环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第44卷 第12期
2023年12月15日

目 次(卷终)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第44卷第12期 2023年12月
Vol.44, No.12 Dec., 2023

污泥生物炭活化过一硫酸盐降解环丙沙星

郑大洋, 邹佳丽, 徐皓, 王滕, 石宇翔, 陈永健, 李彬阳, 王亚宜, 冯沧, 吴敏*
(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以脱水干化污泥为原料,经450℃热解制成污泥生物炭(BC),活化过一硫酸盐(PMS),构建BC/PMS体系,降解环丙沙星(CIP). 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDS)、傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、Zeta电位分析仪和电子自旋共振(EPR)分析了BC的理化性质; 考察了BC投加量、PMS投加量、初始pH值和无机阴离子对BC/PMS体系降解CIP效果的影响; 通过自由基淬灭实验和X射线光电子能谱(XPS)分析,深入探讨了BC/PMS体系对CIP降解机制. 结果表明,CIP降解率随BC投加量和PMS投加量增大而升高,随溶液初始pH增大而降低,在BC 1.0 g·L^{-1}、PMS 3.0 mmol·L^{-1}、初始pH 6.0、CIP 20 mg·L^{-1}和反应时间120 min时,CIP降解率为49.09%; SO_4^{2-}和NO_3^-对BC/PMS体系降解效果无显著影响,HCO_3^-和Cl^-具有明显抑制作用; BC/PMS体系降解CIP是自由基途径(·OH和SO_4^{-}·)和非自由基途径($^1O_2$)共同作用的结果,降解路径主要包括哌嗪环开环和羟基化反应.

关键词:过一硫酸盐; 污泥生物炭; 环丙沙星; 自由基; 非自由基
中图分类号: X131.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2023)12-6801-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202211264

Degradation of Ciprofloxacin by Activating Peroxymonosulfate with Sludge Biochar

ZHENG Da-yang, ZOU Jia-li, XU Hao, WANG Teng, SHI Yu-xiang, CHEN Yong-jian, LI Bin-yang, WANG Ya-yi, FENG Cang, WU Min*
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Sludge biochar(BC), which was prepared by the pyrolysis of waste-activated sludge at 450℃, was applied for peroxymonosulfate(PMS) activation to construct a BC/PMS system for ciprofloxacin(CIP) degradation. The physical and chemical properties of BC were studied using scanning electron microscopy(SEM), an energy dispersive spectrometer(EDS), a Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), X-ray diffraction(XRD), a Zeta potential analyzer, and electron paramagnetic resonance spectroscopy(EPR). The effects of BC dosage, PMS dosage, initial pH value, and inorganic anions on CIP removal in the BC/PMS system were investigated. Further, the degradation mechanism of the BC/PMS system was speculated through the free radical quenching experiment and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) analysis. The results showed that the CIP degradation rate was 49.09% at a BC dosage of 1.0 g·L^{-1}, PMS of 3.0 mmol·L^{-1}, CIP of 20 mg·L^{-1}, and pH of 6.0 in 120 min. SO_4^{2-} and NO_3^- had no obvious effect on the removal of CIP in the BC/PMS system, whereas HCO_3^- and Cl^- could inhibit CIP degradation significantly. The CIP removal in the BC/PMS system was attributed to the common function of the radical pathway dominated by ·OH and SO_4^{-}· and the non-radical pathway dominated by $^1O_2$. The CIP degradation pathway mainly included piperazine ring opening and hydroxylation reaction.

Key words: peroxymonosulfate(PMS); sludge biochar; ciprofloxacin; radical; non-radical

近年来,抗生素的过度使用对生态环境和人类健康已构成严重威胁[1,2]. 作为喹诺酮类抗生素的典型代表,环丙沙星(CIP)具有结构复杂、残留时间长和污染范围广等特点,在水体中被频繁检出,引起广泛的社会关注[3,4].

目前,CIP去除方法包括物理处理、生物处理和化学处理[5]. 常见的物理吸附法处理周期长,实际应用较少[2,6]. 尽管传统生物处理法操作简单且成本较低,但受抗生素废水的污染物浓度限制易出现污泥膨胀[7,8]. 相比之下,基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化技术以氧化性强、适用范围广和环境友好等优势,逐渐成为解决水中抗生素污染的首选方式[9,10]. 然而,PMS性能稳定且自分解速率较慢,导致单独添加PMS时污染物去除率偏低[11,12]. 因此,需外加催化剂活化PMS,促进自由基产生,提高污染物降解效率.

污水厂大规模建设导致污泥产量逐年增加,污泥处理处置面临严峻挑战[13~15]. 采用脱水干化污泥制备生物炭,可以活化PMS去除污染物,并提供一种经济环保且可持续的污泥处理模式[16]. 然而,生物炭对PMS活化机制尚未明确.

本文采用某污水厂脱水干化污泥制备生物炭(BC),考察BC/PMS体系对CIP降解效果,探究最优反应条件,通过自由基淬灭实验和活性位点等分析对降解机制进行深入探讨,并提出CIP可能降解路径,以期为控制污染物排放及指导污水处理提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料

过一硫酸氢钾、氢氧化钠、盐酸、甲醇、甲酸、乙腈、碳酸氢钠、氯化钠、盐酸、硫酸钠、硝酸钠、

收稿日期: 2022-11-25; **修订日期**: 2023-03-07
基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3200604); 国家自然科学基金项目(51778447)
作者简介: 郑大洋(1995~),男,博士研究生,主要研究方向为生物炭环境应用,E-mail: dayangzchina@tongji.edu.cn
* 通信作者,E-mail:minw@tongji.edu.cn

无水乙醇、叔丁醇和环丙沙星来自国药集团,若无特殊说明为分析纯. 实验用水为去离子水.

1.2 生物炭制备

取适量脱水干化污泥(含水率 40%)置于石英舟中,移入管式炉,持续通入氮气形成无氧环境. 以恒定速率10℃·min^{-1}加热至 450℃,恒温热解 120 min. 随后,在氮气保护下冷却 20 min,将制得 BC 研磨,过 200 目筛,在 60℃烘箱中干燥 6 h.

为排除 BC 对 CIP 吸附影响,设置 BC 单独吸附 CIP 实验,实验条件为:BC 投加量 1.0 g·L^{-1}、CIP 质量浓度 20 mg·L^{-1}、溶液初始 pH 6.0 以及反应时间 120 min(结果见图 2,CIP 去除率为 12.69%). 待反应完成后,将 BC 从溶液中过滤并自然晾干,回收 BC 用于下一步实验操作.

1.3 实验方法

将装有 200 mL CIP 溶液的锥形瓶放入摇床中,25℃、200 r·min^{-1}恒温振荡. 分别考察 PMS 投加量、BC 投加量、初始 pH 值和无机阴离子对 BC/PMS 体系对 CIP 降解的影响. 每隔一定时间用移液枪取样 4 mL,并立即采用 PTFE 针式过滤器(0.22 μm)过滤,加入 1 mL 甲醇溶液终止反应. 同一组实验重复 3 次,取平均值.

在 PMS 投加量影响实验中,PMS 投加量分别设定为 0、0.25、0.5、1.0、2.0、3.0 和 4.0 mmol·L^{-1},BC 投加量为 1.0 g·L^{-1},溶液初始 pH 为 6.0,ρ(CIP)为 20 mg·L^{-1};在 BC 投加量影响实验中,BC 投加量分别设定为 0.2、0.4、0.8 和 1.0 g·L^{-1},PMS 投加量为 3.0 mmol·L^{-1},溶液初始 pH 为 6.0,ρ(CIP)为 20 mg·L^{-1};在溶液初始 pH 影响实验中,使用浓度为 1.0 mol·L^{-1} NaOH 和 H_2SO_4 调节初始 pH 至设定值 2.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0,PMS 投加量为 3.0 mmol·L^{-1},BC 投加量为 1.0 g·L^{-1},ρ(CIP)为 20 mg·L^{-1};在无机阴离子影响实验中,在催化反应前向 CIP 溶液中分别加入 $NaNO_3$、$NaHCO_3$、NaCl 和 Na_2SO_4,每种阴离子浓度为 1、5 和 100 mmol·L^{-1},以不添加无机阴离子实验组作为空白组.

采用甲醇(MeOH)作为硫酸根自由基(SO_4^{-}·)和羟基自由基(·OH)淬灭剂[17],叔丁醇(TBA)作为·OH淬灭剂[18],L-组氨酸作为单线态氧($^1O_2$)淬灭剂[19]. 上述物质投加浓度分别为 500、500 和 10 mmol·L^{-1},定时取样并测定 CIP 质量浓度.

1.4 分析方法

采用扫描电子显微镜-X 射线能谱仪(SEM-EDS,ZEISS Gemini 300,德国)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,TENSOR27,布鲁克)、X 射线衍射仪(XRD,Rigaku SmartLab SE,日本)、X 射线光电子能谱仪(XPS,Thermo fisher Scientific,美国)和 Zeta 电位分析仪(Malvern,英国)测定消除吸附影响后的 BC 性质. 采用电子自旋共振(EPR,Bruker,德国)检测消除吸附影响后 BC 中持久性自由基. 采用液相色谱仪(LC-20A,SHIMADZU,日本)测定 CIP 质量浓度,分离色谱柱采用 C18 反相色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm),流动相为 70% 纯乙腈和含有 0.1% 甲酸溶液的超纯水,流速 1.0 mL·min^{-1},柱温 40℃,进样体积 10 μL,检测波长 277 nm. 采用高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS,Agilent 1100-Thermos TSQ Quantum Ultra,美国)测定 CIP 降解中间产物. 对 CIP 降解进行动力学拟合[20],表观速率常数 k_{obs} 计算如下:

$$\ln(\rho_t/\rho_0) = -k_{obs}t \quad (1)$$

式中,t 为反应时间(min),ρ_t 和 ρ_0 分别为 t 时刻 CIP 质量浓度和 CIP 的初始质量浓度(mg·L^{-1}).

2 结果与讨论

2.1 BC 表征

由图 1(a)和图 1(b)可知,BC 具有不规则片状结构,且表面存在少量碎屑,这是由灰分中盐类分解重组和挥发性部分流失所致[21,22]. 污泥炭化时,溢出大量气体,导致 BC 出现明显孔隙结构,拥有更多活性位点. EDS 结果见图 1(c),BC 含有大量 O 元素,以有机和无机组分形式存在,有机组分主要包括羧基、羟基、醌类和酯基等表面含氧官能团,无机组分主要包括硫酸盐、碳酸盐和磷酸盐等[23,24]. 此外,BC 还含有 Ca、Mg 和 Fe 等金属元素,均来自污泥脱水时添加的调理剂.

FTIR 分析结果见图 1(d),3 428 cm^{-1}处为较明显的—OH 基团伸缩振动峰,可能来自 C—OH 键和 H_2O[25];高于 3600 cm^{-1}处可能是游离—OH 的伸缩振动峰[26];2 914 cm^{-1}附近可能是 C—H 的伸缩振动峰;1 612 cm^{-1}处可能是羰基、羧基和芳香环中 C═O、—CONH—和 C═C 的伸缩振动峰[27],以上官能团通常作为 BC 催化 PMS 降解污染物活性位点[28]. 此外,1423 cm^{-1}附近的吸收峰与—CH_2和—CH_3 键有关,1 033 cm^{-1}处和 649 cm^{-1}附近的吸收峰分别与 C—O 伸缩振动和金属氧化物有关[29].

XRD 结果见图 1(e),2θ 位于 20.86°、26.64°、50.14°和 59.96°尖锐峰分别代表 SiO_2(100)、(101)、(112)和(211)晶面[30,31];2θ 位于 23.02°、29.41°、35.97°、39.40°和 48.51°尖锐峰分别代表 $CaCO_3$(012)、(104)、(110)、(113)和(116)晶面,

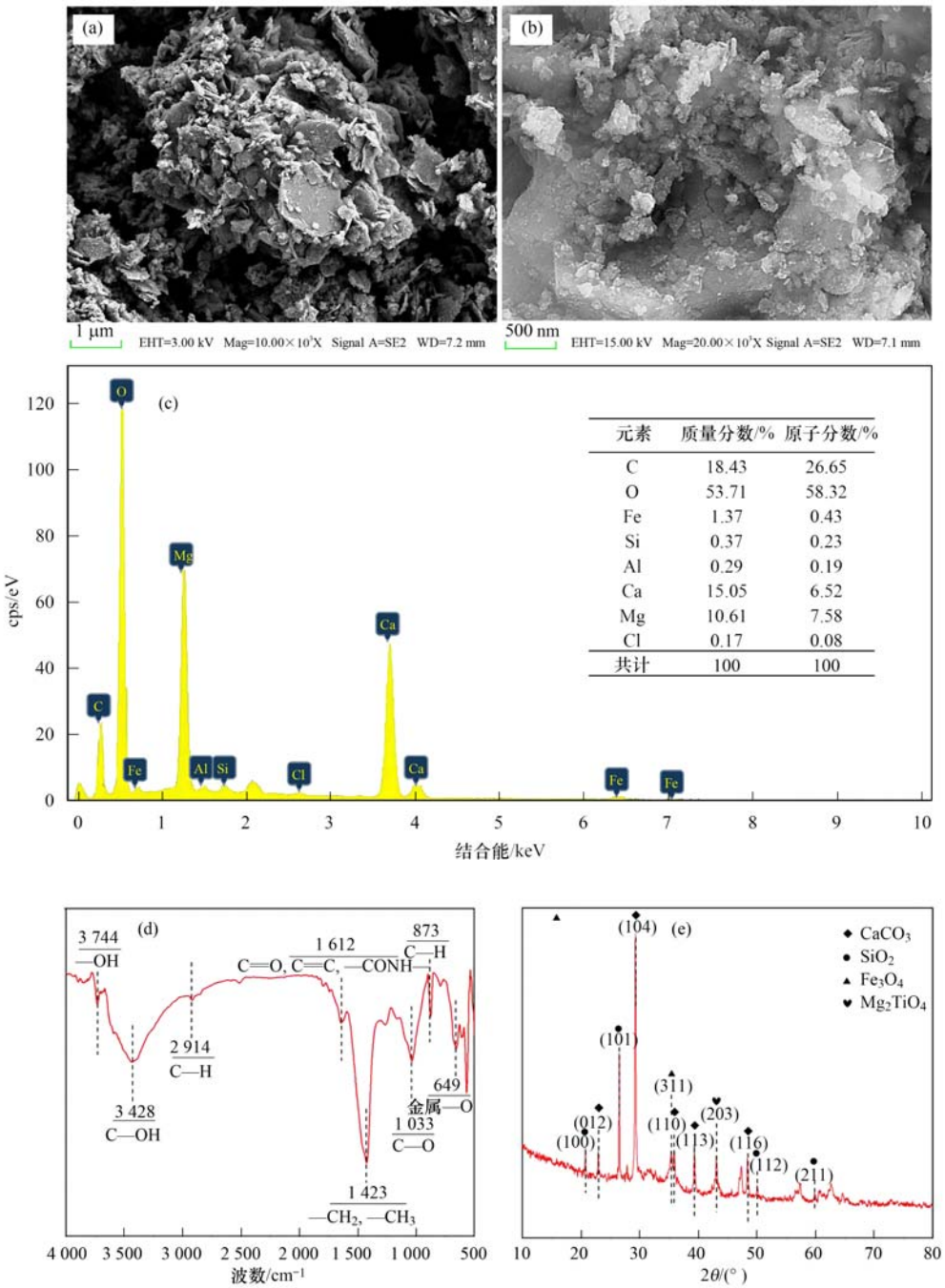

图 1　BC 的 SEM-EDS、FTIR 和 XRD 表征

Fig. 1　Characterization of BC through SEM-EDS, FTIR, and XRD

表明 SiO_2 和 $CaCO_3$ 是 BC 主要结晶结构.

2.2　影响因素分析

2.2.1　PMS 投加量

由图 2 可见,仅投加 3.0 mmol·L^{-1} PMS 时,CIP 质量浓度基本不变,说明未经催化的 PMS 无法直接氧化 CIP. 投加 PMS 和 1.0 g·L^{-1} BC 时,CIP 质量浓度逐渐降低. PMS 投加量由 0.1 mmol·L^{-1}增至 3.0 mmol·L^{-1},CIP 降解率与 k_{obs} 由 25.73% 和0.010 1 min^{-1}升至 49.09% 和0.027 2 min^{-1},说明 PMS 经 BC 催化后加速降解 CIP. 当 PMS 投加量增至 4.0 mmol·L^{-1}时,CIP 降解率基本不变, k_{obs}降至0.026 4 min^{-1},可能是过量 PMS 导致$SO_4^{\cdot-}$ 自淬灭,生成不具有强氧化性的 SO_4^{2-}[式(2)][32]; 过量 PMS 与 $SO_4^{\cdot-}$ 和·OH反应生成氧化性更低的$SO_5^{\cdot-}$[式(3) ~ (4)],影响降解效果. 因此,最佳 PMS 投加量为 3.0 mmol·L^{-1}.

$$SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-} \longrightarrow 2\ SO_4^{2-} \quad (2)$$

$$HSO_5^- + SO_4^{\cdot-} \longrightarrow SO_5^{\cdot-} + SO_4^{2-} + H^+ \quad (3)$$

$$HSO_5^- + \cdot OH \longrightarrow SO_5^{\cdot-} + H_2O \quad (4)$$

2.2.2　BC 投加量

由图 3 可见,当 BC 投加量为 0.2 g·L^{-1}时,催化剂活性位点不足导致 PMS 无法被有效活化,CIP

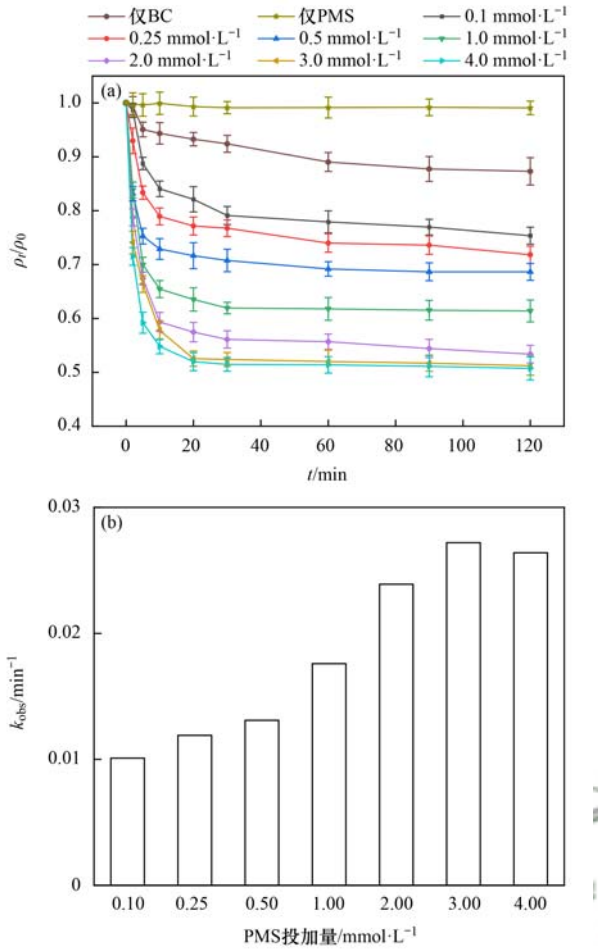

图 2 PMS 投加量对 BC/PMS 体系降解 CIP 的影响

Fig. 2 Effects of PMS dosage on CIP removal in BC/PMS

降解率仅为 11.95%，k_{obs}仅为 9.79×10^{-4} min^{-1}. 当 BC 投加量逐渐增至 0.4、0.6、0.8 和 1.0 g·L^{-1} 时，CIP 降解率分别升至 36.41%、41.96%、46.34% 和 49.09%，k_{obs}分别升至0.003 9、0.011 2、0.017 8和0.027 2 min^{-1}. 这是因为高含量催化剂可提供更多活化 PMS 的表面活性位点，提高污染物降解率[33,34]. 因此，最佳 BC 投加量为 1.0 g·L^{-1}.

2.2.3 初始 pH

如图 4(a)和图 4(b)所示，当 pH 值由 2.0 增至 10.0 时，CIP 降解率由 59.05% 降至 32.33%，k_{obs}由 0.056 5 min^{-1}降至0.011 4 min^{-1}，这是由于初始 pH 直接影响 CIP(pK_a 为 6.2 和 8.8)[8]、BC 和 PMS 的状态. 由图 4(c)可见，pH > 8.8 时 CIP 以 CIP^- 为主，pH < 6.2 时以 CIP^+ 为主，6.2 < pH < 8.8 时为 $CIP^{\pm}$. 由图 4(d)可见，BC 零电荷点 pH_{pzc} 为 3.26，Zeta 电位随 pH 增加由正变负. 在酸性条件下，尽管 BC 与 CIP 间存在静电斥力，但溶液中$SO_4^{\cdot-}$ 浓度较高，促进 CIP 降解；在碱性条件下，PMS 自我分解生成氧化能力较弱的$SO_5^{\cdot-}$，同时 $SO_4^{\cdot-}$ 与 OH^- 生成氧化能力较弱的·OH[35]，减缓 CIP 降解. 实际污废水 pH 值通常为 6.0 ~ 8.0，考虑实用性，BC/PMS 体系溶液初始 pH 值调至 6.0.

2.2.4 无机阴离子

由图 5(a)和图 5(b)可见，投加 1、5 和 100 mmol·L^{-1} SO_4^{2-} 或 NO_3^-，CIP 降解率基本不变，说明它们对 BC/PMS 体系的影响可以忽略. 投加 HCO_3^- 后，CIP 降解率降低，由图 5(c)可见，HCO_3^- 浓度由 1 mmol·L^{-1} 增至 100 mmol·L^{-1} 时，CIP 降解率由 48.78% 降至 32.43%. 这可能是因为过量 HCO_3^- 与 $SO_4^{\cdot-}$ 和·OH反应生成氧化能力较弱的$CO_3^{\cdot-}$[36,37]，影响 CIP 降解[式(5)和式(6)].

$$HCO_3^- + SO_4^{\cdot-} \longrightarrow CO_3^{\cdot-} + SO_4^{2-} \quad (5)$$

$$HCO_3^- + \cdot OH \longrightarrow CO_3^{\cdot-} + H_2O \quad (6)$$

由图 5(d)可见，当 Cl^- 浓度为 1 mmol·L^{-1}时，CIP 降解率降至 46.34%；当 Cl^- 浓度增至 5 mmol·L^{-1} 和 100 mmol·L^{-1} 时，CIP 降解率降至 39.37% 和 35.47%. 这是因为 Cl^- 与$SO_4^{\cdot-}$ 和·OH反应，生成氧化能力较弱的Cl· 和 $ClOH^{\cdot-}$[19]，见式(7)和式(8). 当 Cl^- 浓度继续增加时，CIP 降解率下

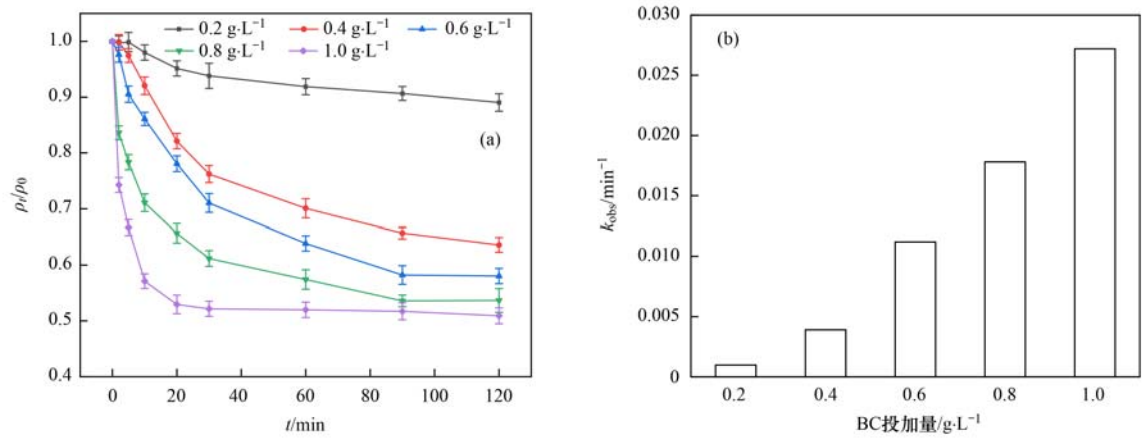

图 3 BC 投加量对 BC/PMS 体系降解 CIP 的影响

Fig. 3 Effects of BC dosage on CIP removal in BC/PMS

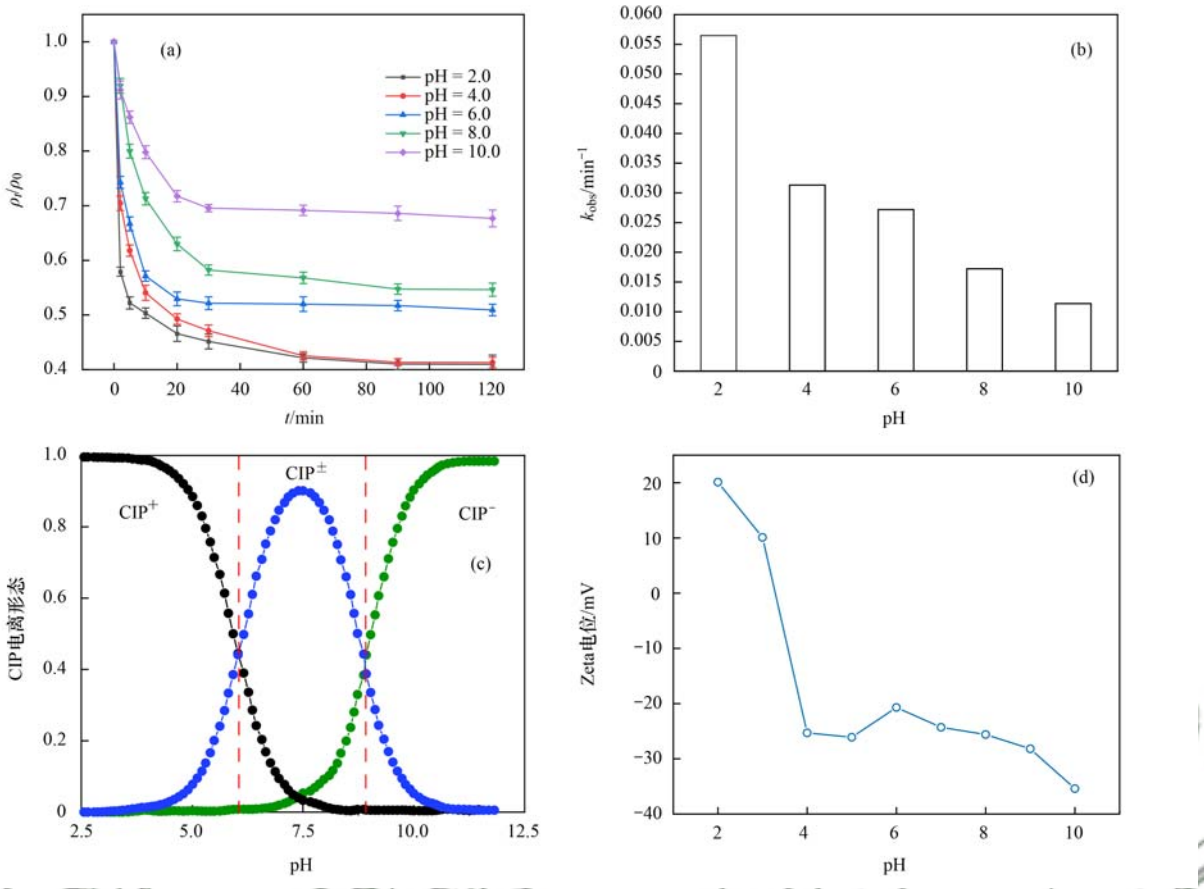

图 4　溶液初始 pH 对 BC/PMS 体系降解 CIP 的影响

Fig. 4　Effects of the initial pH on CIP removal in BC/PMS

降幅度较小,这可能是因为 Cl^- 直接与溶液中 PMS 反应生成 HClO,形成氧化性较强的 Cl_2,氧化降解 CIP[38],见式(9)和式(10).

$$Cl^- + SO_4^{\cdot-} \longrightarrow Cl\cdot + SO_4^{2-} \quad (7)$$

$$Cl^- + \cdot OH \longrightarrow ClOH^{\cdot-} \quad (8)$$

$$Cl^- + HSO_5^- \longrightarrow HClO + SO_4^{2-} \quad (9)$$

$$HClO + Cl^- + H^+ \longrightarrow Cl_2 + H_2O \quad (10)$$

2.3　BC/PMS 体系降解 CIP 机制研究

2.3.1　活性物质鉴定

如图 6 所示,投加 500 mmol·L^{-1} TBA 时,CIP 降解率由 49.09% 降至 38.77%, k_{obs} 由 0.027 2 min^{-1} 降至 0.016 1 min^{-1};投加 500 mmol·L^{-1} MeOH 时,CIP 降解率降至 32.23%, k_{obs} 降至 0.013 1 min^{-1},说明 BC/PMS 体系同时生成·OH和$SO_4^{\cdot-}$,贡献率分别为 40.6% 和 11.1%,见式(11)和式(12).因此,·OH是主要活性物质.

$$\cdot OH\ 贡献率 = (k_{control} - k_{TBA})/k_{control} \quad (11)$$

$$SO_4^{\cdot-}\ 贡献率 = (k_{TBA} - k_{MeOH})/k_{control} \quad (12)$$

在以生物炭为催化剂活化 PMS 降解污染物体系中,还存在以$^1O_2$ 为主的非自由基催化途径[39,40].由图 6 可见,投加 10 mmol·L^{-1} L-组氨酸后,CIP 降解受到明显抑制,120 min 内降解率仅为 18.37%,说明$^1O_2$ 在 BC/PMS 体系降解 CIP 中发挥作用.

2.3.2　表面活性位点及持久性自由基分析

采用 XPS 分析反应前后 BC 表面化学组成,结果见图 7.由图 7(a)可见,在 284.8 eV 处存在 C 1*s* 峰,在 530.1 eV 处存在 O 1*s* 峰,在 709.6 eV 处存在 Fe 2*p* 峰,在 400 eV 附近出现 N 1*s* 峰.

C 1*s* 细分谱图见图 7(b).反应前 BC 存在 3 个特征峰,分别对应石墨碳的 C—C 或 C ═C(284.8 eV)、酚醇的 C—O(286.3 eV)和羧基或酯基的 O ═C—O(289.3 eV).反应后 C—O 含量由 38.33% 降至 32.62%,O ═C—O 含量由 24.47% 降至 11.09%,证实酚、醇和羧基等官能团可能是 BC 中活性位点[41].

N 1*s* 细分谱图见图 7(c).反应前 BC 存在 2 个特征峰,分别对应吡啶氮(398.9 eV)和吡咯氮(400.4 eV);反应后 BC 存在 3 个特征峰,分别对应吡啶氮(398.9 eV)、吡咯氮(400.5 eV)和硝酸盐氮(405.2 eV).同时,吡啶氮含量由 42.37% 降至 23.38%,吡咯氮含量由 57.62% 升至 68.58%,说明吡啶氮是 BC 活化 PMS 降解 CIP 主要活性位点[42,43].

O 1*s* 细分谱图见图 7(d).反应前 BC 存在 3 个

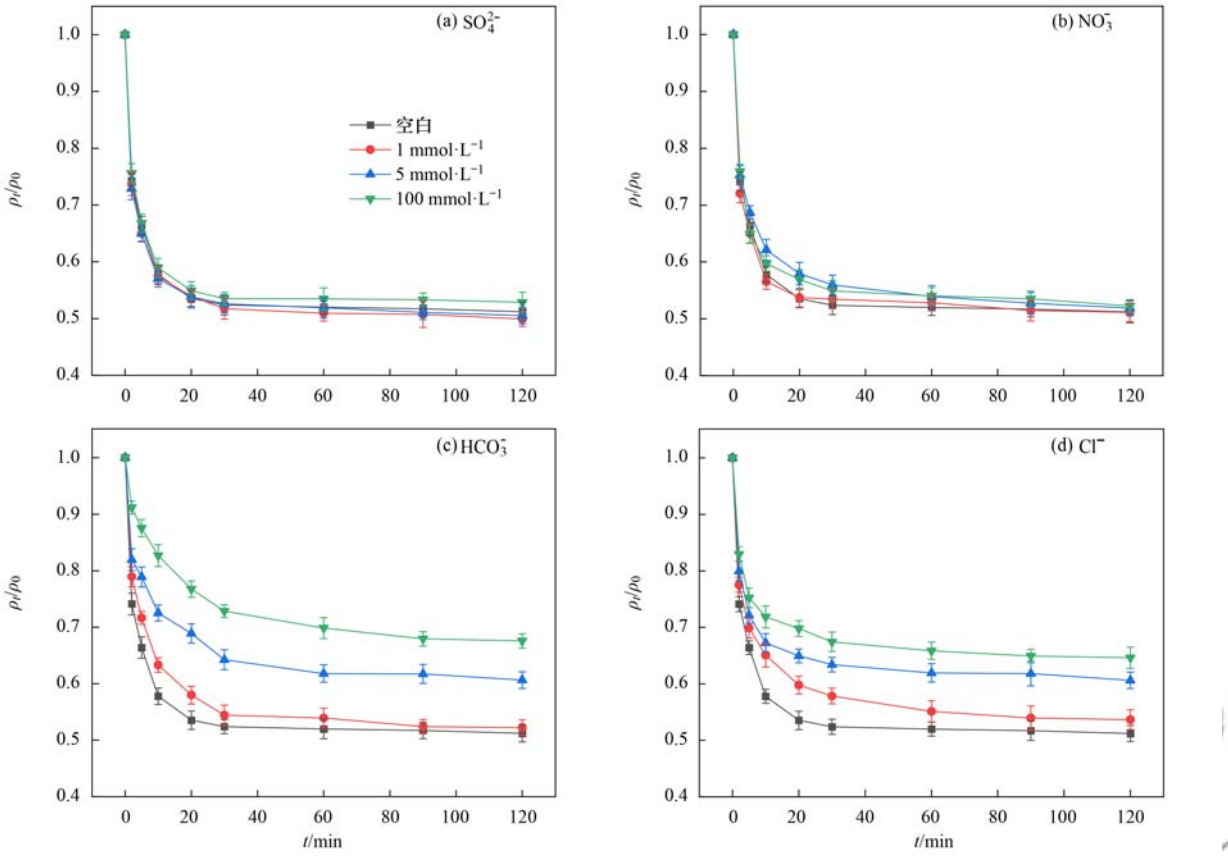

图 5 常见阴离子(SO_4^{2-}、NO_3^-、HCO_3^- 和 Cl^-)对 BC/PMS 体系降解 CIP 的影响

Fig. 5 Effects of anions(SO_4^{2-}, NO_3^-, HCO_3^-, and Cl^-) on CIP removal in BC/PMS

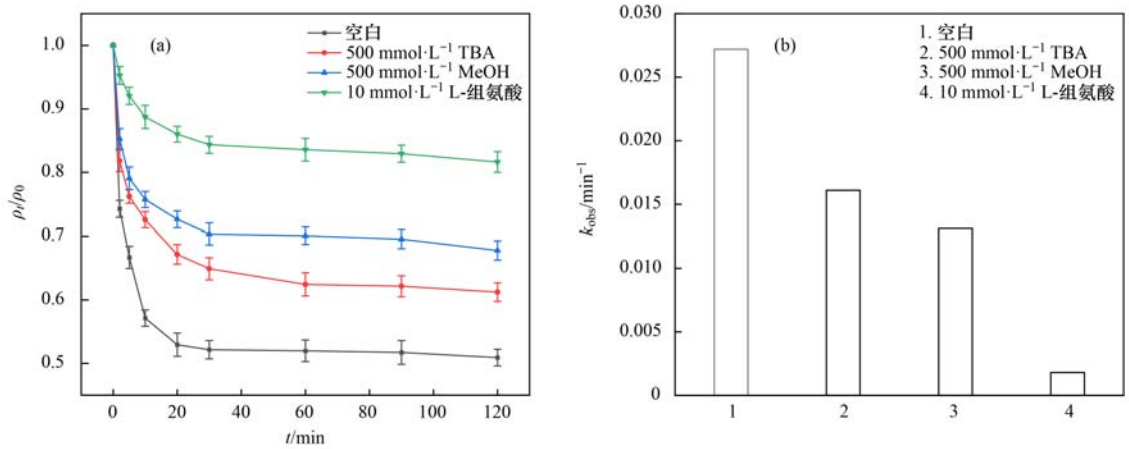

图 6 BC/PMS 体系自由基淬灭实验

Fig. 6 Radical quenching experiment in BC/PMS

特征峰,分别对应金属氧化物(530.3 eV)、C—O(531.5 eV)和 C ═O(533.0 eV),含量分别为 18.43%、64.40%和 17.16%;反应后酮类 C ═O 和酚醇类 C—O 含量降低. 这可能是因为羰基 C ═O 作为具有孤对电子的 Lewis 碱性位点,有效增加相邻碳原子的电子密度,进而活化 PMS[44].

Fe 2p 细分谱图见图 7(e). 反应前 BC 的 Fe 2p 谱图在 709.7 eV、711.3 eV、723.3 eV 和 724.9 eV 处出现 4 个特征峰,分别表示 Fe^{2+} 2$p_{3/2}$、Fe^{3+} 2$p_{3/2}$、Fe^{2+} 2$p_{1/2}$和 Fe^{3+} 2$p_{1/2}$,反应后 4 个特征峰位置在 710.3 eV、711.9 eV、723.9 eV 和 725.5 eV. 反应后 BC 中 Fe^{2+}的含量从 50.38%下降至 34.79%,表明 Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化还原共轭对参与了 PMS 活化过程[45].

此外,BC 含具有氧化还原能力的持久性自由基,可转移电子活化 PMS[25,28,46]. 由图 7(f)可见,持久性自由基浓度为 15.91×10^{15} spins·g^{-1},是以氧原子为中心的半醌类自由基(g 因子 >2.004 0).

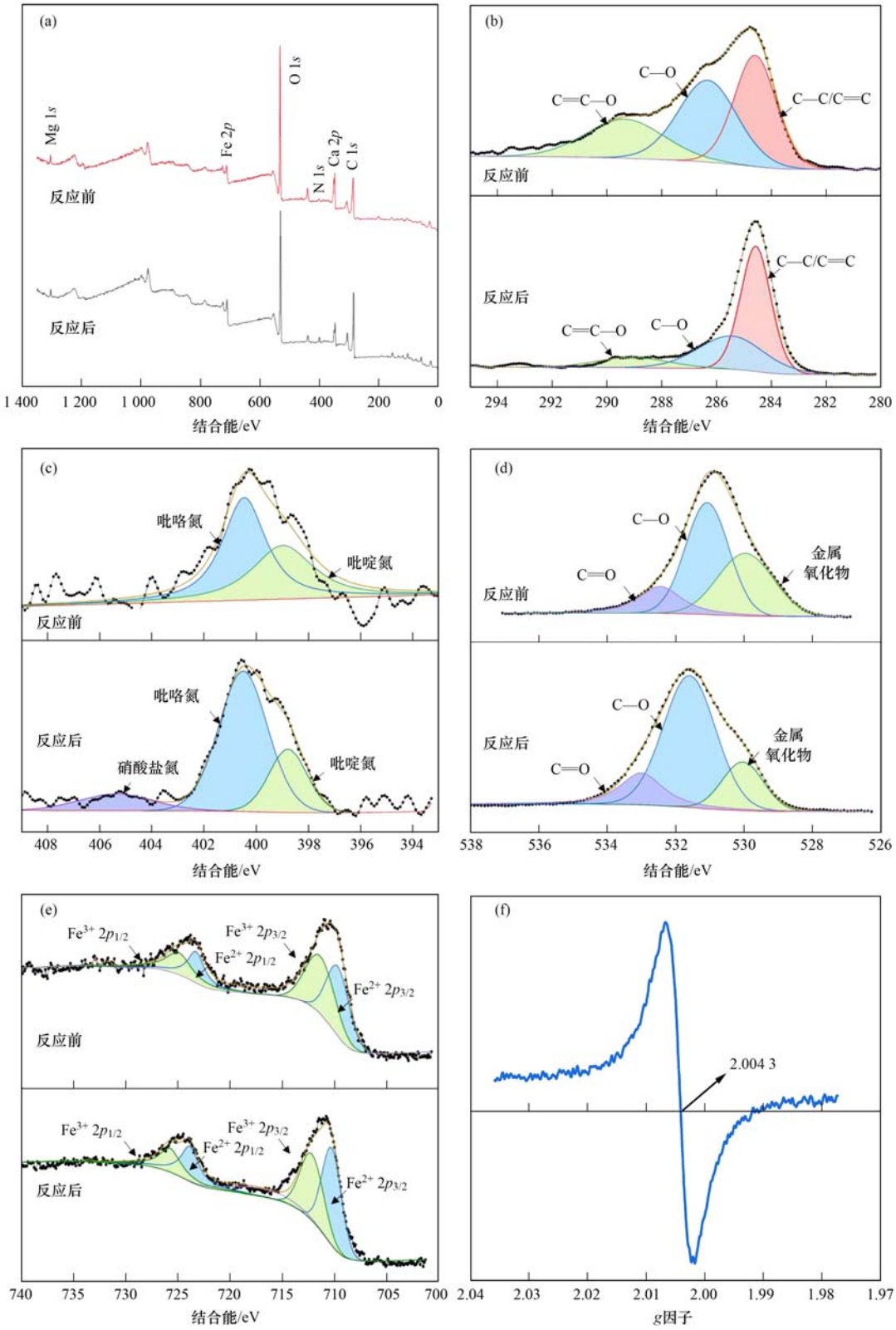

图 7　BC 反应前后 XPS 图谱和 EPR 图

Fig. 7　XPS spectra of the BC before and after the reaction and EPR spectra of BC

2.3.3　BC/PMS 体系催化机制分析

BC 活化 PMS 降解 CIP 机制见图 8. BC/PMS 体系同时存在自由基途径和非自由基途径. 前者包括：BC 中 C ═O、—OH 和—COOH 等含氧官能团及缺陷导致 PMS 中 O—O 断裂；BC 中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 氧化还原共轭对参与 PMS 活化；吡啶氮具有孤对电子，促进自由流动的 π 电子从 sp^2 碳中转移到 PMS，从而活化 PMS；此外 BC 以氧原子为中心的半醌类自由基可转移电子活化 PMS. 后者包括：PMS 形成$SO_5^{-}\cdot$的自反应[式(13)和式(14)]；以氧原子为中心的

半醌类自由基活化氧分子生成超氧自由基及其进一步转化生成$^1O_2$[20]；同时，BC 具有一定的吸附能力，可以促进 PMS 和 CIP 接触，加速电子从 CIP 转移到 PMS，从而促进$^1O_2$的生成.

$$HSO_5^- \longrightarrow SO_5^{\cdot-} + H^+ + e^- \quad (13)$$

$$SO_5^{\cdot-} + SO_5^{\cdot-} \longrightarrow SO_4^{2-} + {}^1O_2 \quad (14)$$

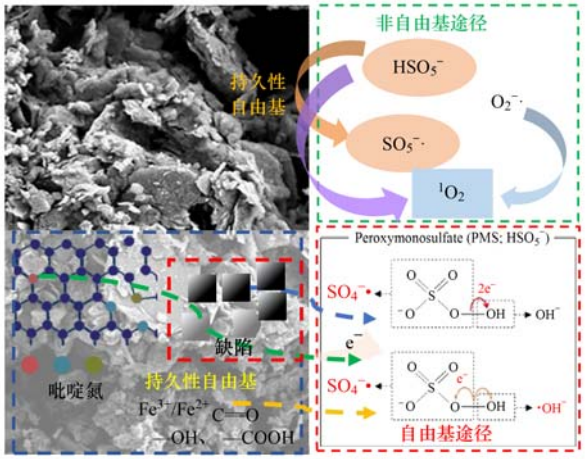

图 8 BC/PMS 体系催化机制

Fig. 8 Possible catalytic mechanism of BC/PMS system

2.4 BC/PMS 体系降解路径分析

有研究表明，在亲电反应中，因电子易于在高 $2FED^2_{HOMO}$ 值处获得，故在有较高 $2FED^2_{HOMO} + FED^2_{LUMO}$ 值的位置容易受到自由基攻击[47]. 基于 HPLC-MS 结果，推测 CIP 降解路径主要包括哌嗪环开环和羟基化反应，见图 9.

途径 1 为 CIP 哌嗪环开环，有研究表明，CIP 中哌嗪环是最容易受到自由基攻击的部位，其侧环被 $SO_4^{\cdot-}$、·OH 及$^1O_2$ 等氧化活性物质攻击后氧化分解[4]. CIP 哌嗪侧环开环后产生 P1(m/z = 334)，通过甲醛损失生成 P2(m/z = 306)，并通过 CH_5N 基团损失以及氧化和脱碳产生 P3(m/z = 291). P3 进一步氧化生成 P4(m/z = 263)，从而使得 CIP 中哌嗪环被完全打开. P4 经过脱氟作用和氧化作用，生成中间产物 P5(m/z = 208)、P6(m/z = 100)和 P7(m/z = 88). 途径 2 为羟基化反应，CIP 经羟基化作用转化为 P8(m/z = 330)，P8 进一步被 $SO_4^{\cdot-}$、·OH 及$^1O_2$ 等攻击生成 P7(m/z = 88). 最后，BC/PMS 体系生成的中间产物可能被矿化为 CO_2 和 H_2O，或是进一步

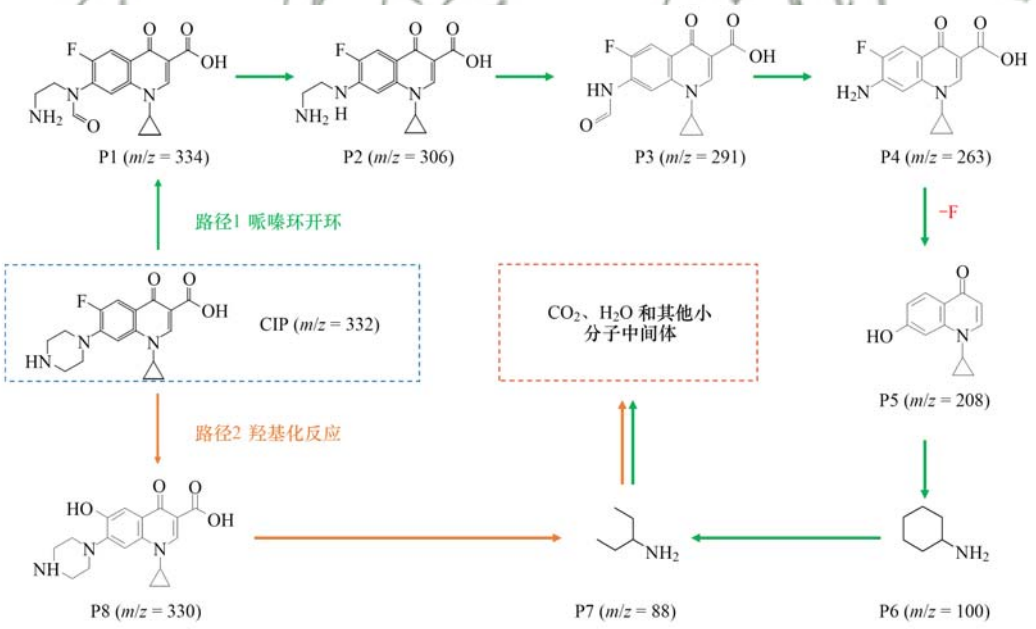

图 9 BC/PMS 体系中 CIP 降解路径

Fig. 9 Possible degradation pathways of CIP in the BC/PMS system

降解转化为其他小分子有机物. 有研究表明，CIP 毒性主要与结构中哌嗪环和氟有关，当哌嗪环开环及脱氟后，其毒性明显降低[2].

3 结论

(1) BC 具有形状不规则的片状结构，表面存在少量碎屑，含有大量氧元素及少量金属元素、丰富的含氧官能团及脂肪结构官能团，SiO_2 和 $CaCO_3$ 为主要结晶结构.

(2) BC/PMS 体系中 CIP 降解率随 BC 投加量、PMS 投加量增大而升高，随溶液初始 pH 增大而降低. 当 BC 投加量 1.0 g·L^{-1}、PMS 投加量 3.0 mmol·L^{-1}和初始 pH 为 6.0 时，BC/PMS 体系降解效果最佳，在 120 min 内 20 mg·L^{-1} CIP 降解率达到 49.09%，k_{obs}为0.027 2 min^{-1}. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对 BC/PMS 体系降解效果无显著影响，而 HCO_3^- 和 Cl^- 具有明显抑制作用.

(3) BC/PMS 体系中自由基(·OH与$SO_4^{\cdot-}$)和非

自由基($^1O_2$)共同参与 CIP 降解,其中·OH与$SO_4^{\cdot-}$·的贡献率分别为 40.6% 和 11.1%；CIP 降解路径主要包括哌嗪环开环和羟基化反应.

参考文献：

[1] Bai S S, Jin C, Zhu S S, *et al*. Coating magnetite alters the mechanisms and site energy for sulfonamide antibiotic sorption on biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **409**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.125024.

[2] Li S, Huang T B, Du P H, *et al*. Photocatalytic transformation fate and toxicity of ciprofloxacin related to dissociation species: experimental and theoretical evidences[J]. Water Research, 2020, **185**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116286.

[3] Igwegbe C A, Oba S N, Aniagor C O, *et al*. Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, **93**: 57-77.

[4] Zhao C, Li Y, Chu H Y, *et al*. Construction of direct Z-scheme Bi_5O_7I/UiO-66-NH_2 heterojunction photocatalysts for enhanced degradation of ciprofloxacin: mechanism insight, pathway analysis and toxicity evaluation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **419**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126466.

[5] 徐晋, 马一凡, 姚国庆, 等. KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除[J]. 环境科学, 2022, **43**(12): 5635-5646.
Xu J, Ma Y F, Yao G Q, *et al*. Effect of KOH activation on the properties of biochar and its adsorption behavior on tetracycline removal from an aqueous solution[J]. Environmental Science, 2022, **43**(12): 5635-5646.

[6] Bai S S, Zhu S S, Jin C, *et al*. Sorption mechanisms of antibiotic sulfamethazine (SMT) on magnetite-coated biochar: pH-dependence and redox transformation[J]. Chemosphere, 2021, **268**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128805.

[7] Xu P, Zheng D Y, Xie Z Y, *et al*. The degradation of ibuprofen in a novel microbial fuel cell with PANi@CNTs/SS bio-anode and $CuInS_2$ photocatalytic cathode: property, efficiency and mechanism[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **265**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121872.

[8] Zheng D Y, Wu M, Zheng E Y, *et al*. Adsorption and oxidation of ciprofloxacin by a novel layered double hydroxides modified sludge biochar[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **625**: 596-605.

[9] Wang S Z, Wang J L. Radiation-induced degradation of sulfamethoxazole in the presence of various inorganic anions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **351**: 688-696.

[10] Zhou X R, Zhu Y, Niu Q Y, *et al*. New notion of biochar: a review on the mechanism of biochar applications in advannced oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **416**, doi: 10.1016/j.cej.2021.129027.

[11] Pi Z J, Li X M, Wang D B, *et al*. Persulfate activation by oxidation biochar supported magnetite particles for tetracycline removal: performance and degradation pathway[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **235**: 1103-1115.

[12] Tian S Q, Wang L, Liu Y L, *et al*. Degradation of organic pollutants by ferrate/biochar: enhanced formation of strong intermediate oxidative iron species[J]. Water Research, 2020, **183**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116054.

[13] Liu H B, Wang X K, Fang Y Y, *et al*. Enhancing thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste with biogas residue biochar[J]. Renewable Energy, 2022, **188**: 465-475.

[14] Oliveira F R, Patel A K, Jaisi D P, *et al*. Environmental application of biochar: current status and perspectives[J]. Bioresource Technology, 2017, **246**: 110-122.

[15] Zhang H, Xue G, Chen H, *et al*. Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2018, **191**: 64-71.

[16] Gao Y, Cong S B, Yu H Y, *et al*. Investigation on microwave absorbing properties of 3D C@$ZnCo_2O_4$ as a highly active heterogenous catalyst and the degradation of ciprofloxacin by activated persulfate process[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **262**, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118330.

[17] Wang S Z, Wang J L. Peroxymonosulfate activation by Co_9S_8@S and N co-doped biochar for sulfamethoxazole degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **385**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123933.

[18] Zhang T, Chen Y, Leiknes T. Oxidation of refractory benzothiazoles with PMS/$CuFe_2O_4$: kinetics and transformation intermediates[J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(11): 5864-5873.

[19] Zhou J H, Li X S, Yuan J, *et al*. Efficient degradation and toxicity reduction of tetracycline by recyclable ferroferric oxide doped powdered activated charcoal via peroxymonosulfate(PMS) activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **441**, doi: 10.1016/j.cej.2022.136061.

[20] Zhuan R, Wang J L. Degradation of sulfamethoxazole by ionizing radiation: kinetics and implications of additives[J]. Science of the Total Environment, 2019, **668**: 67-73.

[21] Lai C, Huang F L, Zeng G M, *et al*. Fabrication of novel magnetic $MnFe_2O_4$/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH[J]. Chemosphere, 2019, **224**: 910-921.

[22] 孙鹏, 张凯凯, 张玉, 等. 向日葵秸秆生物炭强化 Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸[J]. 环境科学, 2020, **41**(5): 2301-2309.
Sun P, Zhang K K, Zhang Y, *et al*. Sunflower-straw-derived biochar-enhanced Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^{2-}$ system for degradation of benzoic acid[J]. Environmental Science, 2020, **41**(5): 2301-2309.

[23] Li L, Lai C, Huang F L, *et al*. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides[J]. Water Research, 2019, **160**: 238-248.

[24] 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 等. 茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1308-1318.
Fan S S, Liu W P, Wang J T, *et al*. Preparation of tea waste biochar and its application in tetracycline removal from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1308-1318.

[25] Wu W, Zhu S S, Huang X C, *et al*. Determination of instinct components of biomass on the generation of persistent free radicals (PFRs) as critical redox sites in pyrogenic chars for persulfate activation[J]. Environmental Science & Technology, 2021, **55**(11): 7690-7701.

[26] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al*. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(Biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(4): 1247-1253.

[27] Wang H Z, Guo W Q, Liu B H, *et al*. Edge-nitrogenated

biochar for efficient peroxydisulfate activation: an electron transfer mechanism[J]. Water Research, 2019, **160**: 405-414.

[28] Ruan X X, Sun Y Q, Du W M, *et al*. Formation, characteristics, and applications of environmentally persistent free radicals in biochars: a review[J]. Bioresource Technology, 2019, **281**: 457-468.

[29] Ma Y F, Li M, Li P, *et al*. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal[J]. Bioresource Technology, 2021, **319**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124199.

[30] Suliman W, Harsh J B, Abu-Lail N I, *et al*. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, **84**: 37-48.

[31] Wen X J, Qian L, Lv X X, *et al*. Photocatalytic degradation of sulfamethazine using a direct Z-Scheme $AgI/Bi_4V_2O_{11}$ photocatalyst: mineralization activity, degradation pathways and promoted charge separation mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **385**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121508.

[32] Ho S H, Chen Y D, Li R X, *et al*. N-doped graphitic biochars from C-phycocyanin extracted *Spirulina* residue for catalytic persulfate activation toward nonradical disinfection and organic oxidation[J]. Water Research, 2019, **159**: 77-86.

[33] Zhao Y L, Yuan X Z, Li X D, *et al*. Burgeoning prospects of biochar and its composite in persulfate-advanced oxidation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **409**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124893.

[34] Zhu S S, Jin C, Duan X G, *et al*. Nonradical oxidation in persulfate activation by graphene-like nanosheets (GNS): differentiating the contributions of singlet oxygen ($^1O_2$) and sorption-dependent electron transfer[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **393**, doi: 10.1016/j.cej.2020.124725.

[35] He J, Xiao Y, Tang J C, *et al*. Persulfate activation with sawdust biochar in aqueous solution by enhanced electron donor-transfer effect[J]. Science of the Total Environment, 2019, **690**: 768-777.

[36] Duan X G, Indrawirawan S, Sun H Q, *et al*. Effects of nitrogen-, boron-, and phosphorus-doping or codoping on metal-free graphene catalysis[J]. Catalysis Today, 2015, **249**: 184-191.

[37] Wang S Z, Liu Y, Wang J L. Iron and sulfur co-doped graphite carbon nitride (FeO_y/S-g-C_3N_4) for activating peroxymonosulfate to enhance sulfamethoxazole degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **382**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122836.

[38] Fu H C, Zhao P, Xu S J, *et al*. Fabrication of Fe_3O_4 and graphitized porous biochar composites for activating peroxymonosulfate to degrade p-hydroxybenzoic acid: insights on the mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **375**, doi: 10.1016/j.cej.2019.121980.

[39] Fu H C, Ma S L, Zhao P, *et al*. Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and $MnFe_2O_4$ magnetic nanoarchitecture for organic pollutants degradation: structure dependence and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **360**: 157-170.

[40] Liu C, Mao S, Shi M X, *et al*. Peroxymonosulfate activation through 2D/2D Z-scheme CoAl-LDH/BiOBr photocatalyst under visible light for ciprofloxacin degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **420**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126613.

[41] Wang C, Kang J, Sun H Q, *et al*. One-pot synthesis of N-doped graphene for metal-free advanced oxidation processes[J]. Carbon, 2016, **102**: 279-287.

[42] 李鑫, 尹华, 罗昊昱, 等. 磁性生物炭负载 α-MnO_2 活化过一硫酸盐降解 2, 2′, 4, 4′-四溴联苯醚[J]. 环境科学, 2021, **42**(10): 4798-4806.
Li X, Yin H, Luo H Y, *et al*. Degradation 2, 2′, 4, 4′-tetrabromodiphenyl ether by activated peroxymonosulfate using magnetic biochar supported α-MnO_2[J]. Environmental Science, 2021, **42**(10): 4798-4806.

[43] Xue G, Zhang L L, Fan X Y, *et al*. Responses of soil fertility and microbiomes of atrazine contaminated soil to remediation by hydrochar and persulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **435**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128944.

[44] Zhang Y Z, Xu M Q, Liu X K, *et al*. Regulation of biochar mediated catalytic degradation of quinolone antibiotics: important role of environmentally persistent free radicals[J]. Bioresource Technology, 2021, **326**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.124780.

[45] Xu L, Fu B R, Sun Y, *et al*. Degradation of organic pollutants by Fe/N co-doped biochar via peroxymonosulfate activation: synthesis, performance, mechanism and its potential for practical application[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **400**, doi: 10.1016/j.cej.2020.125870.

[46] Zhen Y F, Zhu S S, Sun Z Q, *et al*. Identifying the persistent free radicals (PFRs) formed as crucial metastable intermediates during peroxymonosulfate (PMS) activation by N-doped carbonaceous materials[J]. Environmental Science & Technology, 2021, **55**(13): 9293-9304.

[47] Huang C, Zhang C, Huang D L, *et al*. Influence of surface functionalities of pyrogenic carbonaceous materials on the generation of reactive species towards organic contaminants: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **404**, doi: 10.1016/j.cej.2020.127066.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 44 No. 12

Dec. 15, 2023

CONTENTS