有限公司的CHI660电化学工作站测量;样品表面的成分和元素化学状态分析通过美国Thermo Fisher Scientific的Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪进行.

1.4 光催化活性测试

光催化降解实验采用XPA-7型光化学反应仪,以自来水为冷却水,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl或NaOH调节溶液的pH值. 以350 W的氙灯(加420 nm滤光片)为可见光光源,为了消除吸附作用的影响,将溶液置于黑暗处吸附30 min. 每隔10 min取样一次,样品高速离心15 min后,取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定溶液的吸光度. 用公式(1)计算光催化去除率;用公式(2)计算溶液总有机碳的去

除率.

$$D = c_t/c_0 = A_t/A_0 \quad (1)$$

式中, A_0 为样品溶液达到吸附-解吸平衡时的吸光度, A_t 为光照一定时间后溶液的吸光度. c_0 为样品溶液达到吸附-解吸平衡时的浓度, c_t 为不同反应时间的浓度.

$$D = \text{TOC}_t/\text{TOC}_0 \quad (2)$$

式中, TOC_0 为样品溶液达到吸附-解吸平衡时总有机碳的含量, TOC_t 为不同反应时间总有机碳的含量.

1.5 活性物质捕获实验

为了判断在光催化反应过程不同活性物质的作用, 分别以异丙醇 (IPA, $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、对苯醌 (BQ, $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、碘化钾 (KI, $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和硝酸银 (AgNO_3 , $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 e^- 的猝灭剂, 通过在可见光照射下催化剂对含各种自由基猝灭剂的 TC 和 TC-Cu 溶液的降解效果, 判断影响光降解效果的主要活性种类.

1.6 HPLC-MS 分析

本实验采用 6460 QQQ MS 接口的 Agilent 1290 DAD-HPLC 对光催化降解 TC 和 TC-Cu 的中间产物进行测定. 采用 Synchronis C18 色谱柱 ($150 \times 4.6 \text{ mm}$, $2.6 \mu\text{m}$ 粒径, Thermo Fisher Scientific, Shanghai, China), 柱温 30°C ; 二元流动相由 A (0.1% 甲酸) 与 B (甲醇) 组成, 流动相比比例为 A:B = 60:40; 流速为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温设定为 30°C . 使用以下设置在 ESI 正离子模式下进行分析: 雾化器压力 206.8 kPa (30 psi), Vcap 电压 3500 V , 碎裂电压 135.0 V , 喷嘴电压 1000 V , 以及过热氮气鞘气流速 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.7 降解过程毒性测定: 小球藻生长抑制率实验

本实验所用容器为 200 mL 锥形瓶, 小球藻培养量为 80 mL , 每组设平行样 3 个. 小球藻培养温度为 25°C , 光照强度为 9000 lx , 时间设置昼夜比 12 h: 12 h; 初始藻液密度大于 $1.9 \times 10^6 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($\lambda = 680 \text{ nm}$ 下的光密度为 0.025); 培养时间 7 d.

通过紫外分光光度计在 680 nm 下测定细胞悬浮液中的光密度以监控培养品的生长状况, 绘制生长曲线. 测试样品对小球藻的生长抑制率由公式 (3) 和 (4) 计算:

$$\mu = (\ln N_n - \ln N_1)/(t_n - t_1) \quad (3)$$

$$i = (\mu_c - \mu_t)/\mu_c \times 100\% \quad (4)$$

式中, N_1 为 t_1 时刻的细胞数 (cell), N_n 为 t_n 时刻的细胞数 (cell), μ 为平均生长速率 ($\text{cell} \cdot \text{min}^{-1}$), $(t_n - t_1)$ 为培养时间 (min), i 为生长抑制率 (%), μ_c 为对照组的平均生长速率 ($\text{cell} \cdot \text{min}^{-1}$), μ_t 为处理组

的平均生长速率 ($\text{cell} \cdot \text{min}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 催化剂理化性质表征

利用 XRD 对 Bi_2MoO_6 、 Bi_2S_3 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结催化剂进行分析, 结果见图 1. 从中可知, Bi_2MoO_6 在 2θ 为 28.31° 、 32.58° 和 47.18° 的特征衍射峰分别对应于 Bi_2MoO_6 (JCPDS # 21-0102) 的 (131)、(200) 和 (062) 晶面. Bi_2S_3 的特征峰位置与正交晶系材料 Bi_2S_3 的标准卡片 (JCPDS No. 17-0320) 相对应, 特别是在 2θ 为 24.91° 、 28.77° 和 31.96° 处的衍射峰分别对应于 (130)、(211) 和 (221) 晶面. 在复合材料的 XRD 谱图中对应于 Bi_2MoO_6 和 Bi_2S_3 的所有特征衍射峰. 随着 Bi_2S_3 掺杂量增多, Bi_2MoO_6 特征衍射峰强度降低, Bi_2S_3 特征衍射峰强度增大. 加入 Bi_2S_3 后, 无其他衍射峰出现, 主峰没有位移但结晶度有所下降. 这可能是因为 Bi_2S_3 对 Bi_2MoO_6 的晶化程度有抑制作用^[23].

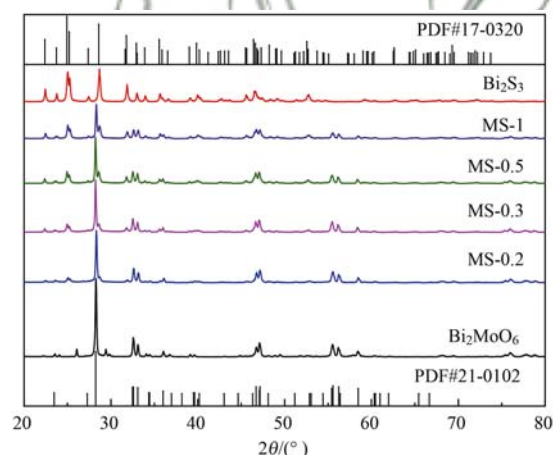
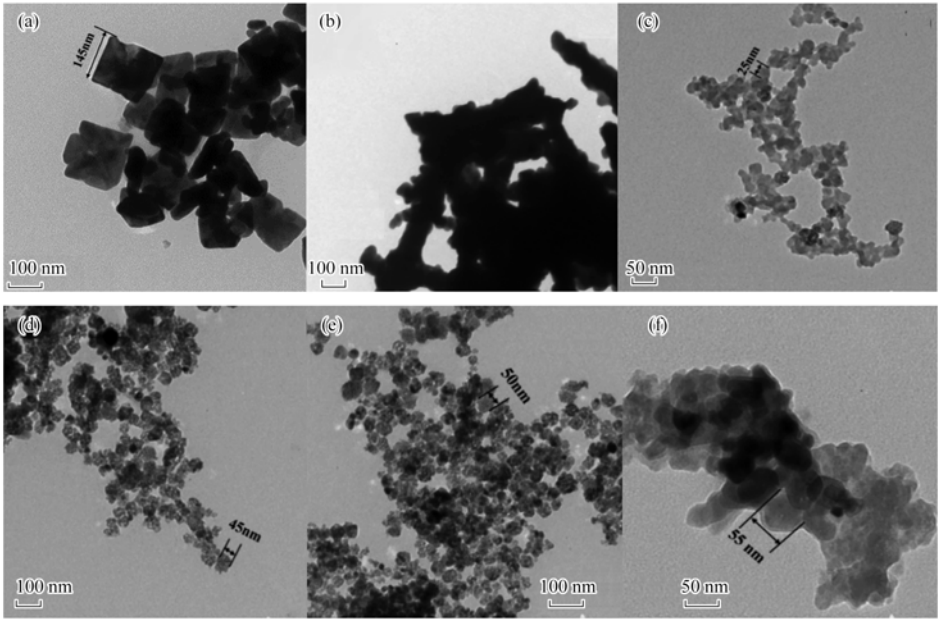


图 1 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples

图 2 为 Bi_2MoO_6 、 Bi_2S_3 和不同质量比的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的 TEM 图片. 从图 2(a) 中可见, 纯 Bi_2MoO_6 呈规则纳米片状, 边长约为 145 nm ; 从图 2(b) 中可见, Bi_2S_3 呈蜷缩的棒状; 从图 2(c) ~ 2(f) 中可见, 不同比例的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料均为大小均匀的纳米片. 随着 Bi_2S_3 掺杂比例增加, 纳米片直径增加, 且纳米片团聚程度增加.

图 3 为制备材料的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布. 从中可知, 该等温线是典型的第 IV 类等温线, 说明样品具有介孔结构^[24]. 由 N_2 吸附-脱附测试结果可知, 材料的孔径主要位于 $2 \sim 20 \text{ nm}$ 之间. 另外, 从表 1 可知 MS-0.3 比单一材料有更大的比表面积, 这更有利于复合材料对 TC 和 TC-Cu 的吸附. 同时材料的介孔结构有利于可见光的吸收, 可有效减少电子-空穴的复合, 促进光催化材料对 TC 和



(a) Bi₂MoO₆; (b) Bi₂S₃; (c) MS-0.2; (d) MS-0.3; (e) MS-0.5; (f) MS-1

图2 样品的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of samples

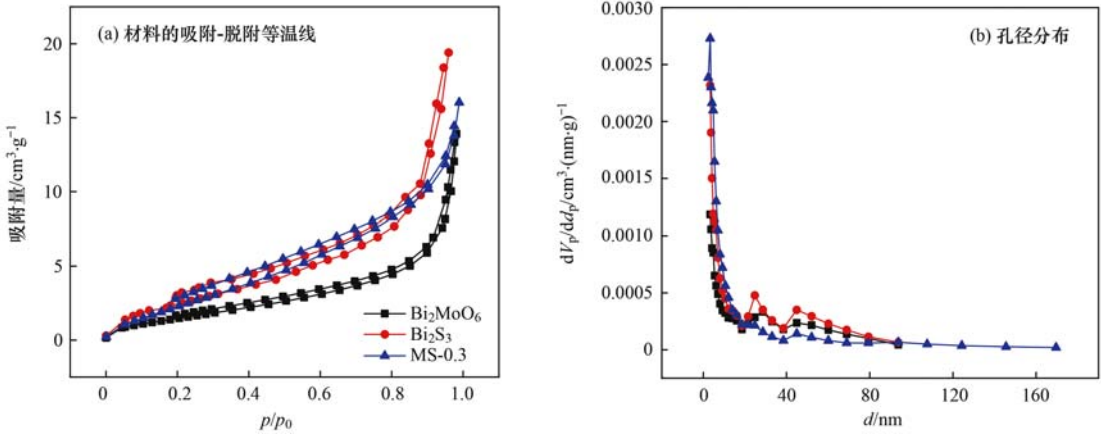


图3 合成材料的比表面积数据

Fig. 3 Data graph of specific surface area of synthetic materials

表1 样品的比表面积、孔容以及孔径
Table 1 Specific surface area, pore volume,
and pore size of the sample

项目	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
Bi ₂ MoO ₆	6.330	0.022	13.58
Bi ₂ S ₃	12.22	0.025	8.120
Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ -0.3	10.95	0.030	10.96

TC-Cu 的降解。

采用 XPS 测试对 Bi₂MoO₆、Bi₂S₃ 和 MS-0.3 的化学组成及化学状态进行分析,实验结果见图 4。从图 4(a) XPS 全谱中可见,所制备样品中的元素,与其结构式一致,其中 C 1s(284.8 eV)光谱用作计算其他元素结合能的参考^[22]。分别对这 4 种元素进行 HR XPS 分析,从图 4(b)可见,Bi 4f 在 159.6 eV

和 164.9 eV 处出现两个峰,分别对应 Bi 4f 7/2 和 Bi 4f 5/2 的结合能,自旋轨道分裂为 5.3 eV,对应于 MS-0.3 中的 Bi 元素; S 2p 在 159.6 eV 和 165.1 eV 的特征峰对应于 S 2p 3/2 和 S 2p 1/2 的结合能[图 4(c)],与纯 Bi₂S₃ 中 S 的结合能相比,复合材料中 S 2p 的结合能向低场方向偏移,表明 S 得电子。Mo 3d 在束缚能为 232.7 eV 和 235.9 eV 处的峰归于 Mo 3d 5/2 和 Mo 3d 3/2[图 4(d)]^[24],Mo 3d 在 235.9 eV 处的峰归于 Mo—O 键的形成。图 4(e)为 O 1s 的光谱,在 MS-0.3 中,O 1s 可以拟合成两个峰,结合能为 529.6 eV 的峰可归于 Bi—O 键;结合能为 530.8 eV 的峰可归于 Mo—O 键^[25];Bi₂S₃ 中 O 的结合能峰值为 531.3 eV,这可能是吸附于表面的 H₂O 中的 O—H 键。与纯 Bi₂S₃ 和 Bi₂MoO₆ 相比,MS-0.3 异质结中各元素峰的结合能出现偏移,

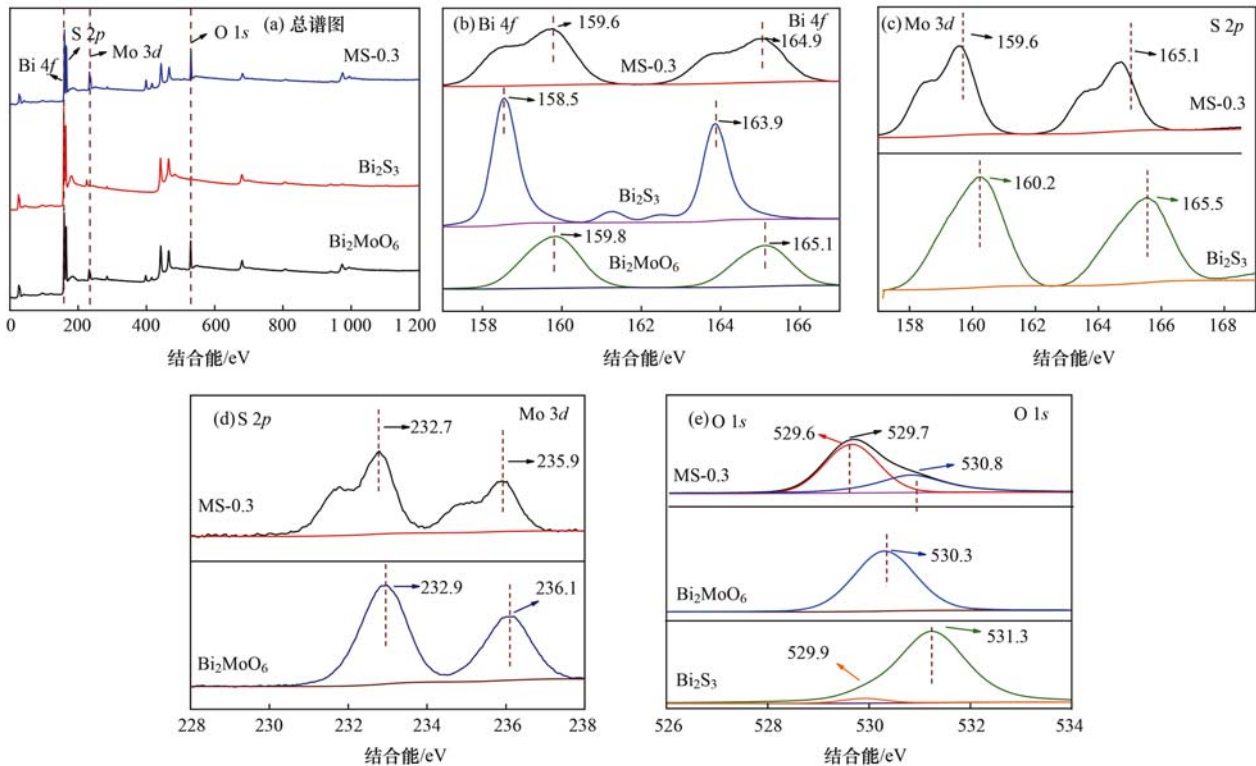


图4 Bi_2MoO_6 、 Bi_2S_3 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -0.3 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of Bi_2MoO_6 , Bi_2S_3 , and $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -0.3

这是由于异质结中 Bi_2S_3 和 Bi_2MoO_6 之间的电子转移引起的^[26].

2.2 复合物的光催化降解

2.2.1 异质结材料的光催化性能

催化剂的光催化性能通过可见光下对 TC 和 TC-Cu 的光催化降解来评价. 本实验中 TC 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、TC 与 Cu^{2+} 量比为 1:1、TC 和 TC-Cu 溶液的 pH 分别约为 5.5 和 4.95, 相关实验结果如图 5 所示. 从图 5(a) 可知, 只有光照而无催化剂时, TC 和 TC-Cu 的浓度基本无变化, 表明 TC 和 TC-Cu 溶液光稳定性良好. 与纯 Bi_2S_3 和 Bi_2MoO_6 相比,

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结具有更高的光催化活性, 尤其是 MS-0.3 样品, 60 min 内对纯 TC 和 TC-Cu 复合物中 TC 的去除率分别为 79.17% 和 75%. 而随着 Bi_2S_3 量的增加, TC 的去除率下降. 由图 5 可知, 除了 MS-0.2, 其它材料对 TC 的去除率略高于 TC-Cu, 这可能是因为在该实验条件下, TC 与 Cu^{2+} 生成络合物导致 TC 在水中的溶解度降低, 阻碍了 TC 的氧化和水解^[27].

2.2.2 溶液的 pH 对光催化效率的影响

pH 值影响 TC 和 Cu^{2+} 在溶液中的形态和分布, 根据 TC 的 $\text{p}K_a$ 值(3.32、7.78 和 9.58) 调节溶液初

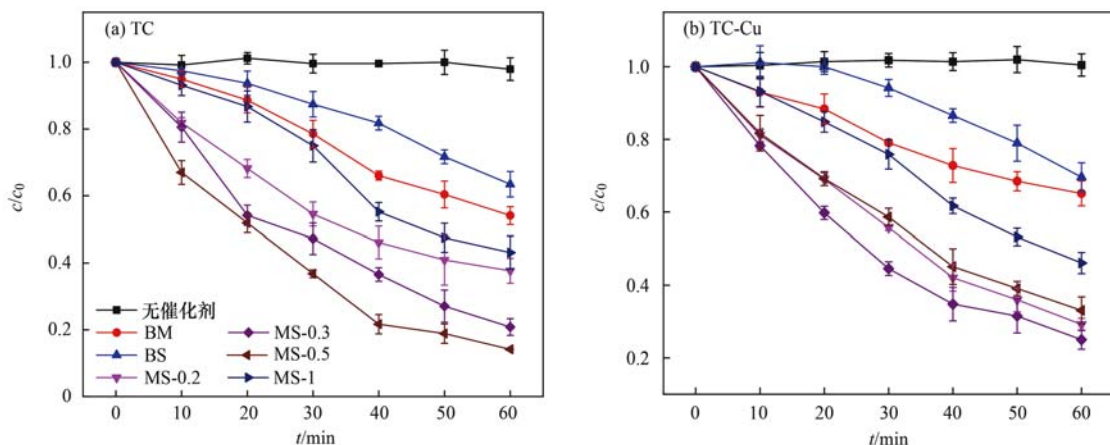


图5 不同样品光催化降解

Fig. 5 Photocatalytic degradation by different samples

始 pH 值分别为 2.5、5.5、7.0、8.5 和 9.5,研究了溶液的 pH 对 TC 和 TC-Cu 光催化降解的影响. 实验中 TC 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TC 与 Cu^{2+} 量比为 1:1、催化剂的加入量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和光照反应时间为 60 min,实验结果如图 6 所示. 从图 6(a)可知,实验条件下 Cu^{2+} 的存在对 TC 的降解有促进作用. 这可能是由于在所选 pH 范围内 Cu^{2+} 和 TC 发生络合作用形成络合物[如图 6(b)所示,在相对应的 pH 条件下 TC-Cu 的最大吸收波长相比 TC 有明显的红移],电子在络合物分子内传递,铜离子作为电子传递体

促进 TC 的氧化降解. 此外,铜离子还会通过捕获电子、空洞以及分离电子空洞、增加吸附量等方式促进 TC 的降解^[28].

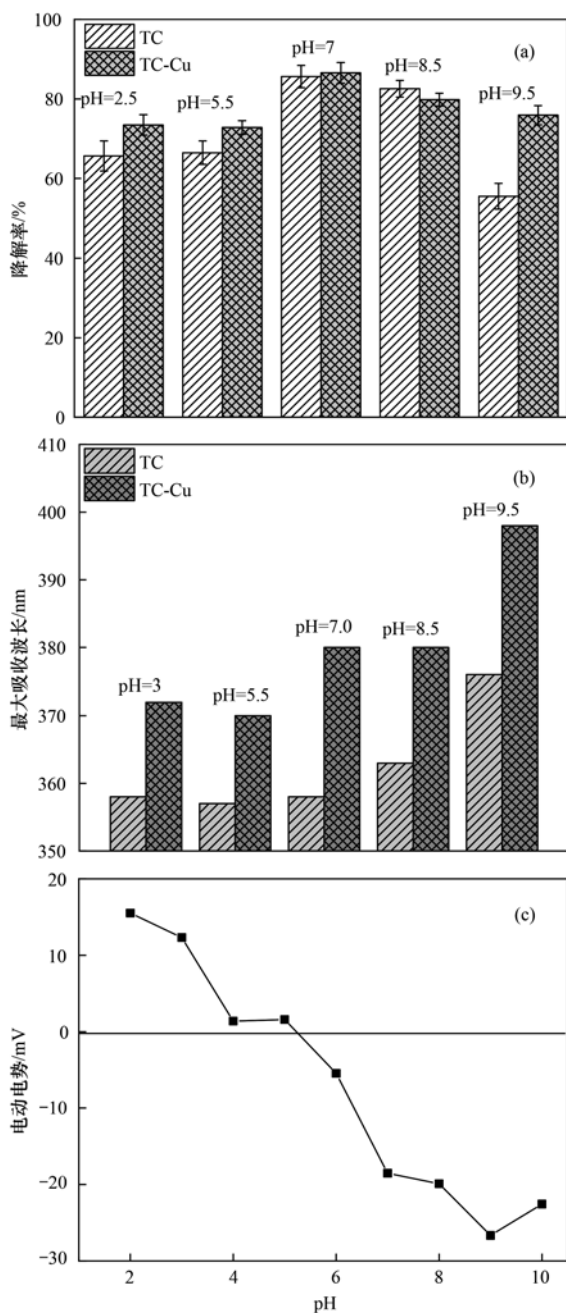
从图 6(a)中可见,溶液的 pH 值为 7 时,两个溶液中 TC 的降解去除率最高. 出现这种情况的原因可能是,首先 TC 是多元酸,其本身能够发生水解反应且在中性条件下 TC 水解速率较酸碱性高^[29],可能促进 TC 的光催化降解;其次是材料表面与 TC-Cu 的静电吸引所致. 由图 6(c)可知,溶液 pH 值为 7 时, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 表面带负电,而该条件下 TC-Cu 复合物的主要存在形态为 CuHTC^+ 和 $\text{CuTC}^{0[30]}$,因此 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 易与显正电性的 CuHTC^+ 结合,促进 TC 降解.

2.2.3 TC 浓度和 TC 与 Cu^{2+} 量比对光催化效率的影响

pH 为 7 时,考察了 TC 初始浓度及 TC 与 Cu^{2+} 复合量比对 TC 和 TC-Cu 光催化降解效率的影响. 从图 7(a)可以看出,随着 TC 浓度的增加,TC 的降解去除率降低. 出现这种情况可能是由于催化剂一定量时,其表面形成的自由基的浓度是恒定的,TC 的初始浓度升高,使污染物与降解的中间体竞争活性基团导致降解去除率降低^[31]. 另外,当 TC 初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TC 和 Cu^{2+} 量比为 2:1 且光催化反应 60 min 时,纯 TC 和 TC-Cu 复合物中 TC 的去除率最高分别为 85.63% 和 88.24%,实验结果可见, Cu^{2+} 促进了 TC 的降解. 这可能是由于当 TC 和 Cu^{2+} 共存时, Cu^{2+} 通过 A 环 C1-O、C3-O 和 C4-N 以及 B、C、D 环的 C10-O、C11-O 和 C12-O 结合位点[图 7(c)]与金属离子形成 1:1 或 1:2 型络合物^[32]. 当溶液中 TC 与 Cu^{2+} 量比大于 1:3 时,主要形成 1:1 型 TC-Cu 络合物,在络合物内部 Cu^{2+} 充当氧化剂,促进 TC 降解;TC 与 Cu^{2+} 量比为 1:4 时,由于 Cu^{2+} 浓度升高,形成 1:2 型 TC-Cu 配合物^[33],1:2 型配合物稳定性较高,使得 TC 的降解去除率下降.

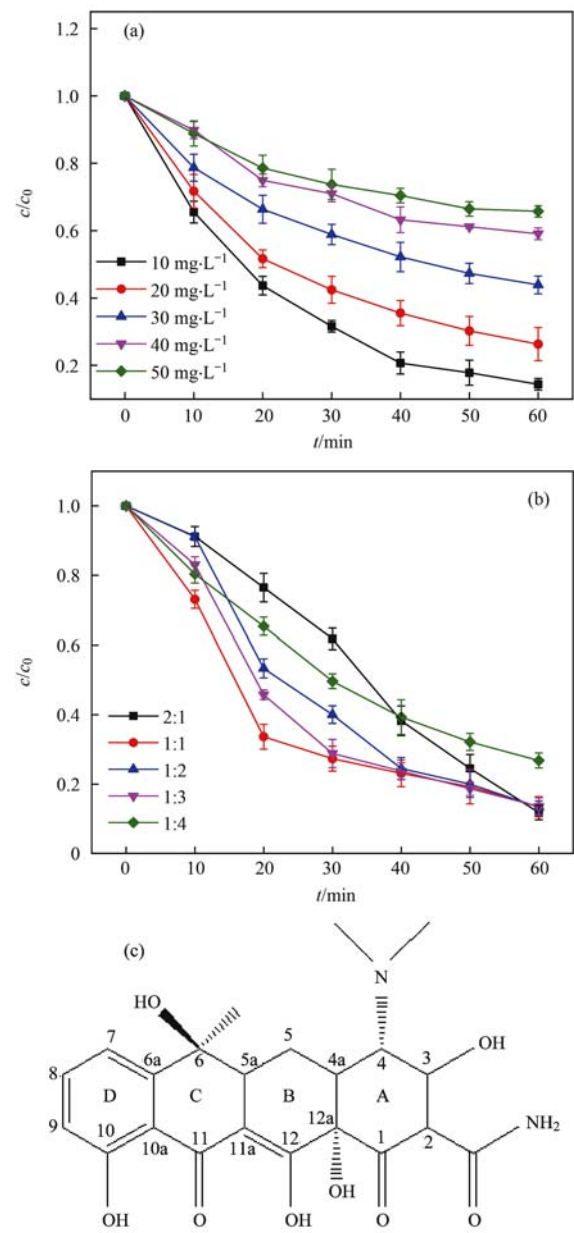
2.3 TC 和 TC-Cu 降解产物和途径分析

采用 LC-MS 测定 TC 和 TC-Cu 溶液不同反应时间(0、20、40 和 60 min)的降解产物,结果如表 2 所示. 检测到质荷比(m/z)为 467、461 和 369 等的中间产物的结构式见图 8 所示^[16,34~36]. 相比 TC-Cu 溶液,纯 TC 溶液捕捉到更多的降解产物,这可能是由于 TC 主要在 C2、C4、C6 和 C11a 上发生反应生成产物(见图 8, m/z 分别为 467、416、428 和 445),而 Cu^{2+} 通过 C1-O、C3-O、C4-N、C10-O、C11-O 和 C12-O 结合位点与 TC 结合形成络合物,不易在结合位点处发生反应,因此捕捉到的产物相对较少. 对降解过程中溶液的矿化度进行测试,经过 60 min 降



(a) pH 对光催化降解效果的影响; (b) 不同 pH 下, TC 和 TC-Cu 最大吸收波长对比; (c) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的 Zeta 电位

图 6 pH 对 TC 和 TC-Cu 的影响
Fig. 6 Effect of pH on TC and TC-Cu



(a)和(b)分别为 TC 浓度和 TC 与 Cu^{2+} 量比对降解的影响;
(c) TC 的化学结构示意(A~D:四环素分子结构中不同的环)

图 7 TC 浓度和 TC 与 Cu^{2+} 量比对光催化的影响

Fig. 7 Effect of the concentration of TC and molar ratio of TC and Cu^{2+} on photodegradation

解后,纯 TC 和 TC-Cu 复合物的矿化去除率分别为 61.82% 和 52.94%, 高于 Shen 等^[16] 和 Cao 等^[2] 所报道的 TC 溶液的矿化去除率,说明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结光催化剂对 TC 和 TC-Cu 复合物有较好地去除效果. 根据捕捉到的中间产物,结合相关报道及光催化规律,提出如图 8 所示的纯 TC 和 TC-Cu 复合物可能的降解路径.

2.4 小球藻生长抑制率实验

由于抗生素具有抑制和杀菌作用,其必然会对水体中微生物和动植物等造成一定影响,因此,通过污染物对小球藻的生长抑制率来监测污染物的综合毒性并且可以对污染物处理技术进行有效诊断^[37]. 为了分析 TC-Cu 复合物光催化降解中间体及其产物对环境的影响,利用 1.7 节中藻类生长抑制实验考察降解过程对藻类生长的影响,结果见图 9.

从图 9 可以看出,TC 光催化降解 30 min、TC-Cu 复合物在光催化降解前 10 min 后,小球藻生长抑制率略有升高,这表明在光催化反应过程中出现了生物毒性较强的中间体. 这可能是 TC 分子内 C4 位去甲基、分子内脱水等降解产物造成的^[38],如 LC-MS 测定中被检测出的 m/z 为 428 和 413 降解产物(结构式见图 8). 但对于 TC-Cu 复合物溶液,光催化反应 20 min 后,抑制率开始下降;与 Cu^{2+} 对小球藻生长抑制率相比,TC-Cu 复合物溶液对小球藻生长抑制率降低,其原因可能是 TC 和 Cu^{2+} 形成复合物,促进了中间体和 TC 分子的分解,使得降解产物的生物毒性减弱. 这与 Khan 等^[34] 采用臭氧氧化四环素的毒性分析结果一致. 结合纯 TC 和 TC-Cu 复合物中 TC 的降解路径及初步毒性测试结果可知,在光催化过程中,纯 TC 产生了生物毒性较强的中间产物;而 TC-Cu 分子经历了分解产生小分子有机物或小分子产物聚合成新的物质等一系列复杂的反应,但总体而言光催化降解后的产物与原液相比毒性减弱.

表 2 TC 和 TC-Cu 光催化降解中间产物

Table 2 Degradation intermediates of TC and TC-Cu

TC				TC-Cu			
反应时间/min	保留时间/min	m/z	化学式	反应时间/min	保留时间/min	m/z	化学式
0	6.081	445.2	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_2$	0	7.139	445.2	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_2$
20	5.140	467.1	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{N}_2$	20 和 40	5.13 和 5.088	467.1	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_9\text{N}_2$
20、40 和 60	5.916、3.670 和 2.932	461.1	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{N}_2$	40	5.110	428.1	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_2$
20 和 40	5.140 和 5.117	428.1	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_2$	20	10.392	413	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}$
20	6.289	416.1	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}$	40	3.290	364.9	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_6$
20	3.670	364.9	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_9$	40	5.110	301.1	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_6$
60	2.678	348.9	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$				
60	2.096	301	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_6$				

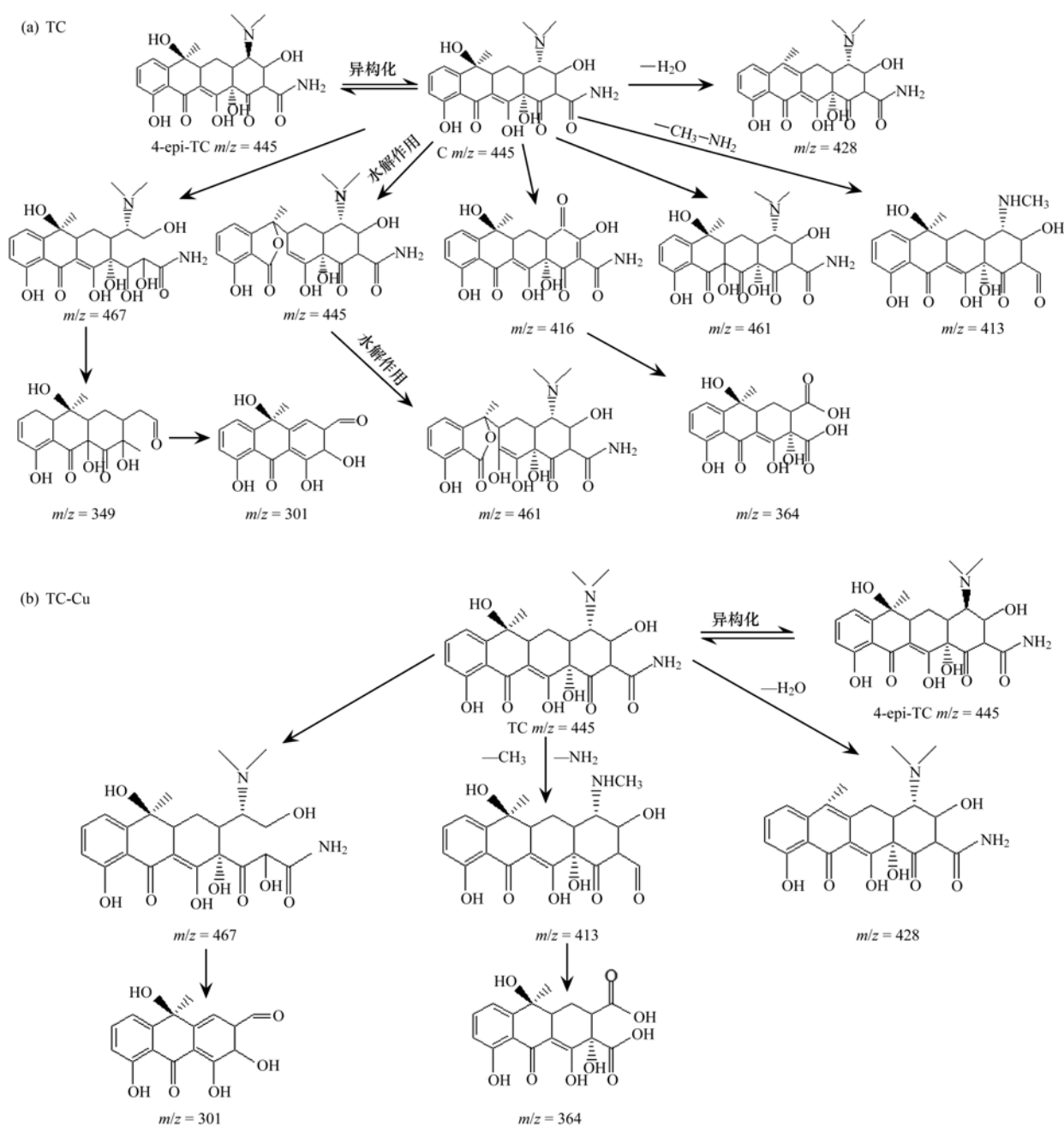


图8 纯 TC 和 TC-Cu 复合物中 TC 光催化降解的可能途径

Fig. 8 Possible degradation pathways of pure TC and TC in TC-Cu complex

综上所述,在光催化反应中,复合污染物 TC-Cu 转化为易降解的小分子产物,与此同时产物毒性并没有明显增强. 这表明用光催化氧化技术去除 TC-Cu 复合物中的 TC 是可行的.

2.5 降解机制分析

紫外-可见漫反射吸收光谱可以直观地表征材料在不同波长下的光吸收值. 从图 10(a) 可知, Bi_2S_3 在全光谱范围内均有较明显的吸收, Bi_2MoO_6 在紫外光区的吸收较强, 而 MS-0.3 较 Bi_2MoO_6 在可见光区的吸收显著增强. 异质结的形成会对物质的能带产生一定的影响, 通过计算对比二者的禁带宽度, 根据公式(5)计算样品的禁带宽度:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

式中, α 为吸收系数, h 为普朗克常数, A 为常数, ν 为光的频率, E_g 为半导体禁带宽度. 由此以 $h\nu - (\alpha h\nu)^{1/2}$ 作图, 通过计算可得样品的禁带宽度^[39]. 由图 10(b) 可知, Bi_2MoO_6 、 Bi_2S_3 和 MS-0.3 的禁带宽度分别为 2.08、1.31 和 1.76 eV. 材料吸光性越强, 禁带宽度越小, 电子空穴对跃迁所需要的能量也越低, 电子空穴对更容易被激发, 因此具有更好的光学吸收能力^[39].

光催化活性的提高主要取决于光催化剂的能带结构以及光生电子和空穴的分离效率. 根据公式(6)和(7)计算 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 催化剂能带位

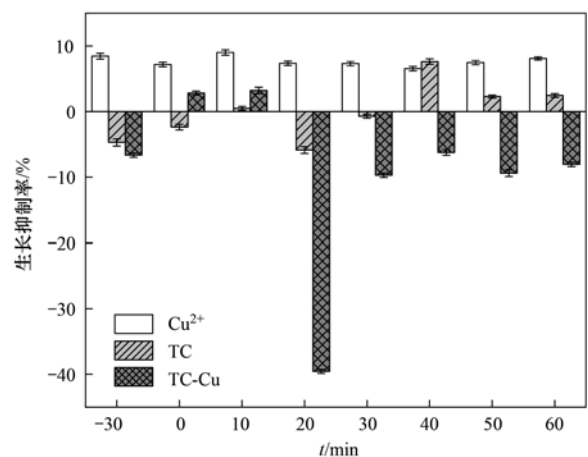
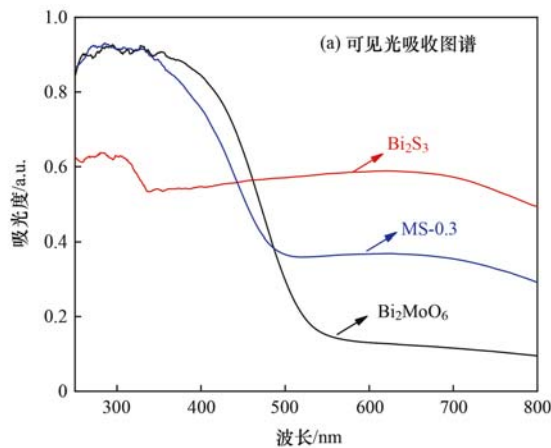


图9 TC和TC-Cu降解产物对小球藻生长抑制率变化
Fig. 9 Growth inhibition rates of chlorella induced by TC and TC-Cu degradation products



置^[40,41],结果见表3.

表3 Bi₂MoO₆和Bi₂S₃的能带分析¹⁾

Table 3 Energy band engineering analysis of Bi ₂ MoO ₆ and Bi ₂ S ₃					
样品	E_g/eV	χ_p/eV	E_e/eV	$E_{CB}-\text{NHE}_a^{(1)}/\text{eV}$	$E_{VB}-\text{NHE}_a/\text{eV}$
Bi ₂ MoO ₆	2.08	5.5	4.5	-0.04	2.04
Bi ₂ S ₃	1.31	6.6	4.5	0.12	1.43

1) NHE_a表示一般氢电极(normal hydrogen electrode)

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g \quad (6)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (7)$$

为了解 TC 和 TC-Cu 的光催化降解过程中活性物质的种类和贡献率,利用自由基淬灭实验测定参与反应的自由基,过程中采用异丙醇(IPA)淬灭·OH、对-苯醌(BQ)捕获·O₂⁻、碘化钾(KI)用于淬灭h⁺和硝酸银(AgNO₃)用于捕获e⁻,结果如图11所示.从中可知,加入不同淬灭剂后,TC和TC-Cu的反

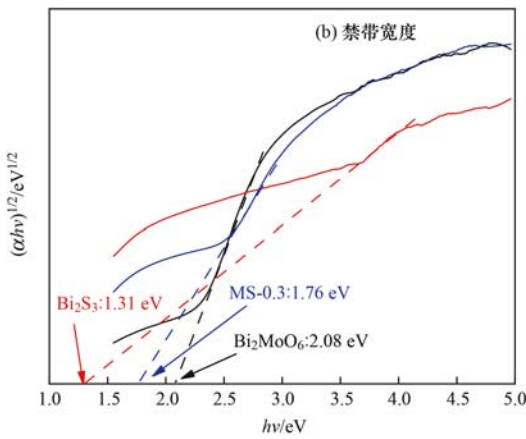


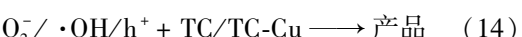
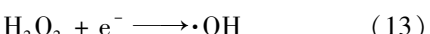
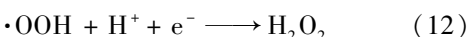
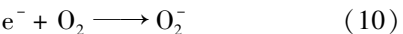
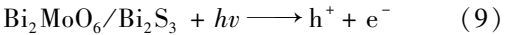
图10 Bi₂MoO₆, Bi₂S₃和Bi₂MoO₆/Bi₂S₃-0.3的紫外光谱
Fig. 10 UV spectra of Bi₂MoO₆, Bi₂S₃, and Bi₂MoO₆/Bi₂S₃-0.3

应速率常数相比于空白均有下降,说明以上4种活性物种均参与了反应;而加入对-苯醌(BQ)后,TC和TC基本不降解,说明在TC和TC-Cu降解过程中·O₂⁻是主要活性物种.

另外,对于材料的光电性能进行考察.从图11(c)可见,与纯Bi₂MoO₆和Bi₂S₃相比,MS-0.3光电流强度明显增加,说明MS-0.3复合材料电子-空穴分离效率高,强度大,电子转移快,光催化效果增强^[25].

根据以上分析,Bi₂MoO₆/Bi₂S₃复合光催化剂,其可见光下的光催化机制如图12所示.当Bi₂MoO₆和Bi₂S₃在可见光照射下,分别在相应的价带和导带中产生光电子(e⁻)和空穴(h⁺).由于Bi₂MoO₆的导带电位比O₂/·O₂⁻的标准还原电势(0.046 eV)低,溶解的O₂被Bi₂MoO₆产生的电子还原成·O₂⁻,其中一部分·O₂⁻可以直接氧

化污染物;同时,一部分Bi₂MoO₆产生的电子可以转移到Bi₂S₃的导带中,且O₂/H₂O₂的活性电势(0.682 eV)^[40]比Bi₂S₃的CB电势高,Bi₂S₃上的电子可以与·O₂⁻反应形成·OOH,·OOH与电子反应进一步形成H₂O₂,H₂O₂和电子反应获得·OH.因为Bi₂MoO₆与Bi₂S₃具有合适的能带匹配,Bi₂MoO₆中的光生空穴可以转移到Bi₂S₃中,从而直接氧化污染物.根据上述的实验结果和理论分析,提出了Bi₂MoO₆/Bi₂S₃的光催化过程的具体反应如下:



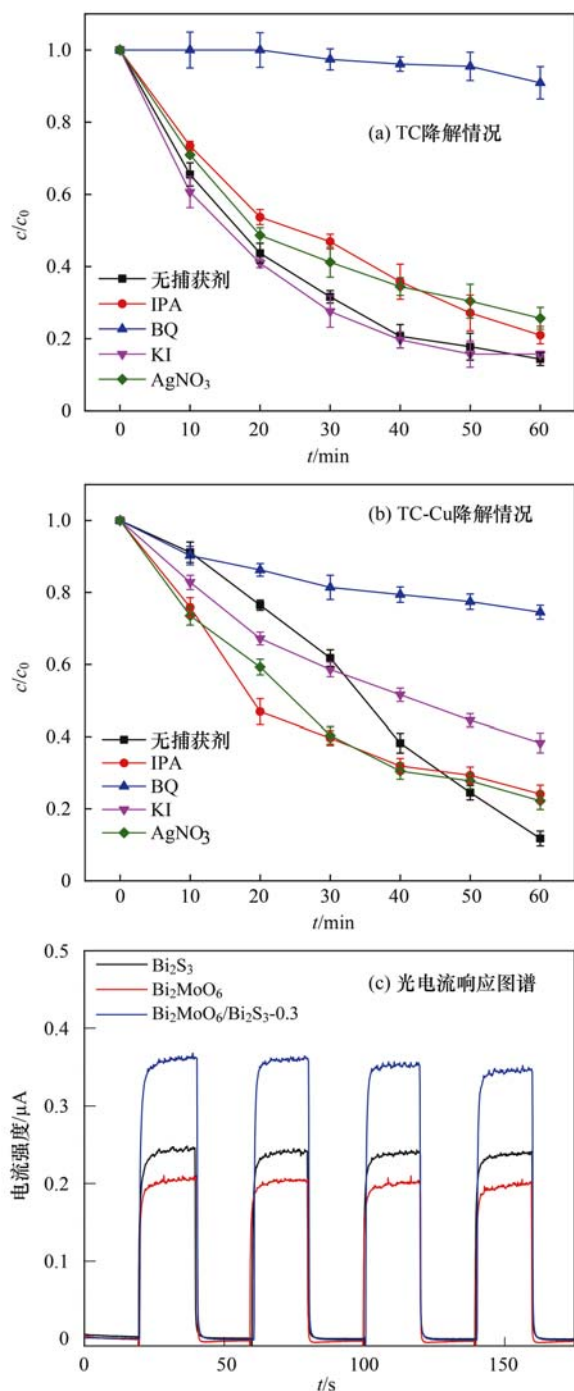


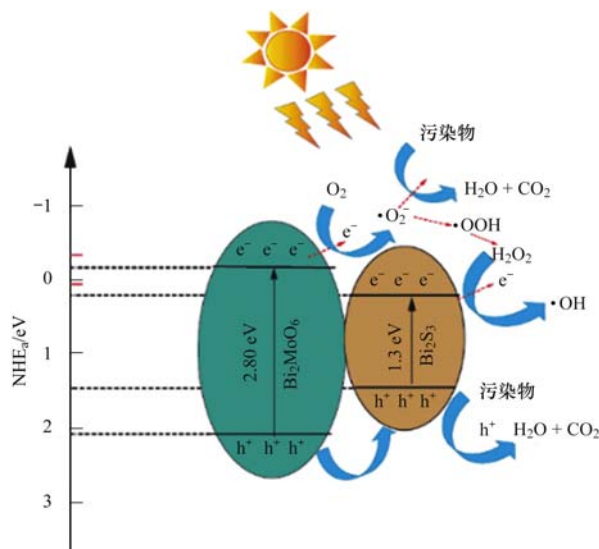
图 11 活性自由基实验及材料的光电流响应图谱

Fig. 11 Ion capture diagrams and photocurrent curves of materials

3 结论

(1) 采用溶剂热法合成 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结, 该异质结材料在可见光照射下对 TC 和 TC-Cu 有良好的降解效果。

(2) 可见光催化条件下, TC 和 TC-Cu 的降解过程符合拟一级动力学方程, TC-Cu 复合物的形成促进了 TC 的降解, 在 $\text{pH} = 7$ 、TC 和浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、TC 和 Cu^{2+} 量比为 2:1 时, TC-Cu 中 TC 的降解去除率高于纯 TC 溶液, 分别为 85.63% 和 88.24%; TC-Cu 矿化率较 TC 低, 分别为 61.82% 和

图 12 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结光催化反应机制Fig. 12 Photocatalytic reaction mechanism of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ heterojunction

52.94%。

(3) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 光催化降解 TC 和 TC-Cu 过程中起主要氧化作用的活性物种是 $\cdot\text{O}_2^-$ 。通过小球藻生长抑制率实验发现, 光催化降解 TC 过程中产生的小分子产物与原液相比抑制率略有增强, 而降解 TC-Cu 过程中产生的小分子产物与原液相比抑制率降低, 说明采用光催化技术降解 TC-Cu 复合物中 TC 是可行的。

参考文献:

- [1] Tang T, Yang C, Wang L, *et al.* Complexation of sulfamethazine with $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$: implication for co-adsorption of SMT and $\text{Cd}(\text{II})$ on goethite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(12): 11576-11583.
- [2] Cao J Y, Xiong Z K, Lai B. Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: adsorption, oxidation and reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **343**: 492-499.
- [3] Shao B B, Liu X J, Liu Z F, *et al.* A novel double Z-scheme photocatalyst $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **368**: 730-745.
- [4] 雷慧宁. 规模化猪场废水处理工艺中抗生素和重金属残留及其生态风险[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [5] Nie T T, Hao P L, Zhao Z D, *et al.* Effect of oxidation-induced aging on the adsorption and co-adsorption of tetracycline and Cu^{2+} onto biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **673**: 522-532.
- [6] Tabrizian P, Ma W, Bakr A, *et al.* pH-sensitive and magnetically separable Fe/Cu bimetallic nanoparticles supported by Graphene Oxide (GO) for high-efficiency removal of tetracyclines [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **534**: 549-562.
- [7] 张文婕, 杨莉莉, 王金花, 等. 三种抗生素与铜复合污染对土壤过氧化氢酶活性的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2020, **37**(1): 135-143.

Zhang W J, Yang L L, Wang J H, *et al.* Effect of combined

- pollution of three antibiotics and Cu on soil catalase activity[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, **37** (1): 135-143.
- [8] Deng Z W, Wang Z C, Zhang P, *et al.* Effects of divalent copper on microbial community, enzymatic activity and functional genes associated with nitrification and denitrification at tetracycline stress[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2019, **126**: 62-68.
- [9] Wang D D, Li J, Xu Z F, *et al.* Preparation of novel flower-like $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Fe}_3\text{O}_4$ for simultaneous removal of tetracycline and Cu^{2+} : adsorption and photocatalytic mechanisms [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **533**: 344-357.
- [10] Feng Y X, Guo Q Z, Shao B. Cytotoxic comparison of macrolide antibiotics and their chlorinated disinfection byproduct mixtures [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **182**, doi: 10.1093/jac/31. suppl_C.11.
- [11] Chen X, Zhou J B, Zhang T L, *et al.* Enhanced degradation of tetracycline hydrochloride using photocatalysis and sulfate radical-based oxidation processes by Co/BiVO_4 composites[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, **32**, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100918.
- [12] Dai Y J, Li J J, Shan D X. Adsorption of tetracycline in aqueous solution by biochar derived from waste *Auricularia auricula* dregs [J]. *Chemosphere*, 2020, **238**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124432.
- [13] Jiang J X, Zhang Q H, Zhan X L, *et al.* A multifunctional gelatin-based aerogel with superior pollutants adsorption, oil/water separation and photocatalytic properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **358**: 1539-1551.
- [14] Zhu Z J, Li Y, Wang C M, *et al.* Facile synthesis and characterization of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{RGO}$ composites with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2018, **227**: 296-300.
- [15] Liu J Q, Li C G, Qu R J, *et al.* Kinetics and mechanism insights into the photodegradation of hydroperfluorocarboxylic acids in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 644-652.
- [16] Shen J, Xue J J, He G Y, *et al.* Construction of 3D marigold-like $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{CQDs}$ heterostructure with superior visible-light active photocatalytic activity toward tetracycline degradation and selective oxidation[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, **53**(17): 12040-12055.
- [17] 张雪, 房明朗, 刘琳, 等. TiO_2 光催化降解水体中抗生素的研究[J]. *轻工科技*, 2018, **34**(7): 100-101.
- [18] Oppong S O B, Opoku F, Govender P P. Tuning the electronic and structural properties of $\text{Gd-TiO}_2\text{-GO}$ nanocomposites for enhancing photodegradation of IC dye: The role of Gd^{3+} ion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **243**: 106-120.
- [19] 杨丽娜, 郜中胜. 纳米二氧化钛与重金属对水生生物毒性的研究现状[J]. *海洋湖沼通报*, 2017, (2): 66-71.
- Yang L N, Gao Z S. Reviews on the toxicity of nano- TiO_2 and heavy metals on aquatic organisms [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2017, (2): 66-71.
- [20] Jia Y L, Lin Y H, Ma Y, *et al.* Fabrication of hollow Bi_2MoO_6 nanorods with efficient photocatalytic performance[J]. *Materials Letters*, 2019, **234**: 83-86.
- [21] Li Z Z, Meng X C, Zhang Z S. Few-layer MoS_2 nanosheets-deposited on Bi_2MoO_6 microspheres: A Z-scheme visible-light photocatalyst with enhanced activity[J]. *Catalysis Today*, 2018, **315**: 67-78.
- [22] Qiao X Q, Zhang Z W, Li Q H, *et al.* In situ synthesis of n-n Bi_2MoO_6 & Bi_2S_3 heterojunctions for highly efficient photocatalytic removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(45): 22580-22589.
- [23] Bhoi Y P, Mishra B G. Single step combustion synthesis, characterization and photocatalytic application of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ heterojunctions for efficient and selective reduction of structurally diverse nitroarenes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **316**: 70-81.
- [24] Gao S W, Guo C S, Hou S, *et al.* Photocatalytic removal of tetrabromobisphenol A by magnetically separable flower-like $\text{BiOBr}/\text{BiOI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ hybrid nanocomposites under visible-light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **331**: 1-12.
- [25] Wang L N, Liu Z B, Wang D D, *et al.* Tailoring heterostructured $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nanobelts for highly selective photoelectrochemical analysis of gallic acid at drug level [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, **94**: 107-114.
- [26] Zhang G P, Chen D Y, Li N J, *et al.* Fabrication of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnO}$ hierarchical heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **250**: 313-324.
- [27] 王雨涵. 两性表面活性剂改性海泡石吸附去除废水中的 Cu、Zn 和四环素[D]. 重庆: 西南大学, 2019.
- [28] 黄翔峰, 熊永娇, 彭开铭, 等. 金属离子络合对抗生素去除特性的影响研究进展[J]. *环境化学*, 2016, **35**(1): 133-140.
- Huang X F, Xiong Y J, Peng K M, *et al.* The progress of antibiotics removal performance under the complex effect of metal ions[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(1): 133-140.
- [29] Ma X Y, Yang C, Jiang Y, *et al.* Desorption of heavy metals and tetracycline from goethite-coated sands: The role of complexation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **573**: 88-94.
- [30] Qin Q D, Wu X, Chen L W, *et al.* Simultaneous removal of tetracycline and Cu(II) by adsorption and coadsorption using oxidized activated carbon [J]. *RSC Advances*, 2018, **8**(4): 1744-1752.
- [31] Ren F J, Zhu W W, Zhao J Y, *et al.* Nitrogen-doped graphene oxide aerogel anchored with spinel CoFe_2O_4 nanoparticles for rapid degradation of tetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **241**, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116690.
- [32] Wang H, Yao H, Sun P Z, *et al.* Oxidation of tetracycline antibiotics induced by Fe(III) ions without light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1255-1261.
- [33] Lu X, Tang B B, Zhang Q, *et al.* The presence of Cu facilitates Adsorption of Tetracycline (TC) onto water hyacinth roots [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, **15**(9), doi: 10.3390/ijerph15091982.
- [34] Khan M H, Bae H, Jung J Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: proposed degradation intermediates and pathway[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1-3): 659-665.
- [35] 李晶, 鲍建国, 杜江坤, 等. Fe/Cu 双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制[J]. *环境科学*, 2018, **39**(7): 3203-3211.
- Li J, Bao J G, Du J K, *et al.* Degradation mechanism of tetracycline using Fe/Cu oxides as heterogeneous activators of peroxymonosulfate[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(7): 3203-3211.
- [36] Li J H, Han M S, Guo Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of novel

- flower-like $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with superior photocatalytic activity toward tetracycline removal[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **524**: 105-114.
- [37] 方媛媛, 丁慧君. 抗生素的生态毒性效应研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2018, **41**(5): 102-110.
- Fang Y Y, Ding H J. Advance in ecological toxicity of antibiotics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **41**(5): 102-110.
- [38] Wammer K H, Slattery M T, Stemig A M, *et al.* Tetracycline photolysis in natural waters: loss of antibacterial activity [J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(9): 1505-1510.
- [39] 张文海, 吉庆华, 兰华春, 等. $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 693-700.
- Zhang W H, Ji Q H, Lan H C, *et al.* Preparation of $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst and its mechanism on photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 693-700.
- [40] Liu D, Wang J, Wang Y G, *et al.* An anion exchange strategy for construction of a novel $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterostructure with enhanced photocatalytic performance [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, **8**(13): 3278-3285.
- [41] Zhu C Z, Gong T T, Xian Q M, *et al.* Graphite-like carbon nitride coupled with tiny Bi_2S_3 nanoparticles as 2D/0D heterojunction with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2018, **444**: 75-86.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2019年11月19日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2018年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示《环境科学》2018年度总被引频次11 644,影响因子2.130,多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forssk.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)