

引用:庞子博,李景梅,齐君潇,等. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合材料的制备及其在畜禽养殖废水处理中的应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(4): 556-564.

Citation: PANG Zibo, LI Jingmei, QI Junxiao, TANG Yuyan, ZHANG Shichuan, LI Yanting, LI Xiulong. Preparation of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ composite and its application in treating livestock wastewater[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(4): 556-564.

文章编号 1672-6634(2026)04-0556-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2026020004

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合材料的制备及其在 畜禽养殖废水处理中的应用

庞子博¹, 李景梅¹, 齐君潇¹, 唐羽胭¹, 张仕川¹, 李彦廷¹, 李秀龙²

(1. 长春理工大学 生命科学技术学院, 吉林 长春 130022; 2. 长春电子科技学院 招生办公室, 吉林 长春 130114)

摘要 农业生产中, 畜禽养殖废水因含有高浓度有机污染物及抗生素残留, 已成为重要的水体污染源。光催化技术因其绿色高效的特点, 在难降解有机污染物去除方面展现出良好应用前景。采用溶剂热法合成了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合光催化材料, 表征了其晶体结构、微观形貌与元素组成, 以罗丹明 B 为目标污染物评估光催化活性。结果表明: 当 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的质量分数为 27% 时, 材料表现出最优催化性能, 光照 60 min 对罗丹明 B 的降解率达 96.45%。进一步验证了对实际畜禽养殖废水的处理效果, 光照 180 min 总氮和总磷的去除率分别为 44.42% 和 84.97%, 化学需氧量去除率 70.23%。体外细胞毒性实验及植物毒性实验证实, 该材料在实验浓度范围内具有良好的生物相容性。本研究为农业废水处理提供了一种环境友好的新思路。

关键词 Bi_2MoO_6 ; $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; 光催化; 降解; 畜禽养殖废水

中图分类号 TB33; X713

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ composite and its application in treating livestock wastewater

PANG Zibo¹, LI Jingmei¹, QI Junxiao¹, TANG Yuyan¹,
ZHANG Shichuan¹, LI Yanting¹, LI Xiulong²

(1. School of Life Science and Technology, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. Admissions Office, Changchun College of Electronic Technology, Changchun 130114, China)

Abstract In agricultural production, livestock and poultry breeding wastewater, characterized by high concentrations of organic pollutants and antibiotic residues, has emerged as a critical source of water contamination. Photocatalysis, known for its environmentally friendly and efficient characteristics, offers promising prospects for eliminating refractory organic pollutants. Herein, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ composite

收稿日期: 2026-02-25

基金项目: 吉林省教育厅科学技术项目(JJKH20231430KJ); 吉林省高等教育研究课题(JGJX2023C27, JLJY202674994092); 吉林省发展和改革委员会项目(2022C039-5)资助

通信作者: 李秀龙, 男, 汉族, 硕士, 讲师, 研究方向: 生物检测工程, E-mail: 18043544000@163.com; 李景梅, 女, 汉族, 博士, 教授, 吉林省高层次 C 类人才, 研究方向: 功能材料制备及应用, E-mail: lijm@cust.edu.cn.

photocatalytic materials were synthesized via a solvothermal method, followed by comprehensive characterization of their crystal structure, morphology, and elemental composition. Rhodamine B was employed as the target pollutant to assess the photocatalytic activity. The results demonstrated that the material exhibited optimal catalytic performance at a Bi₂Sn₂O₇ mass fraction of 27%, achieving a degradation rate of 96.45% for Rhodamine B after 60 minutes of light irradiation. Further investigations were conducted to evaluate its treatment efficacy on actual livestock and poultry breeding wastewater. After 180 minutes of light exposure, the removal rates of total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) reached 44.42% and 84.97%, respectively, while the chemical oxygen demand (COD) removal rate stood at 70.23%. In vitro cytotoxicity assays and phytotoxicity tests confirmed that the material possessed excellent biocompatibility within the experimental concentration range. This study offers an environmentally benign and innovative strategy for agricultural wastewater treatment.

Keywords Bi₂MoO₆; Bi₂Sn₂O₇; photocatalysis; degradation; livestock wastewater

0 引言

水是万物生存的基础,是生命得以延续与社会发展的根本保障,同时也是维持人体生理功能正常运行的重要物质^[1]。然而,随着人类社会的快速发展及工业革命、技术革新的不断推进,大量含有机污染物的工业废水排入水体,导致地表水污染日益严重。这不仅对全球水资源安全构成威胁,也严重危害人类健康。这些污染物主要来源于制药、畜禽养殖、化工印染等行业,包括抗生素、染料、农药、苯酚类物质等。例如,纺织工业废水中广泛存在的偶氮染料极易造成水体污染,危害人体健康^[2-3],且因其结构稳定而难以去除^[4]。此外,抗生素因具有优良的抗菌活性,在世界各地被广泛应用于治疗疾病和促进畜禽生长^[5-6]。然而,由于抗生素的不合理使用及其在生物体内不易被完全吸收的特点,目前已在多种地表水及地下水中被频繁检出,可能对水生态环境造成严重破坏,进而威胁人体健康^[7-8]。因此,对含染料和抗生素等有机废水的处理刻不容缓。当前,如何修复受污染的水体并加强污染源头的管控与治理,已成为环境领域关注的热点问题。

畜禽养殖废水主要包括畜禽排泄物、养殖场污水及生产废水,其中对水体污染影响最直接的是畜禽排泄物与养殖场污水。这类废水中含有大量有机物、氮磷营养盐和病原微生物。集约化养殖模式导致废弃物产生量激增,进一步加重了地表水与地下水的污染负荷。废水中的氮磷等营养盐进入水体后,易引发富营养化,破坏水生态系统。实际上,畜禽养殖业已成为农业面源污染的首要来源,其排放具有面广、分散的特点,显著影响流域水质。相关污染不仅导致土壤与水体环境质量恶化,还可能引起土壤盐碱化;有机物污染导致的生态环境破坏也会造成生物多样性下降。总体来看,畜禽养殖废水通过排放各类污染物,不仅严重破坏流域水质,其面源污染特性也增加了治理难度,对生态系统和公共卫生构成长期威胁。

针对这些污染物,吸附、混凝、生物降解、超临界处理、化学氧化、膜分离等物理^[9-11]、化学^[12-15]和生物^[16-17]方法已得到广泛应用。其中,吸附法虽具有较高的去除效率^[18],但存在吸附剂再生困难、易产生二次污染等问题,限制了其大规模应用。因此,开发高效且可持续的污染处理技术仍是当前的重要研究方向。

1972年,日本科学家 Fujishima 和 Honda 首次报道了在光照条件下利用二氧化钛(TiO₂)光电催化分解水产生氢气的现象^[19],标志着半导体光催化研究的开端。光催化技术利用光能激发半导体催化剂,产生具有强氧化能力的活性物种,可高效降解有机物并灭活微生物。该过程以清洁光能为驱动,无需添加大量化学试剂,一般不产生二次污染,具有高效、安全、节能和操作简便等显著优势,在环境治理领域展现出广阔的应用前景。

光催化技术的核心在于半导体材料的光激发特性。半导体材料(如 TiO₂、ZnO、CdS 等)的能带结构由价带(VB)和导带(CB)组成,两者之间的能量差称为带隙宽度。当入射光子能量不小于半导体带隙时,价带中的电子(e⁻)被激发跃迁至导带,同时在价带中留下带正电的空穴(h⁺),形成电子-空穴对。这一过程产生的载流子具有强氧化还原能力:空穴可直接氧化污染物分子,或与水分子反应生成羟基自由基(·OH);电子则可与溶解氧结合生成超氧自由基(·O₂⁻),进而通过一系列自由基反应实现污染物的降解。

近年来,研究人员发现,一些复合氧化物因其较窄的带隙和独特的晶体结构,表现出良好的光催化活性。其中,铋(Bi)系半导体光催化剂因具备适宜的带隙宽度,在可见光区具有优异的响应能力而受到广泛关注。这归因于其独特的电子结构:Bi³⁺的6s²孤对电子与O 2p轨道杂化,使价带上移,从而拓宽可见光响应范围;同时,这类材料通常具有多样的晶体形貌、较大的比表面积以及较强的载流子分离能力,有助于提升光催化性能。例如,Bi₄Ti₃O₁₂、Bi₂WO₆、Bi₂O₃、BiVO₄等材料在可见光区均具有吸收。其中,Bi₂WO₆在可见光照射3 h内对罗丹明B的降解率可达100%^[20],显示出铋系材料在降解有机污染物方面的潜力。然而,单一铋系光催化材料仍存在光生电子-空穴对易复合、光量子效率低(通常不足10%)等问题,因此常需通过元素掺杂、半导体复合、贵金属负载等手段改性,以调节能带结构、促进载流子分离。

Bi₂MoO₆属于层状钙钛矿结构(空间群 $Pca2_1$),由[Bi₂O₂]²⁺层与[MoO₄]²⁻层交替堆叠构成。其独特的层状结构有利于光生载流子的分离与传输。在电子结构方面,Bi³⁺的6s²孤对电子与O 2p轨道杂化导致价带上移,拓宽了可见光吸收范围(带隙约2.5~2.8 eV,吸收波长≤500 nm)^[21];Mo 4d轨道构成导带底部,有利于光生电子的迁移。上述能带特征使Bi₂MoO₆的导带位置适合还原O₂生成·O₂⁻,价带位置足以氧化H₂O生成·OH,从而高效驱动光催化氧化还原反应,在光催化水分解和有机物降解中表现出优异的光催化活性。

基于此,本文以Bi₂MoO₆为基质,采用溶剂热法构建了一系列负载不同Bi₂Sn₂O₇质量分数的Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇复合光催化剂,全面评估了该系列复合材料的可见光光催化降解性能。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

五水四氯化锡(SnCl₄·5H₂O,AR)购自上海麦克林生化科技有限公司。五水硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O,AR)购自国药集团化学试剂有限公司、氢氧化钠(NaOH,AR)、无水乙醇(AR)购自北京化工厂有限责任公司、二水钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O,AR)购自西陇科学股份有限公司。乙二醇(AR)购自天津市光复精细化工研究所。罗丹明B(RhB,AR)购自合肥巴斯夫生物科技有限公司。

1.2 Bi₂Sn₂O₇的水热法制备

分别称取1 mmol SnCl₄·5H₂O和1 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O,分别溶解于15 mL NaOH溶液(1 mol/L)中,超声分散10 min。在搅拌条件下,将锡源溶液逐滴加至铋源溶液中,继续搅拌30 min,形成前驱体溶液。将上述溶液转移至50 mL水热反应釜中,在200℃下水热反应12 h。待自然冷却至室温后,收集沉淀物,分别用超纯水和无水乙醇离心洗涤三次(8 000 r/min,5 min)。最后,在60℃下干燥12 h,经研磨得到Bi₂Sn₂O₇粉末。

1.3 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇的溶剂热法合成。

分别称取2 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O和1 mmol Na₂MoO₄·2H₂O,分别溶解于5 mL乙二醇中后,超声分散10 min;将两种溶液混合后,加入30 mL无水乙醇,室温搅拌30 min,形成均匀溶液。随后,加入预设质量的Bi₂Sn₂O₇,再继续搅拌1 h。将上述混合液转移至50 mL水热反应釜中,在160℃下水热反应24 h。待自然冷却至室温后,收集沉淀,分别用超纯水和无水乙醇离心洗涤各三次(8 000 r/min,5 min)。最后,在60℃下干燥12 h,研磨后得到Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇复合材料。通过调控Bi₂Sn₂O₇的加入量,制备了三种Bi₂Sn₂O₇质量分数(x :15%、27%、54%)的复合材料,并命名为 x -Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇。

1.4 材料表征

采用Cu K α 辐射的X射线衍射仪(XRD,日本理学Rigaku Smart-Lab)分析材料的晶体结构。使用场发射扫描电子显微镜(SEM,日立Regulus 8100)观察样品的微观形貌,并配备能量色散X射线能谱仪(EDS)进行元素组成及分布分析。使用紫外-可见分光光度计(岛津UV-1800)测定溶液的吸光度,建立标准曲线。

1.5 最佳光催化降解条件探究

在35 W LED光源照射下评估材料对RhB的降解性能。量取30 mL RhB溶液(20 mg/L),加入30 mg光催化剂,置于暗箱中磁力搅拌30 min,使体系达到吸附-脱附平衡。随后开启光源,调节液面与光源间距为

20 cm,进行光催化反应。每隔 20 min 取样 1 mL,经 10 000 r/min 离心 5 min 后取上清液,使用紫外-可见分光光度计测定 554 nm 处吸光度。根据 $\eta = (1 - A/A_0) \times 100\%$, 计算降解效率(η);其中 A_0 和 A 分别代表初始污染物溶液和反应后污染物溶液在最大波长下的吸光度。

1.6 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 复合材料对畜禽养殖废水的处理

水样中各指标测定均采用国家标准方法:总磷(TP)采用钼酸铵分光光度法(GB 11893—89)^[22];总氮(TN)采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)^[23];化学需氧量(COD)采用重铬酸盐法(HJ 828—2017)^[24]。分别配制 TN(0~6 mg/L)和 TP(0~0.6 mg/L)标准溶液系列,按国家标准方法显色后,使用紫外-可见分光光度计测定吸光度。

在同一时段内,从公主岭市郊区某畜禽养殖场的不同采样点采样废水样品 5 组,充分混合后制备代表性复合样品。样品经纱布过滤去除大颗粒悬浮物,再以 8 000 r/min 离心 10 min 去除泥沙,取上清液备用。经上述预处理后,废水浊度仍较高,故分别以超纯水稀释 20、40、50 倍,考察不同稀释倍数对光催化效果的影响。取 50 mL 不同稀释倍数的废水,各加入 30 mg Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇,黑暗条件下磁力搅拌 30 min 达到吸附平衡后,开启 35 W LED 光源(液面距光源 20 cm)进行光催化反应。每隔 60 min 取样,测定 TP 浓度变化,综合考量去除率与初始浓度,确定最佳稀释倍数用于后续光催化实验,并检测水样中 TN、TP 和 COD,计算去除率。

1.7 毒性测试

1.7.1 细胞相容性实验。为评估 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 的生物安全性,采用 MTT 法检测其对小鼠成纤维细胞(L929)的毒性效应。选用 L929 细胞因其增殖能力强且对外界刺激响应灵敏。L929 细胞于含 10% 胎牛血清(FBS)的 DMEM 培养基中,在恒温培养箱(37 ℃、5% CO₂)中常规培养。取对数生长期细胞,以 5×10^3 个/孔的密度接种于 96 孔板,培养 24 h 至细胞贴壁。设置不加入细胞的空白组;设置对照组,加入培养基;设置实验组:原始废水组(未经材料处理的畜禽养殖废水)、处理废水组(经过材料处理的畜禽养殖废水)、复合材料组(Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇)。每组设 6 个复孔。吸弃原培养基,按分组加入相应处理液 100 μ L,继续培养 24 h。然后,每孔加入 10 μ L MTT 溶液(5 mg/mL),继续孵育 4 h 后,小心吸弃上清,每孔加入 150 μ L 二甲基亚砜(DMSO),室温震荡 10 min 使甲臞结晶充分溶解。使用酶标仪测定 490 nm 处吸光度(参比波长 630 nm),计算细胞存活率。

1.7.2 植株发芽实验。为评估 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 复合材料的环境安全性,选取健康饱满、大小一致的绿豆种子,采用植株发芽实验测定其植物毒性。实验设置 4 个处理组:(1) 对照组(仅含培养基);(2) 原始废水组(未经材料处理的畜禽养殖废水);(3) 处理废水组(经过材料处理的畜禽养殖废水);(4) 复合材料组(Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇)。种子经 75% 乙醇表面消毒 1 min、无菌水冲洗 3 次后,分别于各处理液中浸种 12 h。随后移入培养装置,于黑暗条件下进行发芽培养。培养期间每日定时补充相应液体以维持湿度。分别于第 3 天统计发芽势(胚根长度 ≥ 2 mm 视为发芽),第 7 天统计发芽率(胚轴伸长 ≥ 10 mm 视为正常发芽)。培养结束后,测量每株幼苗的胚轴长度(自子叶节至根颈),并取胚轴组织,分别采用考马斯亮蓝 G-250 染色法测定可溶性蛋白含量,采用氧化还原滴定法测定维生素 C 含量。所有实验均设置三个独立生物学重复,数据使用 GraphPad Prism 9 进行统计分析,以保障结果的可靠性与重复性。

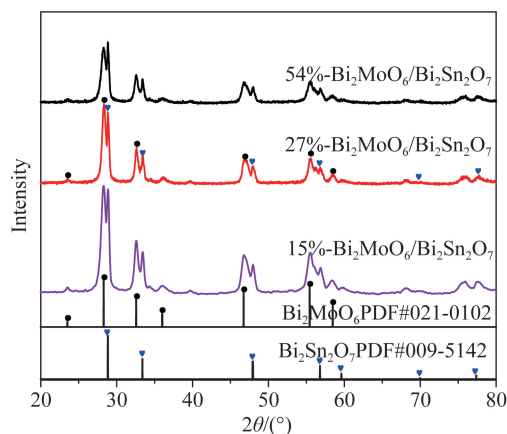


图1 x -Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of x -Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇

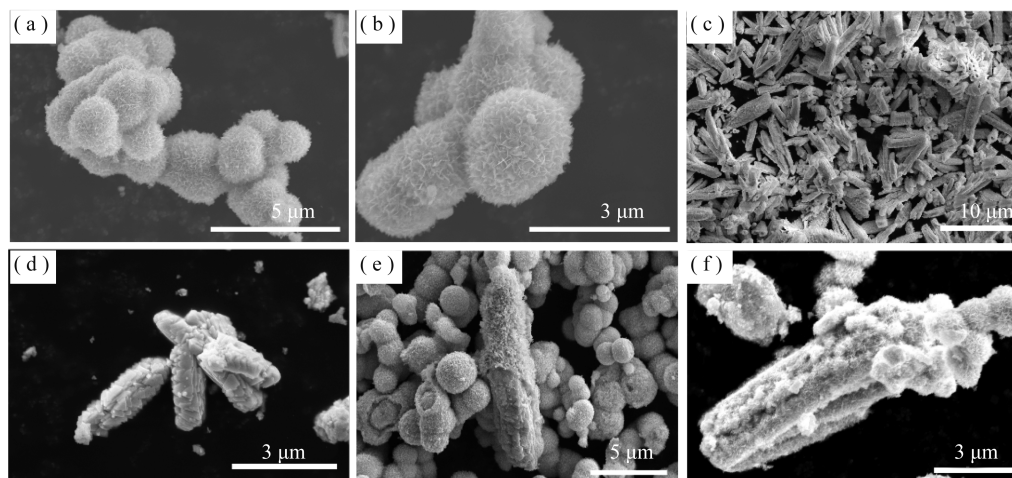
2 结果与分析

2.1 材料表征

采用 XRD 对样品的晶体结构和物相组成进行了表征,结果如图 1 所示。所有样品均在 28.31°、32.53°、

46.74°、55.44°、58.48°处出现衍射峰,分别归属于正交晶系 Bi_2MoO_6 的(131)、(200)、(202)、(331)和(262)晶面,与标准卡(PDF # 021-0102)一致^[25];同时在 28.8°、33.4°、47.9°、56.8°、59.6°、70.0°和 77.4°处能观察到衍射峰,分别归属于 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的(222)、(400)、(440)、(622)、(444)、(800)和(662)晶面,与标准卡(PDF # 009-5142)一致^[26]。以上结果证明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 被成功合成。

采用 SEM 对样品的微观形貌进行表征,结果如图 2 所示。图 2(a, b)显示,纯 Bi_2MoO_6 呈现三维花状微球结构,由厚度为 30~40 nm 的纳米片组装而成,粒径约为 1 μm 。图 2(c, d)显示,纯 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 则表现为棒状结构,直径为 200~300 nm,长度为 2~5 μm ,表面光滑平整。在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合材料中, Bi_2MoO_6 纳米片均匀分布于 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 纳米棒表面,形成明显的核壳异质结构,见图 2(e, f);这种结构特征有助于抑制 Bi_2MoO_6 纳米片的团聚,并可以增加复合材料的比表面积。



注:(a, b) Bi_2MoO_6 ; (c, d) $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; (e, f) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 。

图 2 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of samples

图 3 为 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的 EDS 元素分析结果。复合材料中含有 Bi、Mo、Sn、O 元素(C 信号来自导电胶)。元素面分布图谱进一步证实 Bi 和 Mo 信号集中于纳米片区域,而 Sn 信号主要分布于纳米棒核心区域,表明 Bi_2MoO_6 与 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 形成了明显的界面接触,而不是简单的物理混合。

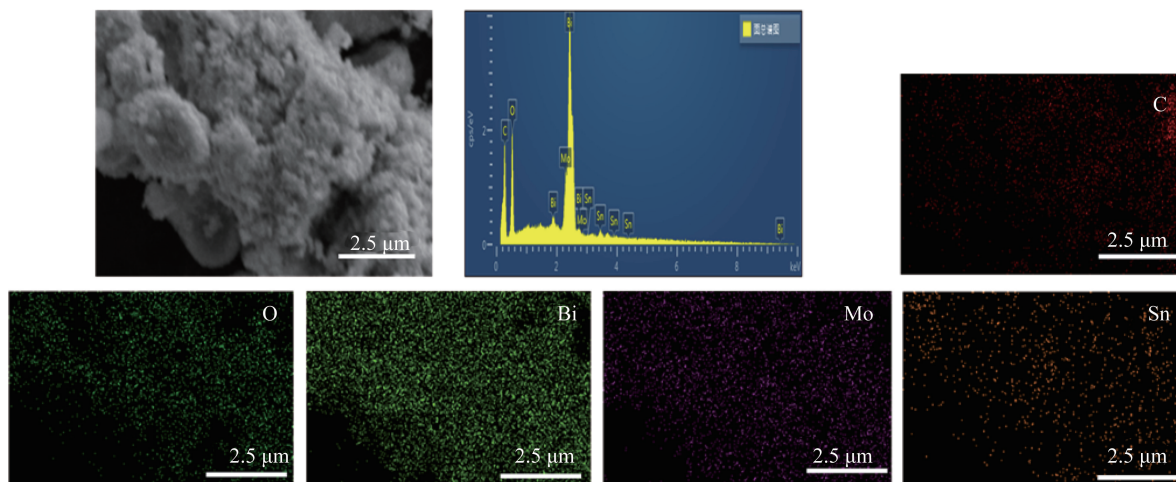


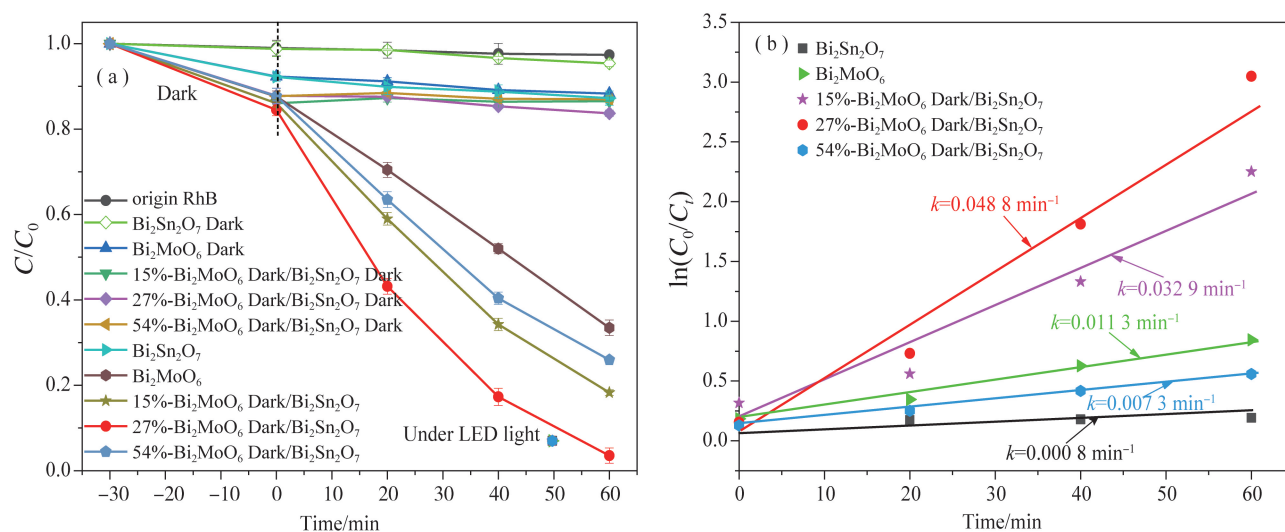
图 3 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的 EDS 结果

Fig. 3 EDS results of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

2.2 最佳光催化降解条件探究

在 35 W LED 光源照射下,以 RhB 溶液(20 mg/L)为模拟污染物,评估不同样品的光催化活性,结果如图 4(a, b)所示。RhB 相对浓度(C/C_0)随光照时间延长呈下降趋势;空白对照实验表明,无光催化剂时

RhB的光解率可忽略不计。光照60 min后,纯Bi₂MoO₆对RhB的降解率为42.15%,而纯Bi₂Sn₂O₇仅为17.76%,表明纯相材料的光催化活性有限。对于Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇复合材料,15%和54%质量分数的样品的降解率分别为89.48%和57.02%;27%-Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇表现出最优活性,降解率达96.45%。故后续均选取27%-Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇进行相关实验。



注: (a) 光催化降解曲线; (b) 速率常数图。

图4 样品光催化降解 RhB 性能

Fig. 4 Photocatalytic degradation performances of RhB over samples

2.3 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 复合材料对畜禽养殖废水的处理

本研究采用27%-Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇复合材料作为光催化剂,在35 W LED光源照射下处理经不同倍数(20、40、50倍)稀释的畜禽养殖废水,系统考察其对TP的去除效能。

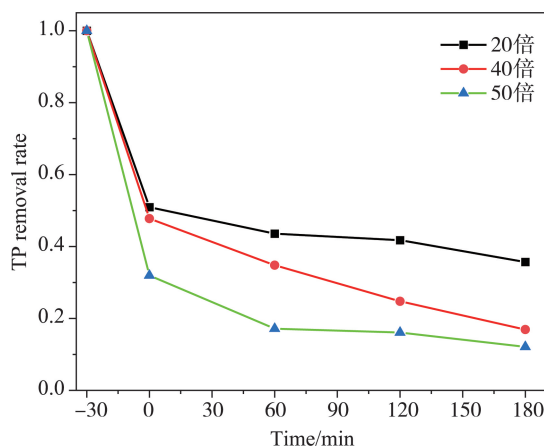


图5 畜禽养殖废水的浓度对 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 复合材料催化效果的影响

Fig. 5 Effect of concentration of livestock wastewater on the catalytic effect of Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ composites

如图5所示,光照180 min后,40倍稀释废水的TP去除效率最高,达到83.1%。相比之下,20倍稀释废水由于浊度过高抑制了光催化剂的活性,TP去除效果较差;50倍稀释废水虽然去除效率略高,但稀释倍数增加导致处理成本上升,经济性不佳。综合光催化效能与经济性分析,选定40倍稀释废水为最优处理对象。根据40倍稀释水样的测定结果(COD、TP和TN分别为205.5、2.58和32.5 mg/L),推算原废水中COD、TP和TN的浓度分别为8 220 mg/L、103 mg/L和1 300 mg/L,均远超过《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB 18596—2001)^[27]规定的限值(COD≤400 mg/L,TP≤8 mg/L,TN≤80 mg/L)。因此,后续实验均采用40倍稀释的畜禽养殖废水进行。

为评估Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇复合材料对实际畜禽养殖废水的处理效能,在35 W LED光源照射下,考察

其对 40 倍稀释废水中 TN、TP 和 COD 的去除性能。如图 6(a)所示,对于 TN,光催化反应 180 min 后其浓度由 32.5 mg/L 降至 18.07 mg/L,去除率为 44.42%;如图 6(b)所示,反应 180 min 后 TP 由 2.58 mg/L 降至 0.39 mg/L,去除率达 84.97%,表明该材料对含磷污染物具有优异的去除性能;如图 6(c)所示,对于 COD,反应 180 min 后其浓度由 205.5 mg/L 降至 61.18 mg/L,去除率为 70.23%,表明其对有机污染物亦具有显著的降解能力。上述结果表明, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合材料在处理畜禽养殖废水方面具有良好的光催化活性及应用潜力。

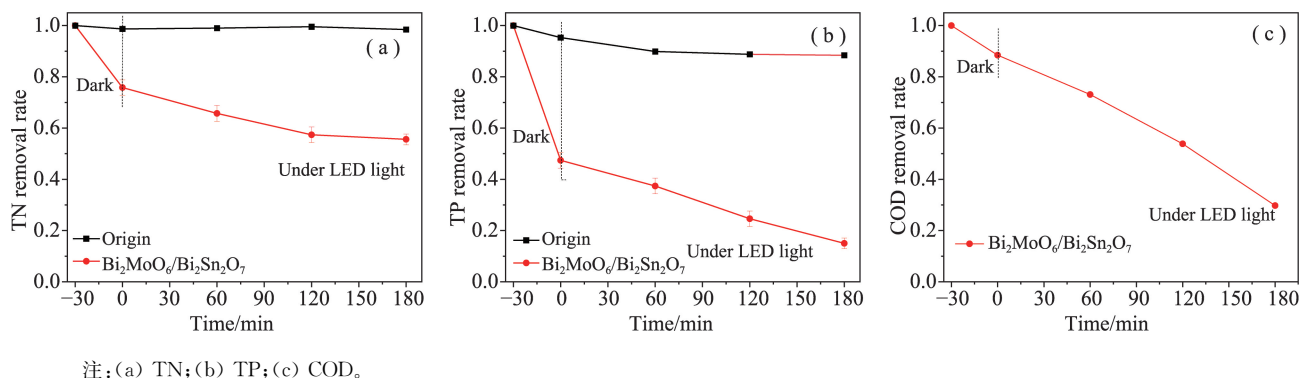


图 6 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 对水样 TN、TP 和 COD 的去除效果

Fig. 6 Removal performances of TN, TP and COD over $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

2.4 毒性测试

采用 MTT 法评估 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合材料处理前后的畜禽养殖废水的细胞毒性,结果如图 7 所示。处理废水组细胞存活率为 94.42%,与对照组和复合材料组相比均无统计学显著差异($p > 0.05$),表明处理后的废水未表现出明显细胞毒性。相比之下,原始废水组细胞存活率仅为 82.34%,显著低于对照组($p < 0.01$)和处理废水组($p < 0.05$),表明光催化处理有效降低了废水细胞毒性。

上述结果表明, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合材料在实验浓度范围内具有良好的体外生物相容性,且能有效去除畜禽养殖废水中的细胞毒性物质。然而,基于 L929 细胞的体外毒性评价仅反映哺乳动物细胞水平的毒性响应,尚不足以全面评估其环境生态风险。因此,需进一步开展植物毒性实验(如植物发芽试验)以系统验证该处理工艺的环境安全性。

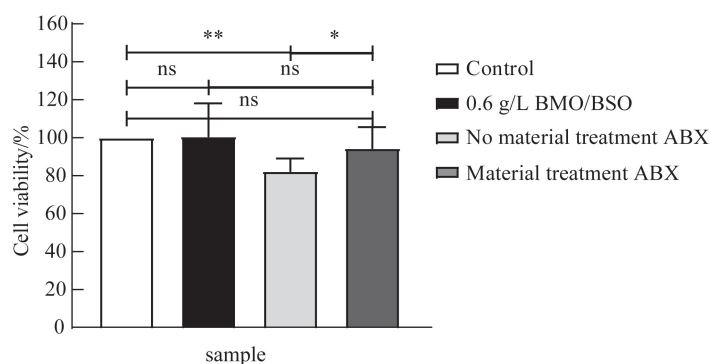
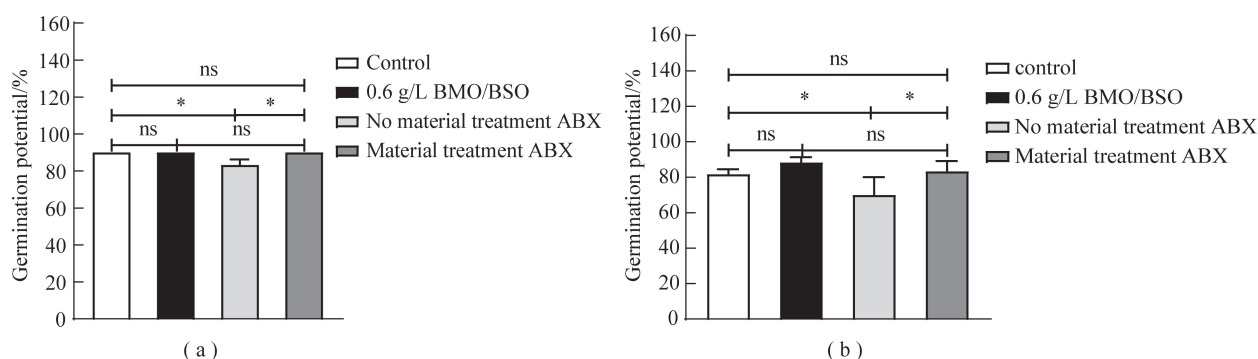


图 7 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 处理畜禽养殖废水前后的 L929 细胞的存活率

Fig. 7 Survival of L929 cells before and after treatment of livestock wastewater with $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

为评估 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合材料光催化处理畜禽养殖废水后对作物的潜在影响,选用绿豆作为指示生物,通过种子萌发试验评价处理后废水的植物毒性。如图 8(a)所示,培养第 3 天,空白对照组、复合材料组和处理废水组的发芽率(胚根 ≥ 2 mm)无显著差异($p > 0.05$),而原始废水组发芽率与空白对照组相比显著降低($p < 0.05$),表明原始废水具有植物毒性。如图 8(b)所示,培养至第 7 天,空白对照组、复合材料组和处理废水组的最终发芽率分别为 82%、88%和 83%,组间无显著差异($p > 0.05$);未处理废水组发芽率仅为 70%,显著低于上述三组($p < 0.05$)。

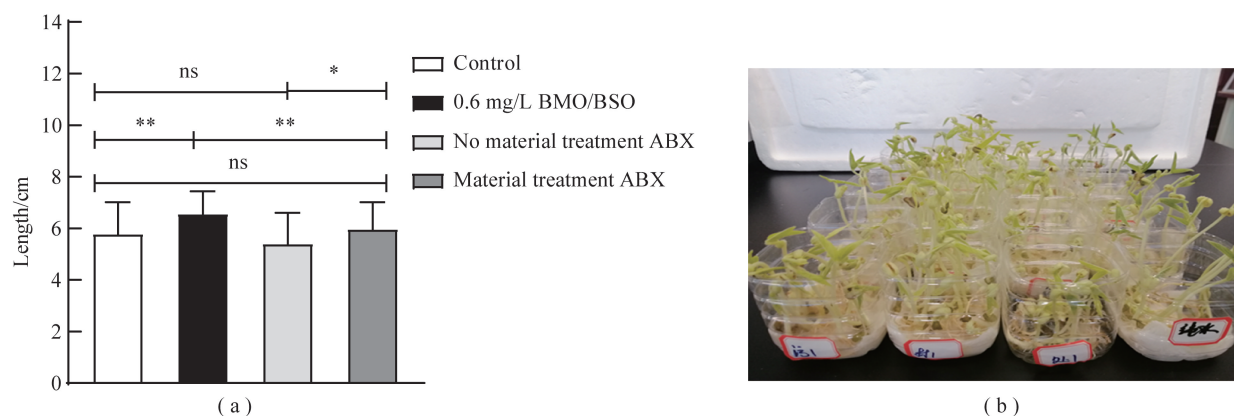


注:(a) 发芽势;(b) 发芽率;ns: $p > 0.05$; *: $p < 0.05$ 。

图8 不同水样下种子的生长情况

Fig. 8 Growth of seeds in different water samples

为进一步评估 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 复合材料对植物生长的影响,测定培养 7 天后各组绿豆芽的茎长。如图 9(a)所示,空白对照组、复合材料组、原始废水组和处理废水组的平均茎长分别为 5.78、6.56、5.40 和 5.96 cm。统计分析表明,原始废水组和处理废水组相较于空白对照组均无显著差异($p > 0.05$),而复合材料组茎长显著高于空白对照组和处理废水组($p < 0.01$)。复合材料组的茎长相对于空白对照组增加 13.5%,而原始废水组降低 6.6%,表明该复合材料可能对绿豆芽生长具有促进作用。这一效应可能归因于复合材料释放的微量可溶性组分被植物吸收,改善了营养元素的生物有效性,从而刺激了幼苗生长。



注:(a) 茎长;(b) 豆芽;ns: $p > 0.05$; *: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$ 。

图9 不同水样下种子的生长情况

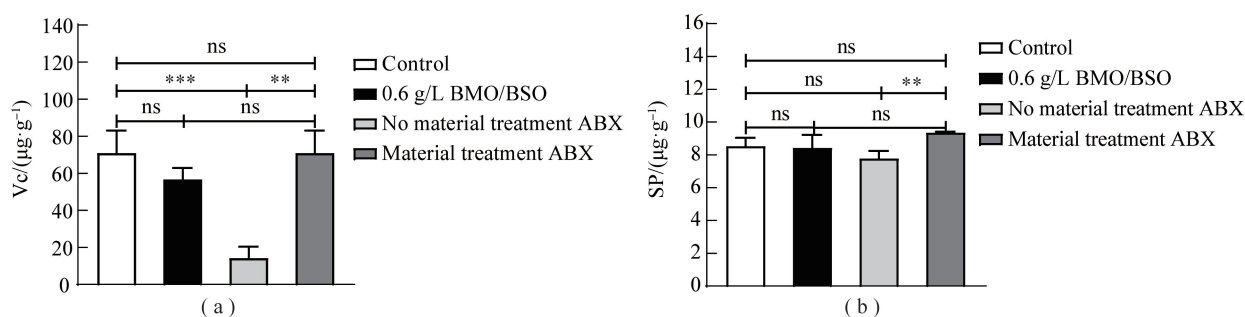
Fig. 9 Growth of seeds in different water samples

为进一步评估 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 复合材料对绿豆芽生理代谢的影响,测定了各处理组幼苗的维生素 C 和可溶性蛋白含量。如图 10(a)所示,空白对照组、复合材料组和处理废水组的维生素 C 含量无显著差异($p > 0.05$),而原始废水组显著低于上述三组($p < 0.01$),其含量(14.17 $\mu\text{g/g}$)远低于正常生理水平(70 $\mu\text{g/g}$)。该现象可能与原始废水高氮负荷相关,即过量氮素供应会抑制蔬菜维生素 C 的积累^[28]。如图 10(b)所示,所有实验组的可溶性蛋白含量与对照组均无显著差异($p > 0.05$),但原始废水组均值略低,推测与高磷浓度超出植物吸收阈值进而抑制蛋白质合成有关^[29]。

上述结果表明,Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 复合材料及其光催化处理后的废水未对绿豆芽关键生理指标产生显著负面影响,且光催化处理有效缓解了原始废水的营养胁迫效应。

3 结论

本研究采用溶剂热法制备了 Bi₂MoO₆/Bi₂Sn₂O₇ 复合光催化材料,系统表征了其晶体结构、微观形貌及元素组成。以 RhB 为模型污染物评估了复合材料的光催化活性,并考察其对畜禽养殖废水的处理效能及生物安全性。



注:(a) 维生素 C;(b) 可溶性蛋白;ns: $p > 0.05$; *: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$; ***: $p < 0.001$ 。

图 10 不同水样下所发豆芽体内的营养成分的含量

Fig. 10 Levels of nutrients in bean sprouts grown in different water samples

实验结果表明,在 35 W LED 光源照射下,该复合材料对畜禽养殖废水中典型污染物表现出良好的去除效能。对于 40 倍稀释废水,光照 180 min 后,TP、TN 和 COD 去除率分别为 84.97%、44.42%和 70.23%。生物安全性评估显示,复合材料及其处理后的废水对 L929 细胞和绿豆幼苗均无显著毒性($p > 0.05$),而原始废水显著抑制细胞活性和种子萌发($p < 0.01$),表明光催化处理可有效削减废水生物毒性。

本研究通过构建 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合光催化体系,实现了畜禽养殖废水中典型污染物的高效去除与毒性有效削减。在系统验证材料生物安全性的基础上,本工作为畜禽养殖废水的绿色治理与资源化利用提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] 蔡伟民, 龙明策. 环境光催化材料与光催化净化技术[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [2] ZHU S R, WU M K, ZHAO W N, et al. In situ growth of metal-organic framework on BiOBr 2D material with excellent photocatalytic activity for dye degradation[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(5): 2309-2313.
- [3] ADEGOKE K A, IQBAL M, LOUIS H, et al. Synthesis, characterization and application of CdS/ZnO nanorod heterostructure for the photodegradation of Rhodamine B dye[J]. Materials Science for Energy Technologies, 2019, 2(2): 329-336.
- [4] LIU J R, LI J D, WEI F, et al. Ag-ZnO submicrometer rod arrays for high-efficiency photocatalytic degradation of Congo red and disinfection[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(13): 11258-11266.
- [5] HE Z X, CHENG X R, KYZAS G Z, et al. Pharmaceuticals pollution of aquaculture and its management in China[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223: 781-789.
- [6] GUO F, HUANG X L, CHEN Z H, et al. MoS_2 nanosheets anchored on porous ZnSnO_3 cubes as an efficient visible-light-driven composite photocatalyst for the degradation of tetracycline and mechanism insight[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122158.
- [7] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [8] HANAY Ö, YILDIZ B, ASLAN S, et al. Removal of tetracycline and oxytetracycline by microscale zerovalent iron and formation of transformation products[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(5): 3774-3782.
- [9] SHINDE P A, UKARDE T M, GOGATE P R, et al. An integrated approach of adsorption and membrane separation for treatment of sewage water and resource recovery[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40: 101795.
- [10] OLADIMEJI T E, ODUNOYE B O, ELEHINAFE F B, et al. Production of activated carbon from sawdust and its efficiency in the treatment of sewage water[J]. Heliyon, 2021, 7(1): e05960.
- [11] MONTOYA-BAUTISTA C V, MOHAMED B A, LI L Y. Sludge-based activated carbon from two municipal sewage sludge precursors for improved secondary wastewater-treatment discharge-effluent[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108704.
- [12] SOPAPAN P, ISSARAPANACHEEWIN S, AKHARAWUTCHAYANON T, et al. Management of ^{137}Cs in electric arc furnace dust by solid-liquid extraction and treatment of contaminated wastewater using co-precipitation[J]. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2023, 7: 100283.
- [13] HATAMOTO M, OHTSUKI K, MAHARJAN N, et al. Performance evaluation of the sulfur-redox-reaction-activated up-flow anaerobic sludge blanket and down-flow hanging sponge anaerobic/anoxic sequencing batch reactor system for municipal sewage treatment[J]. Bioresource Technology, 2016, 204: 171-176.

- [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(15): 26670-26679.
- [23] CHEN N, WANG R Y, PAN X F, et al. Hollow engineering of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$ microspheres with controllable interior toward optimized electromagnetic attenuation[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8(4): 302.
- [24] DING X, FAN G, HUANG Y, et al. Preparation and characterization of an effective microwave absorbent: RGO- MoS_2 - Fe_3O_4 nanocomposite[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(7): 9640-9649.
- [25] QIN Z H, WANG C Y, MA Y Y, et al. MoS_2 nanoflowers decorated with Fe_3O_4 /graphite nanosheets for controllable electromagnetic wave absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(4): 3434-3443.
- [26] MA M, ZHENG Q, ZHU Y H, et al. Confinedly implanting Fe_3O_4 nanoclusters on MoS_2 nanosheets to tailor electromagnetic properties for excellent multi-bands microwave absorption[J]. *Journal of Materiomics*, 2022, 8(3): 577-585.
- [27] ZHANG X, DONG Y Y, PAN F, et al. Electrostatic self-assembly construction of 2D MoS_2 wrapped hollow Fe_3O_4 nanoflowers@1D carbon tube hybrids for self-cleaning high-performance microwave absorbers[J]. *Carbon*, 2021, 177: 332-343.
- [28] XIANG G H, CHEN M Y, NI Z W, et al. Synthesis of a hollow-structured flower-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$ composite and its microwave-absorption properties[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(33): 20180-20190.
- [29] David M. Pozar. 微波工程[M]. 第2版. 北京:电子工业出版社, 2019.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 564 页)

- [14] BEZZINA J P, RUDER L R, DAWSON R, et al. Ion exchange removal of Cu(II), Fe(II), Pb(II) and Zn(II) from acid extracted sewage sludge-Resin screening in weak acid media[J]. *Water Research*, 2019, 158: 257-267.
- [15] 郭丰. 化学氧化法处理抗生素制药废水[J]. 世界最新医学信息文摘, 2016, 16(59): 249+234.
- [16] ZOU M Y, TIAN W J, ZHAO J, et al. Quinolone antibiotics in sewage treatment plants with activated sludge treatment processes: a review on source, concentration and removal[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 160: 116-129.
- [17] CARNEIRO R B, GOMES G M, ZAIAT M, et al. Two-phase (acidogenic-methanogenic) anaerobic fixed bed biofilm reactor enhances the biological domestic sewage treatment: perspectives for recovering bioenergy and value-added by-products[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317: 115388.
- [18] 宋现财. 四环素类抗生素在活性污泥上的吸附规律及其机理研究[D]. 天津:南开大学, 2014.
- [19] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [20] ZHOU Y, VUILLE K, HEEL A, et al. Studies on nanostructured Bi_2WO_6 : convenient hydrothermal and TiO_2 -coating pathways[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2009, 635(12): 1848-1855.
- [21] SHIMODAIRA Y, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(36): 17790-17797.
- [22] 国家技术监督局. 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法:GB/T 11893-1989[S]. 北京:中国标准出版社, 1989.
- [23] 环境保护部. 水质. 总氮的测定. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法:HJ 636-2012[S]. 北京:中国标准出版社, 2012.
- [24] 环境保护部. 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法:HJ 828-2017[S]. 北京:中国标准出版社, 2017.
- [25] 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.
- [26] LI Y J, CAO T P, MEI Z M, et al. Development of double heterojunction of $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7@\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ for hydrogen production[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 142: 109457.
- [27] 国家环境保护总局. 畜禽养殖业污染物排放标准:GB 18596-2001[S]. 北京:中国标准出版社, 2001.
- [28] 钟珊. 过量氮素会减少植株维生素 C 含量[J]. 农业科技通讯, 1990(1): 40.
- [29] 宋福轩, 简洪超, 谢秀芳, 等. 磷对作物生长与产量及品质的影响研究进展[J]. 现代农业科技, 2017(7): 22-23.

(责任编辑:蒲锡鹏)