

GỐC TỰ DO HYDROXYL (.OH) TẠO THÀNH TRONG QUÁ TRÌNH OXI HÓA PYRITE (FeS₂)

TS. Phạm Thị Hoa

Bộ môn Môi trường, Khoa Khoa học và Công nghệ,
Đại học Hoa Sen

Tóm tắt: Pyrite – thành phần cấu tạo chính trong đất phèn (acid sulfate) – được phát hiện rằng có thể phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ như trichloroethylene, chlorobenzene (20, 21). Tuy nhiên, cơ chế liên quan đến quá trình này vẫn chưa rõ ràng. Bài báo này nhằm mục đích nghiên cứu xem tại sao pyrite có thể làm được nhiệm vụ đó. Kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm đã phát hiện ra gốc hydroxyl (.OH) được sản sinh từ pyrite dưới những điều kiện khác nhau. Đây là gốc tự do rất mạnh, có thể phân hủy rất nhiều loại hợp chất hữu cơ. Lượng .OH tạo thành được tính toán bằng cách so sánh giữa lượng gốc tự do tạo thành do pyrite với gốc tự do sinh ra từ dung dịch hydrogen peroxide (H₂O₂) với chất xúc tác là horseradish peroxidase (HRP) (Một loại enzyme được tìm thấy trong cây cải ngựa). Trong dung dịch pyrite dưới điều kiện hiếu khí, lượng .OH được giải phóng tăng lên theo thời gian. Các gốc tự do được tích trữ trong dung dịch nước theo thời gian. Dưới điều kiện kỵ khí, số lượng gốc tự do sinh ra là không đáng kể so với lượng sinh ra trong điều kiện hiếu khí. Ảnh hưởng của các nồng độ khí oxy ban đầu lên sự phát sinh các gốc tự do được thấy rõ ràng sau 168h phản ứng. Ở giai đoạn đầu khi khí oxy vẫn còn tồn tại trong hệ thống, số lượng gốc hydroxyl được sinh ra là tương tự nhau đối với tất cả các nồng độ oxy ban đầu khác nhau. Tuy nhiên, trong giai đoạn sau, khi khí oxy được tiêu thụ bởi các phản ứng oxy hoá pyrit, hệ thống có nồng độ oxy ban đầu cao hơn sẽ phát hiện ra nhiều gốc tự do hơn. Sự phát sinh gốc hydroxyl có thể nói đã đóng vai trò cốt yếu trong việc sử dụng pyrit để giảm thiểu các chất ô nhiễm hữu cơ.

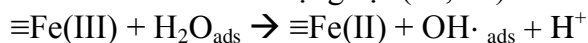
1. Giới thiệu

Một số nghiên cứu đã tìm ra hydrogen peroxide (H₂O₂) và gốc hydroxyl (.OH) tạo thành từ pyrit (FeS₂) và pyrit chứa than (1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12, 17). Pyrit hay pyrit chứa than được báo cáo rằng có thể hình thành hydrogen peroxide một cách tự phát khi để vào trong nước. (1, 4, 12). Sau đó, người ta phát hiện ra gốc hydroxyl được sinh ra từ khoáng pyrit (4, 9, 10, 11, 12). Gốc này là gốc có khả năng phản ứng mạnh nhất trong tất cả các loại oxygen phản ứng. Nó có thể oxy hóa nhiều loại hợp chất hữu cơ. (44, 43, 27, 18, 29, 42)

Để nhận ra sự hiện diện của .OH, nhiều nghiên cứu đã sử dụng các hợp chất hữu cơ dễ tham gia vào quá trình oxy hóa với các gốc này như là công cụ nhận biết sự tạo thành các gốc tự do này. Berger và cộng sự (2) sử dụng

nhóm chức purine (C₅H₄N₄) 2'-deoxyribonucleosides và DNA như là công cụ nhận biết sự tạo thành các gốc tự do. Pyrit được tìm thấy như một chất có khả năng phản ứng hydroxyl hóa nhóm chức guanine (C₅H₅N₅O) của DNA. Cohn và cộng sự (11, 12) sử dụng RNA để phát hiện ra các gốc tự do tạo thành từ pyrit và pyrit chứa than. Trong nghiên cứu của họ, RNA ổn định khi hydrogen peroxide; trong khi đó, một lượng RNA mất đi khi có sự hiện diện của sắt và các gốc hydroxyl. Than và pyrit phản ứng tích cực nhất cả trong phân hủy RNA và tạo thành gốc hydroxyl. Than chứa FeS₂ tạo ra gốc tự do và phân hủy RNA. Những mẫu than không chứa pyrit không sản sinh ra được gốc tự do cũng như không phân hủy RNA. Nồng độ gốc tự do được tạo ra và tốc độ phân hủy RNA đều tăng lên nếu than chứa lượng lớn FeS₂.

Tuy nhiên, cơ chế của gốc hydroxyl sinh ra từ pyrit vẫn chưa được rõ ràng. Borda và cộng sự (4) đưa ra rằng phản ứng giữa H₂O hấp thụ và Fe(III) tại một vị trí thiếu hụt S, trên bề mặt pyrit tạo ra một gốc hydroxyl hấp thụ (OH_·^{abs}) theo cơ chế bên dưới. Sự hiện diện của Fe(III) trên bề mặt pyrit và sự chuyển hóa Fe(III) thành Fe(II) tại các vị trí thiếu hụt S đã được báo cáo bởi Nesbitt và cộng sự. (34, 35).



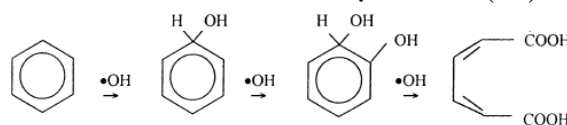
Giả thuyết thứ hai cho các gốc hydroxyl sinh ra từ pyrit là các gốc hydroxyl được biến đổi từ hydrogen peroxide (12). Những giả thuyết khác cho sự phát sinh các gốc từ pyrit là các phản ứng hấp thụ oxy trên bề mặt pyrit trong suốt quá trình oxy hóa pyrit tạo ra gốc hydroxyl (1, 37).

Gốc tự do được sinh ra từ các phản ứng trên bề mặt pyrit, vì vậy bề mặt phủ bởi hợp chất hữu cơ có thể ảnh hưởng đến số lượng gốc tự do sinh ra. Hao và cộng sự (17) báo cáo rằng lipit giới hạn bề mặt hay lipit hấp thụ trên bề mặt pyrit có thể chặn một cách đáng kể quá trình oxy hóa pyrit được xúc tác bởi A.ferrooxidans. Bên cạnh đó, Cohn và cộng sự (11) phát hiện ra rằng khi phủ lipit lên bề mặt pyrit, phản ứng phân hủy RNA chậm hơn đáng kể.

Có một số báo cáo về việc giảm thiểu gốc hydroxyl của hợp chất hữu cơ, trong đó một số chất phản ứng phát sinh gốc hydroxyl được sử dụng, như Fenton (25), UV/H₂O₂ (19), O₃/H₂O₂ (14) và quang phân (36, 38). Quá trình oxy hóa của các hợp chất hữu cơ bằng phản ứng Fenton có thể giải thích bằng cơ chế chuỗi cũng như không chuỗi (31, 23), hoặc bằng cơ chế gốc tự do (46), hoặc bằng sự tạo phức (24). Các gốc hydroxyl có thể oxy hóa chất hữu cơ (RH) bằng cách rút ra các proton tạo thành gốc hữu cơ (R_·), nó có hoạt tính và khả năng oxy hóa mạnh hơn (27, 43, 44). Nếu nồng độ của các chất phản ứng không giới hạn, các chất hữu cơ có thể hoàn toàn được khử bằng cách chuyển hóa toàn bộ thành CO₂, nước và các muối vô cơ nếu việc xử lý vẫn tiếp tục.

$\text{RH} + \text{OH}_{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}_{\cdot} \rightarrow$ oxy hóa mạnh hơn

Các gốc hydroxyl có thể thêm vào mạch thơm hoặc vòng khác (cũng như vào những liên kết chưa no của anken hoặc ankin. (18)



Trái ngược với hầu hết các chất oxy hóa khác, phản ứng của .OH với chất hữu cơ có chứa C-H hay C-C đa liên kết thường được tiến hành với hằng số tốc độ gần bằng giới hạn khuếch tán (6), và do đó tốc độ oxy hóa thường bị hạn chế bởi tốc độ hình thành .OH và cạnh tranh bằng chất dọn sạch .OH khác (chất dọn sạch là chất hóa học được thêm vào hỗn hợp để loại bỏ hay khử hoạt tính các tạp chất hoặc các sản phẩm phản ứng không mong muốn), chứ không phải bằng khả năng phản ứng vốn có với chất oxy hóa. Chất dọn sạch cạnh tranh thường phân hủy carbon hữu cơ và chính những chất phản ứng tạo .OH. (ví dụ O₃, H₂O₂) (22). .OH là một gốc có khả năng phản ứng với nhiều hợp chất hydrocarbon, nhưng phản ứng thấp nhất với những hợp chất béo polyhalogen hóa (15). Một số hợp chất, đặc biệt là những hợp chất chứa nhiều halogen hoặc nguyên tử oxy và vài nguyên tử hydro, phản ứng với .OH khá chậm, hoặc trong trường hợp đối với những hợp chất perhalogen hóa. (6, 26). Trong những trường hợp này, tốc độ và hiệu quả oxy hóa có thể thấp, thậm chí trong nước sạch có chứa hàm lượng thấp các chất dọn sạch.

Việc phát hiện gốc hydroxyl trong dung dịch nước thường được thực hiện bằng phương pháp tiêu chuẩn về chất dọn sạch các gốc tự do (4, 28, 30, 42) hoặc sự kết hợp cộng hưởng xoáy electron (ESR), kỹ thuật bẫy xoáy (spin-trapping) và chất dọn sạch. Phương pháp mới khác để xác định số lượng gốc hydroxyl được tìm thấy bởi Setsukinai và cộng sự (40), sử dụng 3'-(p-aminophenyl) fluorescein (APF) để xác định sự phát sinh của các loại oxy phản ứng. Cohn và cộng sự (9, 12) đã áp dụng thành công phương pháp này để xác định số lượng gốc tự do sinh ra từ pyrit và pyrit chứa than. Họ đã so sánh một số kỹ thuật dựa trên

huỳnh quang để định lượng các gốc hydroxyl sinh ra hạt và kết luận rằng APF là thiết bị dò hữu dụng nhất trong số các thiết bị dò được đầu tư cho việc đánh giá các gốc hydroxyl hình thành từ các huyền phù hạt tế bào tự do dựa vào độ nhạy và độ chọn lọc của nó.

Đã có báo cáo về gốc tự do tạo nên từ pyrit. Tuy nhiên, cơ chế cũng như điều kiện hình thành gốc tự do trong dung dịch nước pyrit vẫn còn chưa rõ ràng. Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu này là để điều tra sự phát sinh của .OH trong huyền phù pyrit dưới điều kiện oxy khác nhau để xác định những tác động của oxy đến số lượng phát sinh .OH. Nghiên cứu đã thực hiện một loạt các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm. Gốc .OH được đo bằng phương pháp huỳnh quang sử dụng 3'-p-aminophenyl fluorescein (APF) như chất chỉ thị.

2. Vật liệu và phương pháp

Vật liệu. Khoáng pyrit được lấy từ mỏ Yanahara, Nhật Bản. Khoáng pyrit sử dụng trong nghiên cứu này có kích thước hạt khoảng 20 đến 38 μm và diện tích bề mặt riêng là 0.2 m^2/g . APF (3'-p-aminophenyl fluorescein) 5 mM được mua từ Công ty Daiichi, Nhật Bản. Cải ngựa peroxidase (HRP), dung dịch H_2O_2 (30%), kali permanganat (KMnO_4) và oxalat natri với độ tinh khiết cao nhất được mua từ Công ty Wako, Nhật Bản.

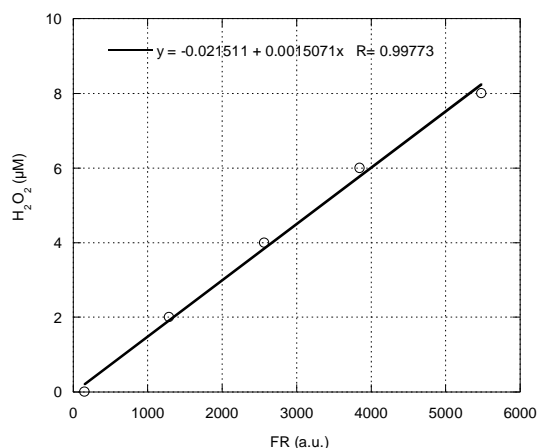
Phương pháp. Pyrit được cho vào các lọ thủy tinh có thể tích 26 ml, có nắp đậy bằng silicone. Cho vào lọ 10 ml dung dịch đệm kali phosphate (50 mM, pH 7.4), và 1g pyrit, tiếp theo châm vào 20 μl APF (tạo thành dung dịch APF có nồng độ 10 μM), sau đó các lọ được bịt chặt nắp. Nồng độ oxy ban đầu được điều chỉnh bằng cách thay thế thể tích tương đương của khoảng thiếu khí trong các lọ đóng kín với 1,2 và 5ml không khí. Những lọ có 16ml không khí có nghĩa là không khí ban đầu bên trong lọ giống không khí quyển. Các lọ đã chuẩn bị xong được đặt trên một sàng rung lắc và rung với tốc độ 400 vòng/phút, ở 25 °C trong bóng tối. Sau các khoảng thời gian cụ thể, dung dịch nước được lọc bằng

cách sử dụng màng vi lọc (0.45 μm). Cường độ huỳnh quang được đo bằng cách sử dụng một quang phổ huỳnh quang. Phương pháp thí nghiệm với dung dịch H_2O_2 để xây dựng đường cong hiệu chuẩn đã được trình bày trong báo cáo của Setsukinai và cộng sự (40).

3. Kết quả và thảo luận

Gốc hydroxyl sản sinh từ H_2O_2 để xây dựng đường cong hiệu chuẩn.

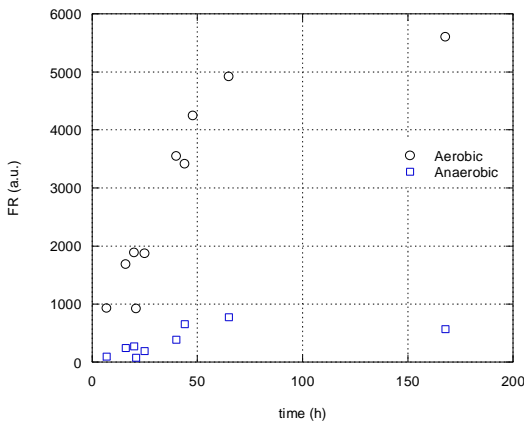
Để xác định gốc hydroxyl sinh ra từ huyền phù pyrit, trước hết xây dựng đường cong hiệu chuẩn. Đường cong hiệu chuẩn được thực hiện bằng cách đo cường độ huỳnh quang của nồng độ H_2O_2 đã biết, với sự hiện diện của HRP và APF. H_2O_2 với xúc tác là HRP tạo ra .OH. Bởi vì hiệu quả của sự phát sinh .OH từ H_2O_2 là không rõ, do đó, nồng độ .OH được coi là tương đương với nồng độ H_2O_2 với sự hiện diện của HRP. Hình 1 cho thấy kết quả thử nghiệm đã thu được, cường độ huỳnh quang tăng cùng với sự gia tăng của nồng độ H_2O_2 . Chỉ với HRP và APF ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0$), có thể phát hiện ra một lượng nhỏ cường độ huỳnh quang, giúp phản ánh được sự hình thành tự phát của .OH. Tuy nhiên những dấu hiệu này vẫn thấp hơn 5% những dấu hiệu sinh ra với sự hiện diện của 8 μM H_2O_2 . Sự tương quan nồng độ H_2O_2 với cường độ huỳnh quang đo được sẽ được sử dụng để tính lượng gốc hydroxyl sinh ra từ hệ thống pyrit.



Hình 1. Cường độ huỳnh quang đo được từ các hệ thống có chứa 10 μM APF, 4.5 đơn vị/ml HRP và các nồng độ H_2O_2 khác nhau, trong 50 mM dung dịch đệm phosphate, pH 7.4.

Cường độ huỳnh quang sinh ra từ huyền phù pyrit dưới các điều kiện kỵ khí và hiếu khí

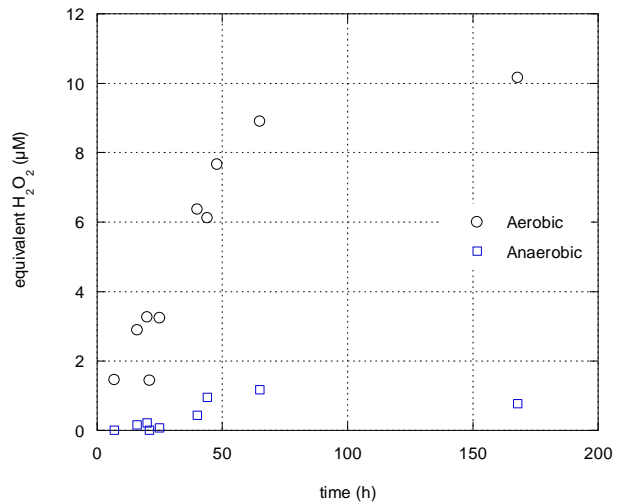
Cường độ huỳnh quang sinh ra từ huyền phù pyrit dưới các điều kiện kỵ khí và hiếu khí đã được điều tra để làm rõ vai trò của oxy trong sự hình thành .OH. Như đã trình bày trong Hoa et al. (20), với sự gia tăng nồng độ oxy từ kỵ khí đến tình trạng bão hòa (tương đương với không khí), tốc độ suy giảm của TCE tăng lên. Vì vậy, số lượng gốc tự do sinh ra trong dung dịch pyrit nước dưới điều kiện kỵ khí và hiếu khí được đo để hiểu sâu hơn về cơ chế liên quan đến phản ứng pyrit. Bộ thí nghiệm này được theo dõi trong suốt 170h. Các kết quả thu được cho thấy trong hình 2. Trong điều kiện kỵ khí, cường độ huỳnh quang được phát hiện với khối lượng nhỏ trong 30h đầu tiên. Từ các thí nghiệm giai đoạn sau, huỳnh quang dưới điều kiện kỵ khí thu được khoảng 600 (a.u). Tuy nhiên, trong hệ thống pyrit hiếu khí, huỳnh quang tăng lên đáng kể cùng với thời gian rung. Nó đã nhanh chóng sản sinh trong 48h đầu tiên, đạt 5000 (a.u), từ đó trở đi tăng chậm, đạt 5600 (a.u) sau 168h rung.



Hình 2. Cường độ huỳnh quang đo được từ hệ thống pyrit ($20m^2/L$), dưới điều kiện hiếu khí và kỵ khí. Điều kiện hiếu khí có oxy ban đầu tương đương với không khí trong khí quyển.

Lượng .OH sinh ra từ hệ thống pyrit đã được tính toán bằng cách sử dụng đường cong hiệu chỉnh H_2O_2 . Kết quả tính toán được thể hiện trong hình 3. Nồng độ của các gốc tự do

được trình bày tương đương nồng độ của H_2O_2 ($\mu M H_2O_2$), do hiệu quả của các gốc tự do sinh ra từ H_2O_2 trong dung dịch HRP chưa được rõ. Gốc tự do sinh ra trong dung dịch pyrit hiếu khí nhanh chóng tăng từ $1.5 \mu M$ đến $7.7 \mu M H_2O_2$ trong vòng 44h và tăng chậm đến $10.2 \mu M H_2O_2$ trong vòng 168h phản ứng. Trong dung dịch pyrit kỵ khí, gốc tự do tăng từ 0 đến $1 \mu M H_2O_2$ trong quá trình thí nghiệm, không đáng kể so với điều kiện hiếu khí.



Hình 3. Gốc hydroxyl sinh ra từ các hệ thống pyrit ($20m^2/L$) dưới điều kiện hiếu khí và kỵ khí được tính toán với nồng độ H_2O_2 tương đương.

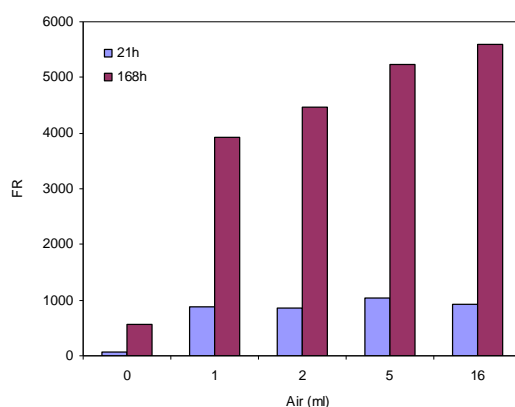
Hình 4 cho thấy những ảnh hưởng của nồng độ oxy ban đầu đối với sản phẩm các gốc tự do. Trong bộ thí nghiệm này, dung dịch pyrit dưới những điều kiện oxy ban đầu khác nhau và sự hiện diện của APF được đo với cường độ huỳnh quang sinh ra. Dữ liệu cường độ huỳnh quang được theo dõi ở hai khoảng thời gian, sau 21h và 168h rung lắc. Ở khoảng 21h, cường độ huỳnh quang của lọ 1, 2, 5 và 16 ml không khí là tương tự nhau, trung bình 923 (a.u). Chỉ có cường độ huỳnh quang của lọ phản ứng kỵ khí là nhỏ hơn đáng kể, thấp hơn 10% những hệ thống khác. Sau khi rung 168h, huỳnh quang sinh ra từ tất cả các hệ thống tăng lên so với dữ liệu 21h. Tuy nhiên, cường độ huỳnh quang trong điều kiện kỵ khí vẫn còn nhỏ đáng kể so với những điều kiện khác. Vào khoảng thời gian này, có thể thấy

rằng với nồng độ oxy ngày càng tăng, cường độ huỳnh quang càng tăng. Có thể rằng các gốc tự do được sinh ra từ phản ứng oxy hóa pyrit bằng oxy (1, 37). Phản ứng oxy hóa pyrit là quá trình chậm, vì vậy sự hình thành .OH cũng là quá trình chậm. Sau một giai đoạn ngắn phản ứng (chẳng hạn như 21h), oxy vẫn còn trong tất cả các hệ thống chứa oxy. Vì vậy, gốc hydroxyl sinh ra gần như tương tự với các nồng độ oxy ban đầu khác nhau. Tuy nhiên, sau khoảng thời gian dài phản ứng (như 168h trong trường hợp này), một lượng lớn oxy đã bị tiêu thụ bởi phản ứng oxy hóa pyrit,

có thể công nhận sự khác biệt về số lượng gốc hydroxyl sinh ra.

4. Kết luận

Gốc hydroxyl được tìm thấy trong dung dịch nước pyrit bằng cách sử dụng phương pháp huỳnh quang. Sự hình thành gốc tự do phụ thuộc vào nồng độ oxy trong các hệ thống. Trong điều kiện kỵ khí, số lượng các gốc tự do sinh ra là không đáng kể so với các điều kiện hiếu khí. Chất oxy hóa mạnh mẽ này có thể giải thích cho phản ứng phân hủy của các hợp chất hữu cơ trong huyền phù pyrit hiếu khí.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ oxy ban đầu lên sự hình thành gốc tự do trong các dung dịch nước pyrit ($20\text{m}^2/\text{L}$)

Tham khảo

1. Ahlberg E. and Broo A. E. (1997) Electrochemical Reaction Mechanisms at Pyrite in Acidic Perchlorate Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 144 (4), 1281-1286
2. Berger M., Hazen M., Nejari A., Fournier J., Guignard J., Pezerat H. and Cadet J. (1993) Radical oxidation reactions of the purine moiety of 2'-deoxyribonucleosides and DNA by iron-containing minerals. *Carcinogenesis*, 14 (1), 41-46.
3. Borda M., Elsetinow A., Schoonen M., and Strongin D., 2001. *Astrobiology* 1(3), 283–288.
4. Borda M.J.; Elsetinow A.R.; Strongin D.R.; and Schoonen M.A., 2003. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5), 935-939.
5. Burns, W. G.; Marsh, W. R. J., 1981. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1(77), 197 – 215.
6. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B., 1988. *Journal of physical and chemical reference data*, 17 (2), 513-886.
7. C. Walling and M. Cleary, 1977. *Int. J. Chem. Kinet.* 9, 595–601
8. Cañizares P.; García-Gómez J.; Sáez C. and Rodrigo M. A., 2003. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 917-927.
9. Cohn, C. A.; Simon, S.R.; and Schoonen, M.A., 2008. *Particle and Fibre Toxicology*, 5 (2).
10. Cohn, C.A., Mueller, S., Wimmer, E., Leifer, N., Greenbaum, S., Strongin, D.R. and Schoonen, M.A.A., 2005. *Geochemical Transactions*, 7(3),

11. Cohn, C.A.; Borda, M.J.; and Schoonen, M.A., 2004. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **225** (3-4), 271-278.
12. Cohn, C.A.; Laffers, R.; and Schoonen, M.A.A., 2006. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2838-2843.
13. Faust B.C. and Hoigne J., 1990. *Atmos. Environ.* **24A**, 79–89.
14. Glaze W. H.; Kang J.-W.; and Chapin D. H., 1987. *Ozone Science & Engineering*, **9**, 335-352.
15. Haag W. R. and Yao C. C. D., 1992. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1005-1013
16. Haag, W.R; Hoigne, J., 1985. *Chemosphere*, **14**(11-12), 1659-1671.
17. Hao J., Cleveland C., Lim E., Strongin D. R. and Schoonen M.A.A. (2006) The effect of adsorbed lipid on pyrite oxidation under biotic conditions *Geochemical Transactions* 2006, 7, 1-9
18. Hickey W.J., Arnold S. M. and Harris R. F., 1995. *Environ. Sci. Technol.*, **29**(8), 2083-2089.
19. Hirvonen, A.; Tuhkanen T. and Kalliokoski, P., 1996. *Chemosphere*, **32**(6), 1091-1102.
20. Hoa, P.T. et al. (2008) *Environmental Science and Technology*, 42, 7470-7475
21. Hoa, P.T. et al. (2009) *Environmental Science and Technology*, 43 (17), 6744-6749
22. Hoigne, J.; Bader, H., 1979. *Ozone Sci. Eng.*, **1**, 357-372.
23. Ingles, D.L., 1972. *Aust. J. Chem.*, **25**, 87-95
24. Kremer M. L.; Stein G., 1977. *J Chem. Kinet.*,
25. Laine D. F. , Cheng I. F., (2007) The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions, A review: *Microchemical Journal* 85 (2007) 183–193
26. Lal, M.; Schoneich, C.; Monig, J.; Asmus, K. D., 1988. *International Journal of Radiation Biology*, **54**(5), 773-785.
27. Lin S.H. and Lo C.C., 1997. *Wat. Res.*, **31**(8), 2050–2056.
28. Lindsey M. E., Tarr M. A., 2000. *Chemosphere*, **41**, 409-417
29. Lipczynska-Kochany E., Sprah G. and Harms S., 1995. *Chemosphere*, **30**, 9–20.
30. Luo X. and Lehotay D.C., 1997. *Clinical Biochemistry*, **30** (1), 41-46.
31. Merz, J.H., Waters, W.A., 1949. *Journal of the Chemical Society*, S15–S25.
32. Michaels H.B., Hunt J.W., 1973. *Radiat. Res.*, **56**, 57.
33. Nakken K.F., Pihl A., 1965. *Radiat. Res.*, **26**, 519.
34. Nesbitt H. W., Bancroft G. M., Pratt A. R., and Scaini M. J. (1998) Sulfur and iron surface states on fractures pyrite surfaces. *American Mineralogist* 83, 1067-1076.
35. Nesbitt H. W., Scaini M., Höchst H., Bancroft G. M., Schaufuss A. G., and Szargan R. (2000) Synchrotron XPS evidence for Fe²⁺-S, Fe³⁺-S surface species on pyrite fracture-surfaces, and their 3D electronic states. *American Mineralogist* 85, 850-857.
36. Nishida, S. Y.; Match, S. C.; Nagano, K. J.; Anderson M. A.; and Hori K., 1995. *The Journal of Physical Chemistry*, **99**(43), 15814-15821.
37. Rimstidt, J. D.; Vaughan, D. J., 2003. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67** (5), 873-880.
38. Robert, D. and Malato, S., 2002. *Sci. Total Environ.*, **291**, 85-97.
39. Rofer CK, Streit GE., 1989. *Phase II Final Report. Los Alamos National Laboratory*, LA-11700-MS, DOE/HWP-90.
40. Setsukinai, K., Urano, Y., Kakinuma, K., Majima H. J., and Nagano, T. (2003) Development of Novel Fluorescence Probes That Can Reliably Detect Reactive Oxygen Species and Distinguish Specific Species. *The Journal of Biological Chemistry*, 278 (5), 3170–3175.
41. Taia C., Penga J.-F., Liua J.-F., Jianga G.-B., Zoub H., 2004. *Analytica Chimica Acta*, **527**. 73–80.

42. Tang W.Z., and Tassos S., 1997. *Wat. Res.*, **31**(5), 1117–1125.
43. Venkatadri R. and Peters R.W., 1993. *Waste Hazard. Mater.*, **10**, 107–149.
44. Walling C. and Kato S., 1971. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4275–4281.
45. Walling C., 1975. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125.
46. Walling, C. and Cleary, M., Oxygen evolution as a critical test of mechanism in the ferric-ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide, *Int. J. Chem. Kinetics*, **9**, 595–601, 1977.

Abstract

HYDROXYL RADICAL (.OH) GENERATED DURING OXIDATION OF PYRITE (FES₂)

Pyrite – the main composition in acid sulfate soil – was found able to degrade organic pollutants such as trichloroethylene, chlorobenzene. However, the mechanism involve in this process still unclear. This paper aimed to explore why pyrite able to do this job. The laboratory study detected hydroxyl radical (.OH) produced from pyrite suspension under different conditions. This is very strong radical, which can degrade several types of organic compounds. Quantity of .OH was calculated by comparing radical generated from pyrite suspension with the radical produced from hydrogen peroxide (H₂O₂) solutions catalyzed by horseradish peroxidase (HRP). In pyrite solutions under aerobic condition, amount of .OH released increased with time. There was accumulation of radical in aqueous solution with time. Under anaerobic condition, amount of radical produced was insignificant compare to the amount produced under aerobic condition. The effect of different initial oxygen concentrations on the production of radical was visible after 168h reacted. At the beginning stage when oxygen was still available in all systems, the amount of hydroxyl radical produced was similar for all different initial oxygen concentrations. However, at the later stage when oxygen was consumed by the pyrite oxidation reactions, the system has higher initial oxygen concentration, the more radical was detected. The generation of hydroxyl radical can play the central role in using pyrite to degrade organic pollutants.