

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

不同国家农用地土壤环境标准比较与启示
李勖之, 姜璐, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年2月

第43卷 第2期
Vol.43 No.2

目次

综述

- 不同国家农用地土壤环境标准比较与启示 李勛之, 姜蓉, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁 (577)
再生水水质稳定性评价指标与体系 张馨怡, 魏东斌, 杜宇国 (586)

研究报告

- 兰州市采暖期和非采暖期大气降尘重金属的分布特征及来源 黄文, 王胜利 (597)
基于多种新型受体模型的 PM_{2.5} 来源解析对比 王振宇, 李永斌, 郭凌, 宋志强, 许艳玲, 王丰, 梁维青, 史国良, 冯银厂 (608)
华中地区夏季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源分析 苏业旺, 刘威杰, 毛瑶, 程铨, 石明明, 许安, 李星谕, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (619)
淄博 2021 年元宵节 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征 陈巧, 吴丽萍, 徐勃, 张向炎, 李梦辉, 赵雪艳, 杨文 (629)
浙江省大气颗粒物 PM_{2.5} 中全氟化合物污染特征分析及健康风险评估 李冰洁, 陈金媛, 刘铮铮, 王静, 何士冲 (639)
2001~2019 年气象条件对江苏省 PM_{2.5} 分布的影响 潘晨, 康志明 (649)
基于神经网络和数值模型的重点区域 PM_{2.5} 预报比较分析 高愈霄, 汪巍, 黄永海, 王晓彦, 朱媛媛, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (663)
2015~2020 年海南省臭氧时空变化及其成因分析 符传博, 徐文帅, 丹利, 佟金鹤 (675)
济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 刘杨, 杜明月, 张文娟, 许宏宇, 范国兰, 公华林, 李青松, 李大秋, 高晓梅, 张丽娜 (686)
山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析 杨雪, 安馨悦, 刘玉启, 江春美, 张鹏程, 李灵婕, 赵世阳, 张书源 (696)
基于气团老化程度对挥发性有机物分类改善 PMF 源解析效果 朱玉凡, 陈强, 刘晓, 张瑞欣, 郭文凯 (707)
日照市夏季 VOCs 物种空间分布特征及其对臭氧生成的影响 姚维杰, 王大玮, 谢付堂, 朱宏伟, 孟祥宇, 田雨, 刘航, 刘晓咏, 张宇婷, 雷山东, 孙业乐, 吴林, 潘小乐, 王自发 (714)
泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源 赵峰, 陈天舒, 董灿, 李洪勇, 刘子璐, 毕于健, 国兆新, 王新锋, 杨凌霄, 王韬, 王文兴, 薛丽坤 (723)
典型内燃叉车尾气挥发性有机物与正构烷烃的排放特征 周文钦, 李成, 刘俊文, 朱曼妮, 桂小亮, 余飞, 廖松地, 姜帆, 李光辉, 蒋斌, 郑君瑜 (735)
2000~2020 年黄河流域植被时空演化驱动机制 田智慧, 任祖光, 魏海涛 (743)
西南喀斯特流域土地利用对河流溶解无机碳及其同位素的影响 徐森, 李思亮, 钟君 (752)
生物炭添加对太湖滨岸带土壤氮矿化和淋失特征的影响 熊钰婷, 袁旭音, 周慧华, 高一丹, 汪宜敏 (762)
不同降雨条件下北运河河岸带类型对径流污染削减效果的影响 朱利英, 赵凯, 张俊亚, 王春荣, 魏源送 (770)
雨源型城市河流污染特征及水质联合评价: 以深圳龙岗河为例 毕业亮, 王华彩, 夏兵, 姜参参, 吴伟业, 李志林, 李诗敏, 宿辉, 白志辉, 徐圣君, 庄绪亮 (782)
廊坊市区径流污染时空分布特征及来源解析 潘欣荣, 左剑恶, 张宇, 门聪, 张丽萍, 黄守斌 (795)
北运河京津冀段河道浮游微生物群落多样性变化分析 郭芝芝, 苏振华, 邱琰茗, 郭道宇 (803)
河北省典型景观水体反硝化菌群落时空分布特征及驱动因素: 以石家庄为例 陈召莹, 张紫薇, 张甜娜, 周石磊, 张艺冉, 董宛佳, 于明会, 张一凡, 张家丰 (813)
青海湖流域有色可溶性有机物来源与特征分析 俞晓琴, 孟先强, 吴华武, 陈慧敏, 李宇阳, 朱俊羽, 郭燕妮, 姚磊 (826)
鄱阳湖丰枯情景对有色可溶性有机物生物可利用性及收支平衡的影响 郭燕妮, 姚晓龙, 陈慧敏, 俞晓琴, 李宇阳, 朱俊羽, 韩龙飞, 周蕾, 周永强 (837)
鄱阳湖沉积物溶解性有机质光谱特征 罗燕清, 万智巍, 晏彩霞, 聂明华, 丁明军, 鞠民, 刘赞 (847)
汤逊湖表层沉积物重金属污染与潜在生态风险评价 李星谕, 李朋, 苏业旺, 石明明, 胡天鹏, 毛瑶, 刘力, 张雅, 邢新丽, 祁士华 (859)
基于核密度估计的城市基础要素与街尘营养元素含量特征关联 王子娇, 李叙勇 (867)
新冠疫情下武汉典型饮用水水源中 DBPs 污染特征与风险评估 张坤峰, 昌盛, 涂响, 付青, 杨光, 樊月婷, 孙兴滨 (878)
铁改性石英砂过滤协同控制饮用水含氮消毒副产物和条件致病菌 齐鹏, 胡春, 邢学群, 毕志浩, 李泽松 (887)
氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制 柴铨, 许路, 金鑫, 石炬, 吴晨曦, 金鹏康 (896)
环糊精多孔聚合物对水中染料分子的吸附性能及主客效应 赵传靓, 王子婕, 闫仪, 徐慧, 周俊垣, 杨利伟, 王东升 (907)
冷冻 PN/A 颗粒污泥快速活化过程中的污泥形态与菌群演化特征分析 黄子恒, 张立, 崔舒惠, 张琦英, 文言, 钱飞跃 (920)
不同阳离子聚丙烯酰胺有机脱水剂对污泥脱水性能的影响 冯齐云, 高宝玉, 岳钦艳, 石伟杰, 冯春晖, 周继柱, 王国瑞 (928)
云南某矿区小流域土壤重金属健康风险评价 刘洋, 何朝辉, 牛学奎, 张迪, 潘波 (936)
山地平原过渡带耕地土壤重金属空间特征及潜在生态风险因素探析 张丁, 黄容, 高雪松 (946)
地累积指数法评价多金属环境质量的方法优化探索: 以农业发达地区为例 鞠铁男, 雷梅 (957)
西南地质高背景区蔬菜 Pb 的安全生产阈值与土地质量类别划分 穆德苗, 孙约兵 (965)
典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价 黄钟霆, 易盛炜, 陈贝贝, 彭锐, 石雪芳, 李峰 (975)
矿业废弃地不同生态修复模式下植物多样性及重金属富集迁移特征 周鹏飞, 张世文, 罗明, 魏洪斌, 宋强, 方兵, 庄红娟, 陈弘扬 (985)
不同种植年限蔬菜大棚土壤特性、重金属累积和生态风险 任强, 孙瑞玲, 郑凯旋, 刘伟丹, 阮心玲, 王洋洋 (995)
温室与大田种植方式对胡萝卜生长过程中重金属吸收的影响 曹春, 任丹, 吕贞英, 张鹏, 李锦超, 陈勋文, 王俊坚 (1004)
两种淹水模式下施用钝化材料对镉污染农田水稻安全性的影响 王港, 余海英, 李廷轩, 唐婵 (1015)
复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (1023)
产多胺细菌调控根际细菌群落阻控小麦 Cd 吸收效应 李晓哲, 覃善梅, 陈兆进, 张君, 姚伦广, 李娜, 庞发虎, 韩辉 (1031)
土壤 *phoC* 和 *phoD* 微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应 杨文娜, 余冻, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 王子芳, 高明 (1040)
刺槐林恢复过程中土壤微生物碳降解酶的变化及与碳库组分的关系 李文杰, 张颖皎, 赵雅萍, 许森平, 任成杰, 杨改河, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娟, 韩新辉 (1050)
中亚热带不同林龄马尾松林土壤酶学计量特征 焦鹏宇, 郭文, 陈泽龙, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (1059)
稻田与旱地土壤中真菌和细菌对秸秆碳的利用特征 邓少虹, 郑小东, 毛婉琼, 陈香碧, 胡亚军, 程爱武, 何寻阳, 苏以荣 (1069)
模拟及实际根系分泌物对苤蓝土壤微生物群落的影响 韩博远, 张闻, 胡芳雨, 赵庆庆, 卢媛, 孔学, 吕俊岗 (1077)
德兴铜矿区抗生素抗性基因污染特征及其驱动因子 韩柳, 楼倩, 乔敏, 刘梦婷, 钟家有, 丁惠君 (1089)
陕西渭北旱塬区农田土壤有机质空间预测方法 尉芳, 刘京, 夏利恒, 徐仲伟, 龙小翠 (1097)
长三角农田轮作系统氨排放特征、转化机制和减排潜力 徐昶, 苗文亮, 倪远之, 沈根祥, 钱晓雍, 付侃, 高宗源, 王振旗 (1108)
《环境科学》征订启事 (618) 《环境科学》征稿简则 (761) 信息 (685, 935, 956)

氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制

柴铖¹, 许路², 金鑫², 石烜², 吴晨曦¹, 金鹏康^{1,2*}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049)

摘要: 系统研究了新型氮掺杂生物炭材料(N-C)催化臭氧对于水中布洛芬(IBP)的氧化降解效能及机制,并深入探究了初始pH、臭氧投加量、催化剂投加量、不同阴离子和背景水质条件对IBP降解效率的影响。结果表明,相较于一些常见的碳基催化剂(g-C₃N₄、生物炭、颗粒活性炭)及金属催化剂(MnO₂、Fe₃O₄),N-C催化臭氧体系具有十分突出的有机污染物氧化降解性能,反应5 min对于IBP的去除率高达100%,并且能将臭氧利用率从10%提高到46%。该体系的处理效率随pH的升高而增强,相比于提高臭氧投加量,增大催化剂的浓度可以显著提高系统的处理能力。通过淬灭实验和EPR进一步证实了N-C可有效催化臭氧产生更多活性氧,如超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和H₂O₂等,同时发现 $\cdot\text{O}_2^-$ 是该反应体系中主要的活性物质,对于IBP的降解起主导作用。

关键词: 臭氧氧化; 催化臭氧; 氮掺杂生物炭; 布洛芬(IBP); 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)02-0896-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202106025

Degradation Characteristics and Mechanism of Ibuprofen by Ozone Catalyzed by Nitrogen-Doped Biochar

CHAI Cheng¹, XU Lu², JIN Xin², SHI Xuan², WU Chen-xi¹, JIN Peng-kang^{1,2*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This study used a novel nitrogen-doped biochar (N-C) to catalyze the oxidative degradation of IBP in water by ozone and studied the catalytic ozone oxidation degradation of ibuprofen (IBP) efficiency and mechanism. Furthermore, it explored the influence of pH, ozone dosing quantity, catalyst dosing quantity, different anions, and background of water quality conditions on the IBP degradation efficiency. The results showed that, compared with that of some common carbon-based catalysts (g-C₃N₄, biochar, and granular-activated carbon) and metal catalysts (MnO₂ and Fe₃O₄), the N-C catalytic ozone system had a very outstanding oxidation degradation performance of organic pollutants; the removal rate of IBP reached 100% in 5 min, and the utilization rate of ozone was increased from 10% to 46%. The treatment efficiency of the system was enhanced with the increase in pH. Compared with that by increasing the ozone dosage, the treatment capacity of the system was significantly improved by increasing the concentration of catalyst. The quenching experiment and EPR further confirmed that N-C could effectively catalyze ozone to produce more reactive oxygen species, such as superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) and H₂O₂. It was also found that $\cdot\text{O}_2^-$ was the main active substance in the reaction system and played a leading role in the degradation of IBP.

Key words: ozone oxidation; catalytic ozone; nitrogen-doped biochar; ibuprofen (IBP); superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$)

在各类水污染中, 药物及个人护理品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)作为一种新型污染物日益受到人们的关注^[1]。1999年, Daughton等^[2]首次提出PPCPs的概念并指出其潜在的生态风险。PPCPs种类繁多, 包括抗生素、麝香、各种药品和化妆品等。由于PPCPs的大量生产与使用在环境中已经被检测到, 并呈现出对动植物的毒性, 对人类健康有巨大威胁^[3]。臭氧氧化是一种生态友好的水修复技术, 已被广泛用于微污染物氧化^[4]。特别是非均相催化臭氧氧化作为水处理高级氧化工艺的一种替代技术, 与其他高级处理如紫外/过氧化氢、芬顿试剂氧化、光催化、膜过滤和活性炭吸附等相比, 具有有机物矿化程度高、臭氧利用率高、难降解有机物去除率高和催化剂易分离等优点, 近年来受到广泛关注^[5~7]。金属基催化剂因为固有的一些缺点, 如成本高、易浸出、性质稀缺和容易失活, 阻碍了其进一步应用。近年来, 生物炭作为一种低成本且环保的碳材料, 已引起了环境领域

的广泛关注^[8]。Huang等^[9]的研究将污水污泥产生的活性炭被用来催化臭氧氧化去除水中的污染物草酸。Zhang等^[10]的研究证明生物炭可以催化臭氧产生超氧自由基并有效降解苯酚。为了提高生物炭材料的性能, 常常通过材料改性改变材料的性质。通过在材料表面吸附气体^[11]、金属^[12]或有机分子^[13], 或者向材料的结构中引入杂原子产生空穴或多余电子进行材料改性, 常用B、N、P和S等原子进行掺杂^[14]。在对生物炭材料的修饰中, 氮原子由于其丰富性、易获性和无害性等特点而被广泛研究。

本研究通过简单合成制备氮掺杂碳材料, 考察在催化剂制备过程中, 不同阶段材料的结构性能的

收稿日期: 2021-06-02; 修订日期: 2021-07-14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51708443); 国家重点研发计划项目(2016YFC0400701); 陕西省教育厅重点基金项目(18JS057); 大学生创新创业训练计划项目(S202010703084); 陕西高校新型智库项目

作者简介: 柴铖(1996~), 男, 硕士, 主要研究方向为水与废水深度处理技术, E-mail: 826399784@qq.com

* 通信作者, E-mail: pkjin@hotmail.com

变化,并进行催化臭氧氧化效能分析,以期为寻找新型高效的水处理技术奠定实验基础. 本研究对催化臭氧氧化工艺去除水中 IBP 的降解特性、影响因素、动力学和反应机制进行了系统深入地探讨,对于建立完善系统的催化臭氧氧化工艺去除水中 PPCPs 的理论,强化催化氧化去除水中污染物的发展具有非常重要的意义.

1 材料与方法

1.1 主要试剂

本实验所用布洛芬 (IBP) 购于美国西格玛奥德里奇公司,纯度 $\geq 98\%$; 二氰二胺和对苯醌 (BQ) 购自上海麦克林生化科技有限公司; 其他试剂包括氯化钠、硫酸钠、碳酸钠、硝酸钠、磷酸氢二钠、碘化钾、氢氧化钠、二氧化锰 (MnO_2)、四氧化三铁 (Fe_3O_4)、硫酸、盐酸、甲醇 (MeOH) 和叔丁醇 (TBA) 均为分析纯,购自于天津科密欧化学试剂有限公司; 过氧化氢酶 (CAT) 和 5, 5-二甲基-1-吡啶-*N*-氧化物 (DMPO) 购自于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 实验用水均为超纯水.

1.2 催化剂的制备

基于之前研究制备氮掺杂碳催化剂^[15]: 将 1.0 g 木屑和 2.0 g 的二氰二胺加入到 60 mL 纯水中,并通过加热的磁力搅拌器在 80°C 下搅拌直至完全干燥,然后将所得的前驱体在 N_2 氛围及在 800°C 下在管式炉中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率煅烧 1.0 h,最后,将获得的产物精细研磨.

1.3 实验方法与装置

采用图 1 所示的装置进行 N-C 催化臭氧降解 IBP 的实验. 本实验所用臭氧由三康 SK-CFQ-5P 型氧气源臭氧发生器产生,通过电磁流量计控制臭氧气体流量为 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,产生的臭氧经过反应器底部的多孔曝气头进入反应器,采用磁力搅拌器 (德国 IKA, color squid) 对反应器以 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌速度进行搅拌,未在装置内反应的臭氧气体通入 20% 的 KI 吸收瓶进行二次吸收. IBP 降解实验在有效容积为 100 mL 的玻璃容器中进行,配置初始 $c(\text{IBP})$ 为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 7 ± 0.2 ,催化剂投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间为 10 min,每隔 1 min 取一次样,所取样品经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,取样后立即加入 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 和 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 分别淬灭残余羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和臭氧,防止水样的进一步氧化. 在循环实验中,将反应后的溶液离心、洗涤和干燥后得到催化剂,进行下一次实验,每次实验条件保持一致.

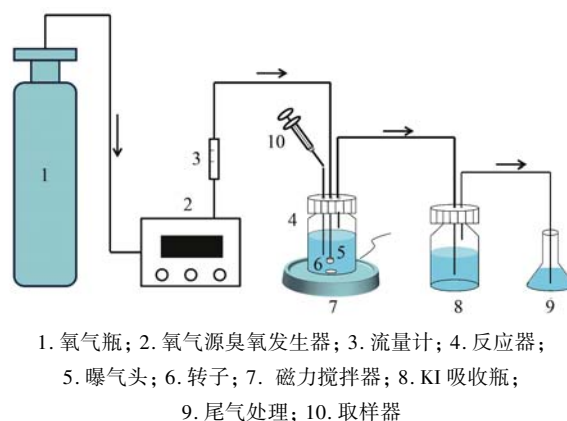


图 1 N-C 催化臭氧体系反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of N-C catalytic ozone system reaction device

1.4 分析测定方法

1.4.1 气态臭氧浓度测定以及利用率计算

气态臭氧浓度采用碘量法测定 (GB/T 7489-87).

臭氧利用率涉及臭氧总投量、臭氧消耗量和尾气臭氧量,其中臭氧总投量和尾气臭氧量采用碘量法测定,臭氧消耗量由计算得出,关于体系中相关定义和计算如下.

(1) 臭氧总投量 臭氧发生器产生并投入反应器中的全部臭氧量.

(2) 尾气臭氧量 反应器排出的尾气中的臭氧量.

(3) 臭氧消耗量 参与反应的臭氧量,臭氧消耗量 = 臭氧总投量 - 尾气臭氧量.

(4) 臭氧利用率 臭氧利用率 = 臭氧消耗量 / 臭氧总投量 $\times 100\%$.

1.4.2 IBP 去除率的测定

IBP 浓度采用高效液相色谱 (日本岛津, LC-2010AHF) 测定,色谱柱为大连依利特 $5 \mu\text{m}$ 反向 C18 柱 ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$),流动相为乙腈和磷酸调 pH = 2 的纯水 (乙腈: 水 = 70: 30),流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温为 35°C ,进样量 $20 \mu\text{L}$,检测波长 220 nm .

1.4.3 体系活性氧化性物质的鉴别

(1) 电子顺磁共振光谱仪分析 通过电子顺磁共振仪 (EPR) 鉴定体系主要自由基时,取不同时间点的样品分别加入 1.5 mL 样品瓶中,同时加入 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMPO,立即用 EPR (德国布鲁克 ZMXmicro-6/1) 进行测定. 测定参数为共振频率 9.77 GHz 、微波功率 25.18 mW 、调制频率 100 kHz 、调制振幅 1.0 mT 、测试宽度 $700 \times 10^{-4} \text{ T}$ 、时间常数 81.92 ms 、扫描时间 35 s 和接收器增益 30 dB .

(2) 自由基淬灭实验 分别用对苯醌(BQ)、过氧化氢酶(CAT)作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和 H_2O_2 的淬灭剂进行自由基淬灭实验,通过对比 IBP 的降解效率来间接鉴别主要作用的自由基。

1.4.4 降解产物的测定

采用液相色谱质谱联用仪(LC-MS)测定 IBP 的降解产物,色谱分离柱为 C18 柱,流动相为 0.1% 的甲酸溶液、甲醇和水,流速 $0.25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$,质谱采用电子喷雾电离负离子模式。

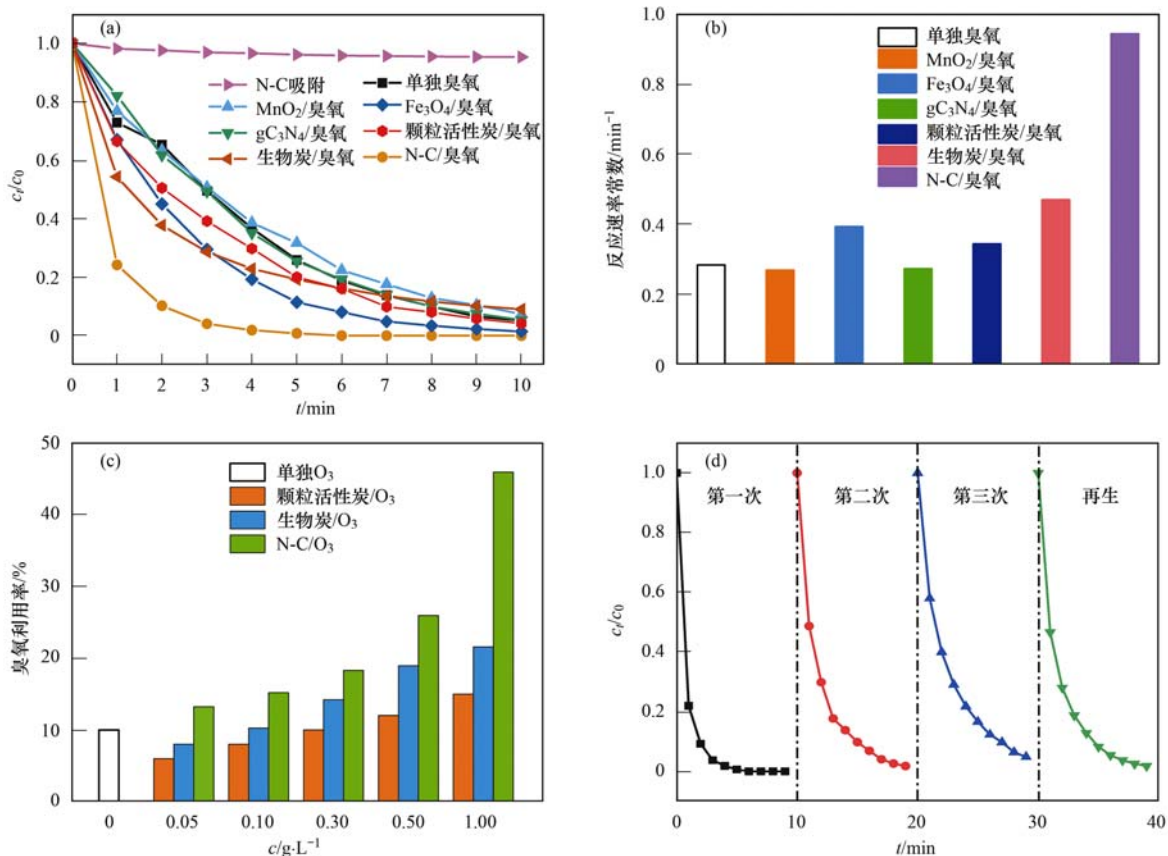
2 结果与讨论

2.1 N-C/ O_3 体系催化性能评价

2.1.1 不同催化体系性能对比

为探究 N-C 催化臭氧降解 IBP 的性能,对比了不同碳基催化剂以及金属催化剂催化臭氧对 IBP 的去除效果。如图 2(a) 和 2(b) 所示,催化剂投加量为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,对于单独 N-C 吸附体系,反应 10 min IBP 的降解效率仅为 4.6%,说明 N-C 催化剂的吸附作用对 IBP 的去除没有太大贡献。对于单独臭氧氧化体系,由于 IBP 和臭氧(O_3)反应速率较慢 $[k_{\text{O}_3,\text{IBP}}$

$=9.6\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}]^{[16]}$,因此单独臭氧氧化对 IBP 的去除能力较为有限,反应 5 min 后 IBP 的降解效率约为 74.1%。而 N-C 催化臭氧体系,IBP 的降解速率显著提升,相同反应条件下的 IBP 降解效率高达 100%,反应速率常数高达 0.9438 min^{-1} ,是单独臭氧氧化(0.2835 min^{-1})和纯生物炭催化臭氧体系(0.4697 min^{-1})的 3.3 倍和 2.0 倍,也是 gC_3N_4 ^[17] 催化臭氧体系(0.2726 min^{-1})的 3.46 倍。此外, N-C 催化臭氧降解 IBP 的反应速率也远远高于其他多种常用的臭氧催化剂,如颗粒活性炭、 MnO_2 和 Fe_3O_4 等,说明 N-C 能够有效激活臭氧,从而大幅提升体系的催化效率。因此,进一步分析了上述不同反应体系中的臭氧利用效率,结果如图 2(c) 所示,单独臭氧氧化体系中的臭氧利用效率仅为 10%,使用 N-C 以后可显著提高臭氧的利用效率,随着 N-C 投加量从 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,体系中的臭氧利用率可从 13% 提高至 46%。从中还可以看出,虽然颗粒活性炭和纯生物炭也能提高臭氧的利用效率,但其提升程度远低于 N-C,与图 2(a) 和 2(b) 的结果相一致。上述结果进一步证实了 N-C 对于臭氧



(a) 不同体系下 IBP 的降解效率对比; (b) 不同体系降解 IBP 的反应速率常数; (c) 不同体系臭氧利用率对比;

(d) 催化剂循环利用; 实验条件: $\rho(\text{IBP})$ 为 $50\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 臭氧流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pH 为 7

图 2 N-C/ O_3 体系催化性能评价

Fig. 2 Evaluation of catalytic performance of N-C/ O_3 system

的高效催化特性,可显著提高反应体系的臭氧利用效率,从而大幅提升污染物的降解效率.

2.1.2 N-C 的稳定性与再生利用性评价

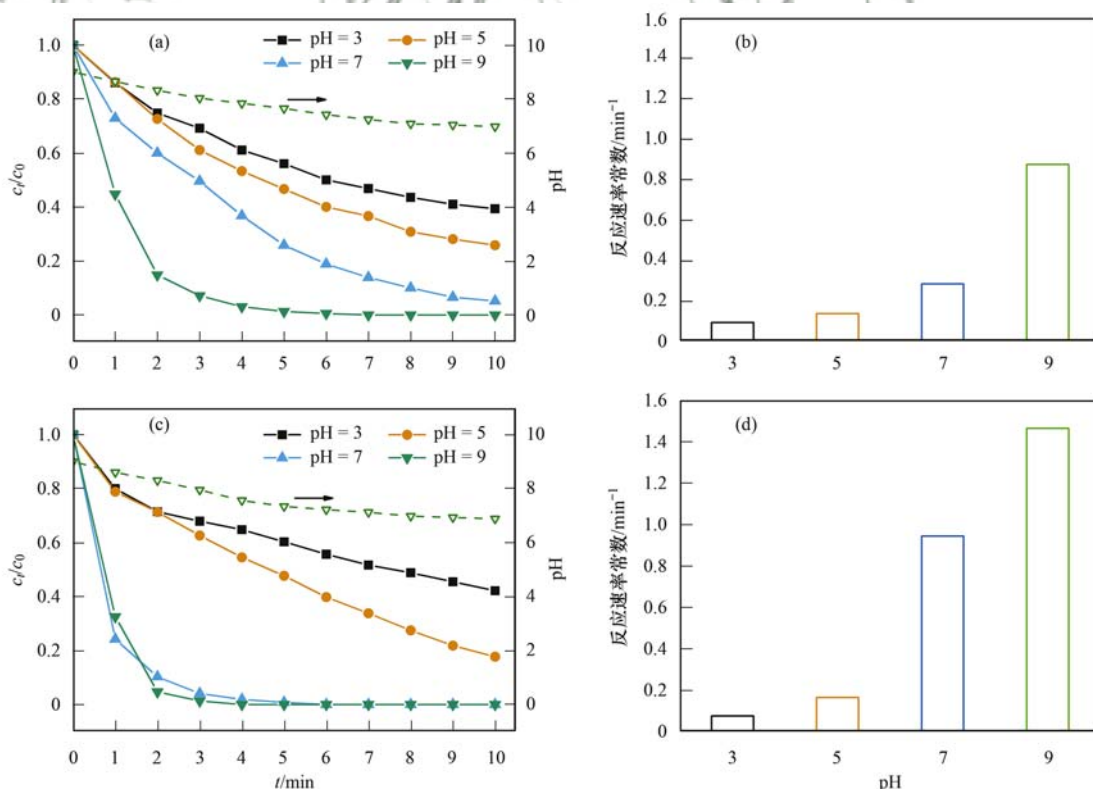
为了探究催化剂的稳定性,对其进行了连续 3 次的催化实验,如图 2(d) 所示,经过 3 次连续循环实验后,IBP 的降解率从 100% 下降到 96.4%,说明其具有良好的稳定性.此外,通过热处理的方法对连续使用 3 次后的 N-C 进行了再生处理,如图 2(d) 所示,经过再生后的 N-C 再次实验,IBP 的降解效率又提高到了 98.8%,说明了 N-C 具有优良的再生利用性.

2.2 反应条件对 N-C/O₃ 体系降解 IBP 的影响

2.2.1 初始 pH 的影响

溶液初始 pH 显著影响 IBP 的降解效率,本实验研究了 pH 在 3~9 范围内,对单独臭氧和 N-C/O₃ 体系中 IBP 去除率的影响.从图 3(a) 和 3(b) 中可以看出,在溶液初始 pH 从 3 升高到 9 的过程中,单独臭氧体系的 IBP 去除率从 60.6% 提高到 100%,反应速率常数从 0.093 min⁻¹ 提高到 0.874 5 min⁻¹,尤其 pH 从 7 升高到 9 时,反应速率常数大幅提升,说明碱性环境可以促进臭氧对 IBP 的降解,这是因为碱性条件下水中的 OH⁻ 能够引发链反应催化臭

氧自分解产生 HO₂⁻, HO₂⁻ 会催化生成 ·OH,由于 ·OH 的高氧化还原电位和无选择性^[18],有机污染物能被快速降解,达到较高的去除效果.随着 pH 升高,即溶液中 OH⁻ 浓度升高,臭氧分解速率加快,因此, pH = 9 时 IBP 去除效果最好.如图 3(c) 和 3(d),在催化臭氧体系中, pH 从 3 升高到 9 时,IBP 降解率从 57.9% 提高到 100%,这与单独臭氧体系差别并不大,但反应速率常数却从 0.076 6 min⁻¹ 提高到 1.463 2 min⁻¹,当 pH 为 7 时, N-C/O₃ 体系的反应速率常数是单独臭氧体系的 3 倍还多, pH 升高到 9 时, N-C/O₃ 体系的反应速率常数约是单独臭氧体系的 1.6 倍.因此,在中性和碱性环境下, N-C 催化剂的加入可以有效提高体系的反应速率,但在酸性条件下,催化剂对 IBP 的降解影响很小.为了进一步验证 OH⁻ 能参与一系列反应,本实验对初始 pH 为 9 时反应过程中 pH 的变化进行了实测,如图 3(a) 和 3(c),反应 10 min 后,单独臭氧和 N-C/O₃ 体系的 pH 分别降低到 6.98 和 6.88,说明在碱性条件下, OH⁻ 会被臭氧所消耗,从而引发链式反应.除此之外, N-C 材料的 pH_{pzc} 在不同 pH 条件下对其催化活性也有一定影响, N-C 材料的 pH_{pzc} 为 3.82^[15],在 pH 低于 3.82 的酸性条件下带正电荷,反之带负电



(a) 单独臭氧; (b) 单独臭氧反应速率常数; (c) N-C/O₃; (d) N-C/O₃ 反应速率常数; 空心三角曲线即为反应过程

pH 变化曲线; 实验条件: ρ (IBP) 为 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ρ (催化剂) 为 1.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 臭氧流量为 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

图 3 单独臭氧和 N-C/O₃ 体系中初始 pH 对 IBP 降解效率的影响

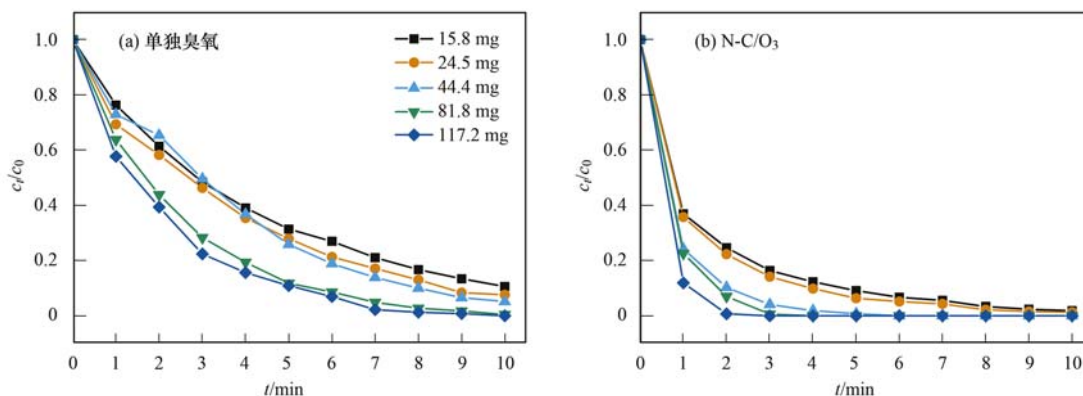
Fig. 3 Effect of initial pH on degradation efficiency of IBP in ozone alone and the N-C/O₃ system

荷,由于 O_3 的亲电特性^[4,19], O_3 对负电荷表面的反应性高于正电荷表面^[17],因此,在碱性条件中,带负电的N-C能更好地与 O_3 结合,进而催化 O_3 分解为各种活性物质,这与图3(a)和3(c)的结果非常一致。

2.2.2 臭氧投加量的影响

本实验对比了不同臭氧投加量下,单独臭氧体系和N-C/ O_3 体系对IBP的去除效果,结果如图4所示,在不同臭氧投加量下,N-C/ O_3 体系降解IBP的效率都要明显优于单独臭氧体系,说明N-C的加入加速了臭氧的分解,提高了IBP的去除率.对于单独臭氧体系,臭氧投加量从44.4 mg增加到81.8 mg时,IBP的去除率明显提高,反应3 min时去除率由50.4%提高到71.7%,臭氧投加量增加到117.2 mg

时,3 min时的去除率由71.7%提高到77.6%.这主要是因为当臭氧投加量增加时,使IBP与臭氧接触的几率大大提升,从而大幅提高降解效率,但当臭氧投加量继续增加,水中的臭氧浓度近于饱和,增加的臭氧并未与IBP反应,导致降解率的增加变慢.对于N-C/ O_3 体系,臭氧浓度从24.5 mg提高到44.4 mg时,反应3 min时,IBP降解率从85.8%提高到95.9%,这是因为当臭氧投加量增加时,N-C催化了更多的臭氧使其分解为各种活性物质,从而提高去除率,再增加臭氧投加量至81.8 mg和117.2 mg时,IBP去除率分别提高了3.5%和4.1%,去除率的增加已经很小,这可能是因为催化剂表面的活性位点难以再分解更多的臭氧.因此,增加臭氧投加量来提高反应效率是较不经济的。



实验条件: $c(\text{IBP})$ 为 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{催化剂})$ 为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 7

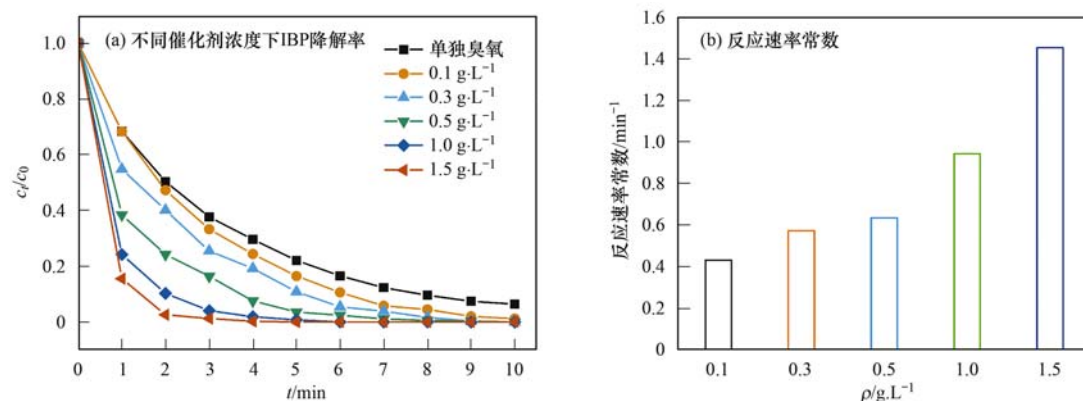
图4 单独臭氧和N-C/ O_3 体系中臭氧投加量对IBP降解效率的影响

Fig. 4 Effect of ozone dosage on degradation efficiency of IBP in ozone alone and the N-C/ O_3 system

2.2.3 催化剂浓度的影响

进一步研究了不同催化剂浓度对N-C/ O_3 体系降解IBP的影响,如图5所示,催化剂浓度对于N-C/ O_3 体系降解IBP的影响较为明显,增加N/C的投加量能明显提高IBP的降解效率.催化剂投

加量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应2 min时IBP的去除率为66.7%,当 $\rho(\text{催化剂})$ 增加至 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应2 min时IBP去除率提高到98.8%,同时反应速率常数也从 0.4332 min^{-1} 升高到 1.4541 min^{-1} .这是因为随着催化剂投加量的增多,使得与 O_3 结合



实验条件: $c(\text{IBP})$ 为 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 臭氧流量 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pH 为 7

图5 催化剂浓度对IBP降解的影响

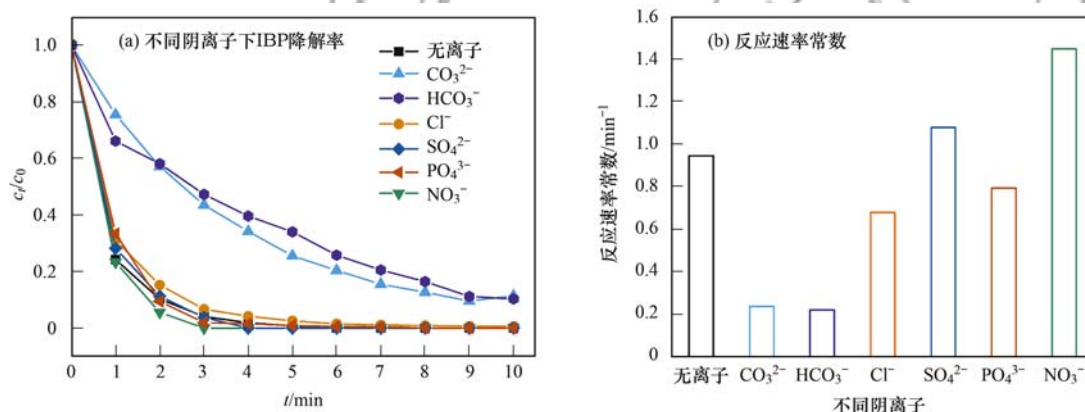
Fig. 5 Effect of catalyst concentration on the IBP degradation

的活性位点增多,有利于臭氧分解生成更多的活性物质,进而提高对 IBP 的降解效率.但是, ρ (催化剂) 从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,相应的降解效率和反应速率只是在缓慢提高,而当 ρ (催化剂) 提升至 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,降解率和反应速率均有大幅提高.因此,相比于加大臭氧投加量来提高对 IBP 的降解效率,催化剂的加入不仅能更有效地提高体系的催化性能,而且能节省更多的成本.

2.2.4 常见阴离子的影响

实际水体的成分复杂,一般都含有多种无机阴离子,例如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 等,这些阴离子有可能对 N-C 催化臭氧体系降解 IBP 产生一定的影响.因此,本实验考察了常见无机阴离子对水中 IBP 降解效能的影响,结果如图 6 所示, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 对 IBP 的去除基本没有影响,但 NO_3^- 的存在极大地提高了催化体系的反应速率,为此, Wang 等^[20] 的研究发现低浓度的

NO_3^- 可以加速反应效率,这归因于 NO_3^- 的光解, NO_3^- 被还原进而分解产生 $\cdot\text{OH}$; 而 N-C 材料表面能够提供足够的活性点位和电子^[15],低浓度的 NO_3^- 得到电子发生类似的反应,从而产生微量的 $\cdot\text{OH}$,进一步氧化污染物,从而提高了催化体系的反应速率.而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 对 IBP 的降解具有明显的抑制作用,在体系中加入 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 后,反应速率常数从 0.9438 min^{-1} 分别降低到 0.2386 min^{-1} 和 0.2215 min^{-1} ,相较于其他离子,反应速率有了明显的降低.根据相关研究, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 不仅是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂 [CO_3^{2-} : $k = 3 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; HCO_3^- : $k = 8.5 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]^[21],而且也是 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除剂 [CO_3^{2-} : $k = 5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; HCO_3^- : $k = 2 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]^[22], CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的加入减少了体系中的活性氧化物质,从而减弱了 IBP 的降解.因此,在实际应用 N-C/ O_3 体系降解水中污染物时,要对体系中的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 加以去除,以获得较好的去除效果.



实验条件: $c(\text{IBP})$ 为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ρ (催化剂) 为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, ρ (阴离子) 为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 7

图 6 常见阴离子对 IBP 降解的影响

Fig. 6 Effect of common anions on the degradation of IBP

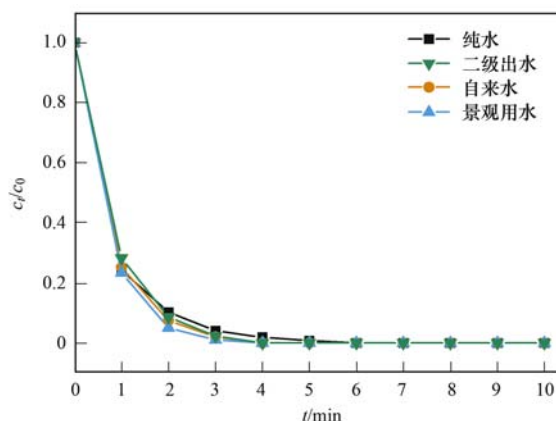
2.2.5 背景水质的影响

上述实验皆为 IBP 在纯水中的降解实验,真实水体环境往往比较复杂,存在大量溶解性有机物和各种无机离子,会对水中自由基反应造成影响.本实验选取了超纯水、二级出水、自来水和景观用水这 4 种水体作为背景水,研究了不同真实水体环境下 N-C/ O_3 体系对 IBP 的降解情况,结果如图 7 所示,在 N-C/ O_3 体系中,二级出水、自来水和景观用水中的 IBP 在 3 min 后便被彻底降解,超纯水水中的 IBP 5 min 后彻底降解.这说明 N-C/ O_3 体系在不同背景水质条件下依然能保持对 IBP 的高效去除.

2.3 N-C/ O_3 反应体系活性物质识别

2.3.1 EPR 分析

为了鉴别 N-C 催化 O_3 体系中自由基的类别,



实验条件: $c(\text{IBP})$ 为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ρ (催化剂) 为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, pH 为 7

图 7 背景水质的影响

Fig. 7 Effect of background water quality

本实验以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)为自由基自旋捕获剂,借助 EPR 进行了分析. DMPO 可以与自由基反应生成加合物以固定自由基,在超纯水中捕获 $\cdot\text{OH}$,在以甲醇为溶剂的环境中捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ [23]. 在单独臭氧和 N-C/ O_3 两个体系中均未观察到强度为 1:2:2:1 的特征四重峰[图 8(a)和 8(b)],表明在两种体系中没有 $\cdot\text{OH}$ 的产生. 相比之下,在图 8(c)中,两个体系在 5 min 和 9 min 时均观察到具有 1:1:1:1 强度的 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 自旋加合物的四重峰信号[24]. 对比在单独臭氧体系检测到的 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 信号,N-C/ O_3 催化体系中产生的 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 信号更为强烈,说明了 N-C/ O_3 体系可以催化臭

氧产生大量的 $\cdot\text{O}_2^-$,从而降解 IBP. 此外,为进一步验证有无单线态氧($^1\text{O}_2$)产生以及 $^1\text{O}_2$ 是否会促进反应,本实验以 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TMP)为 $^1\text{O}_2$ 的捕获剂,借助 EPR 进行了分析,如图 8(d),在单独臭氧和催化臭氧体系中均检测到与 TMP- $^1\text{O}_2$ 加合物相对应的强度为 1:1:1 的特征峰[15],说明两体系中都有 $^1\text{O}_2$ 的产生. 然而,比较两体系在 5 min 和 9 min 时峰的信号强度,发现单独臭氧体系的峰信号明显强于催化臭氧体系的,这证明催化臭氧体系产生的 $^1\text{O}_2$ 远少于单独臭氧产生的. 综上分析,相比于单独臭氧体系,催化臭氧体系所产生的 $^1\text{O}_2$ 并不会促进反应.

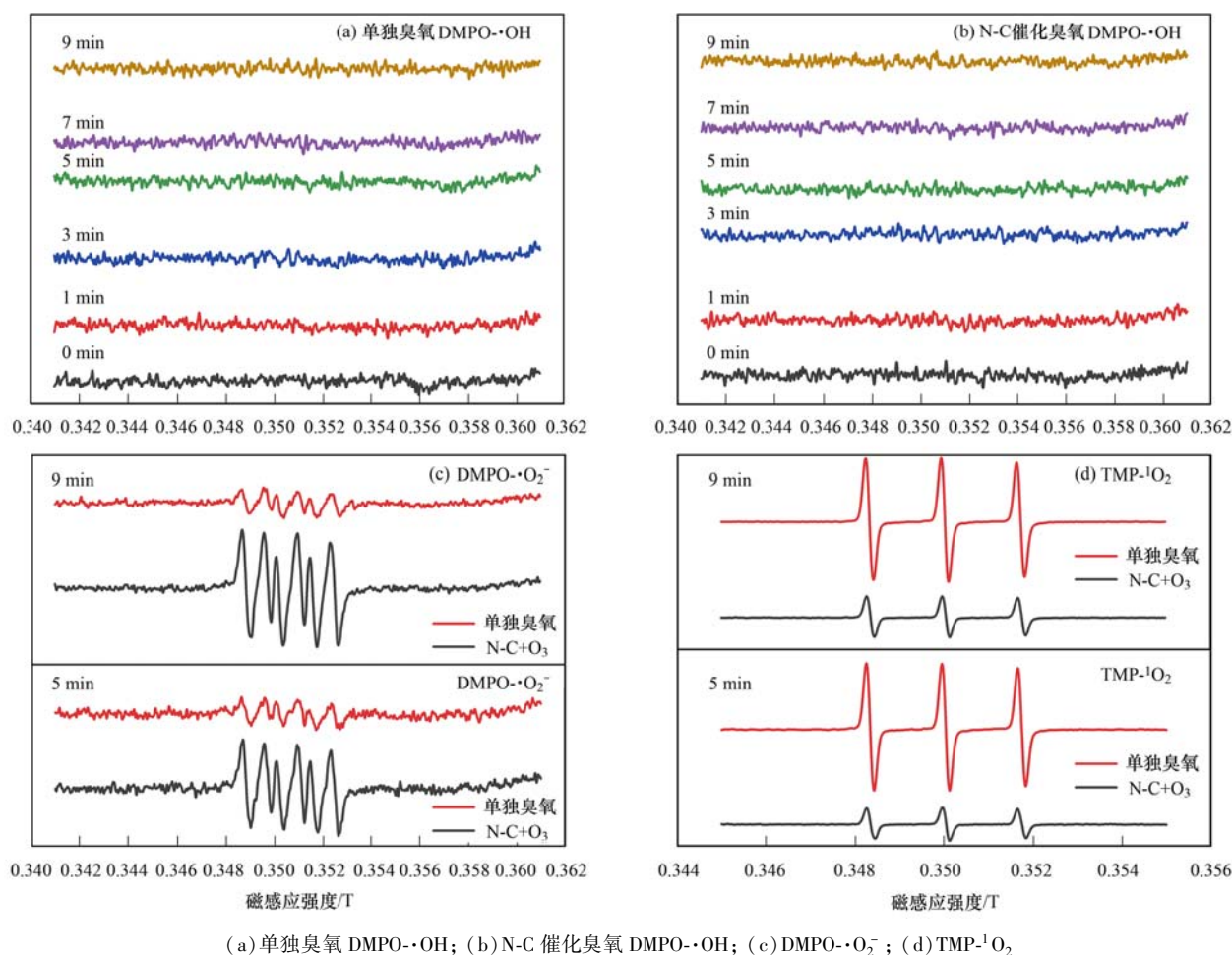


图 8 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 、DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 和 TMP- $^1\text{O}_2$ EPR 谱图

Fig. 8 EPR spectra of DMPO- $\cdot\text{OH}$, DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$, and TMP- $^1\text{O}_2$

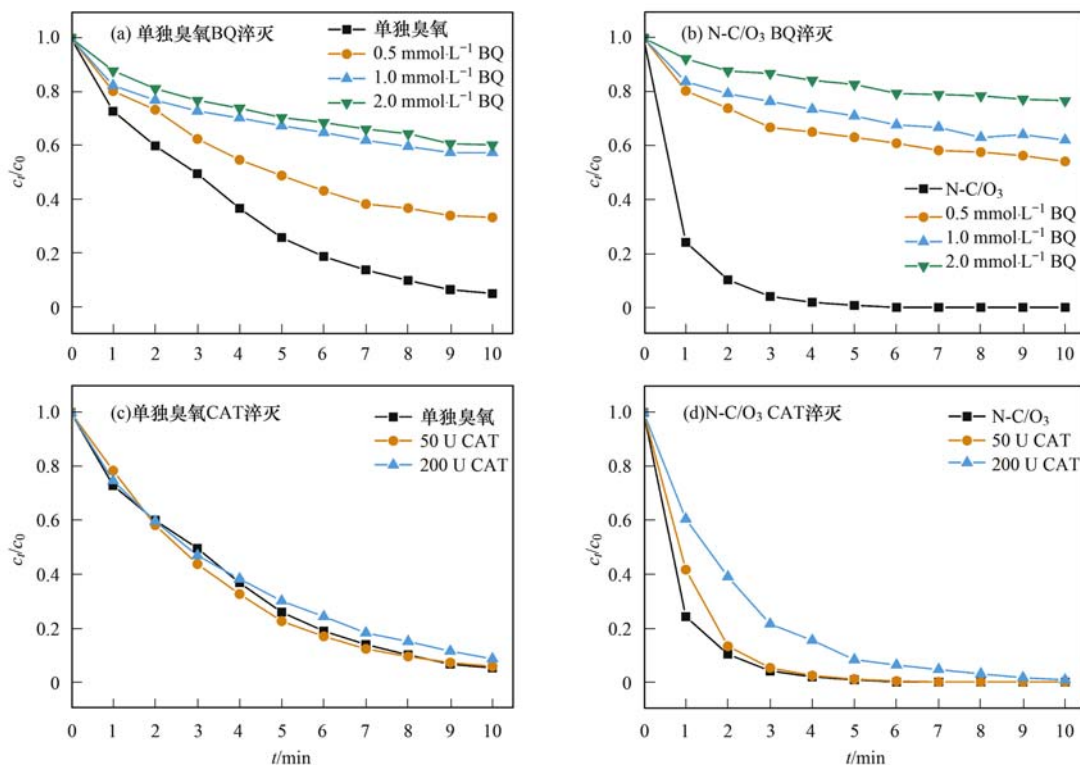
2.3.2 淬灭实验

为了进一步确定两个体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性物质,本实验利用对苯醌(BQ)和过氧化氢酶(CAT)分别对 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 H_2O_2 进行淬灭. 如图 9(a)和 9(b),单独臭氧体系中,当加入 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ BQ 时,IBP 降解率从 94.8%降低到 66.6%,而随着 BQ 浓度的继续上升,IBP 的降解效率受到了抑制,当 BQ 浓度为 2.0

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,IBP 的降解率下降到 39.7%,反应速率常数从 0.2853 min^{-1} 下降到 0.0461 min^{-1} . 在 N-C/ O_3 体系中,加入 BQ 后,IBP 的降解效率明显受到抑制,当 BQ 浓度从 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,IBP 的降解率分别降低了 54.2%和 76.8%,反应速率常数从 0.9438 min^{-1} 下降到 0.0238 min^{-1} ,说明 N-C/ O_3 体系促进了 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成. $\cdot\text{O}_2^-$ 是 H_2O_2 的重要前体物

质,因此推测 N-C 催化臭氧体系或许会生成一定量的 H_2O_2 , 并对于 IBP 的降解起到一定的作用, 因此实验用过氧化氢酶 (CAT) 作为 H_2O_2 的淬灭剂来研究其对 IBP 降解的影响, 如图 9(c) 和 9(d) 所示, 当投加 50 U 和 200 U CAT 时, 单独臭氧氧化体系 IBP 的降解效率

并没有明显地降低, 反观 N-C/ O_3 体系, 当 CAT 浓度为 200 U 时, 反应速率常数从 0.9438 min^{-1} 下降到 0.4664 min^{-1} , IBP 的降解效率有明显地降低, 说明催化剂的加入不但使 N-C/ O_3 体系产生了更多的 $\cdot O_2^-$, 而且生成了 H_2O_2 .



实验条件: $c(\text{IBP})$ 为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{催化剂})$ 为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, pH 为 7

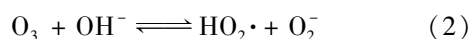
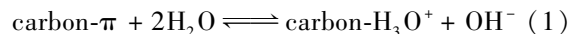
图 9 BQ 和 CAT 作为淬灭剂对 IBP 降解效率的影响

Fig. 9 Effect of BQ and CAT as quenchants on the degradation efficiency of IBP

2.4 催化剂活性位点甄别

为了进一步探究改性炭促使臭氧分解的活性位点, 对反应前后的 N-C 材料进行了 XPS 测试. 如图 10(a) 所示, 反应前后 C、N 和 O 的含量没有明显变化, 说明材料具有良好的稳定性. 通过对 C 1s 和 N 1s 的高分辨谱峰拟合可以发现 [图 10(b) 和 10(c)], C 1s 在 284.5、285.6 和 287.8 eV 出现 3 个峰, 分别对应 $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{OH}/\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{C}-\text{N}/\text{COOR}$ 和 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ [25], 其中 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 的占比在反应后减少了 6.0% (从 21.2% 到 15.2%), 其他组分占比都在增加, 这说明 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 在反应中促进了臭氧的分解, Wang 等 [26] 的研究发现 $-\text{C}=\text{O}$ 基团是催化臭氧的主要活性位点. Song 等 [27] 的研究发现 $-\text{C}=\text{O}$ 可以被氧化为 $\text{C}-\text{O}=\text{C}$, 然后被臭氧进一步氧化形成 H_2O_2 , 这些都说明 $\text{C}=\text{O}$ 是催化臭氧的活性位点. 同时, 在 N 1s 的高分辨谱图中 [图 10(c)], 在 398.2、400.3 和 401.0 eV 出现了 3 个峰, 分别对应吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N [28], 通过反应前后对比发现, 吡啶 N 的含量从反应前的

34.3% 减少到反应后的 27.4%, 石墨 N 和吡咯 N 分别增加了 4.4% 和 0.5%, 说明吡啶 N 也作为活性中心催化臭氧. Sun 等 [22] 的研究证实吡啶 N 可作为自由基生成区, 通过自由基氧化过程促进臭氧分解, 从而降解 KTP; Song 等 [27,29] 的研究发现吡啶 N 可以增加富电子氮空位的数量, 从而促进臭氧分解; 同时他还发现催化臭氧后吡啶 N 和吡咯 N 都减少, 而吡啶 N 中有一个未配对电子, 因此 N-rGO 中的吡啶 N 为催化臭氧提供了活性位点. 此外, N 掺杂使催化剂具有更丰富的离域 π 电子, 离域 π 电子也是一种活性中心, 并与 $\cdot O_2^-$ 的分解密切相关 [式 (1) ~ (3)]:



综合上述分析, 化学表面基团 (如 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}=\text{C}$), 吡啶 N 和离域 π 电子是氮掺杂生物炭的活性位点, 与分子臭氧反应形成以 $\cdot O_2^-$ 为主的活性物质, 最终加速 IBP 的降解.

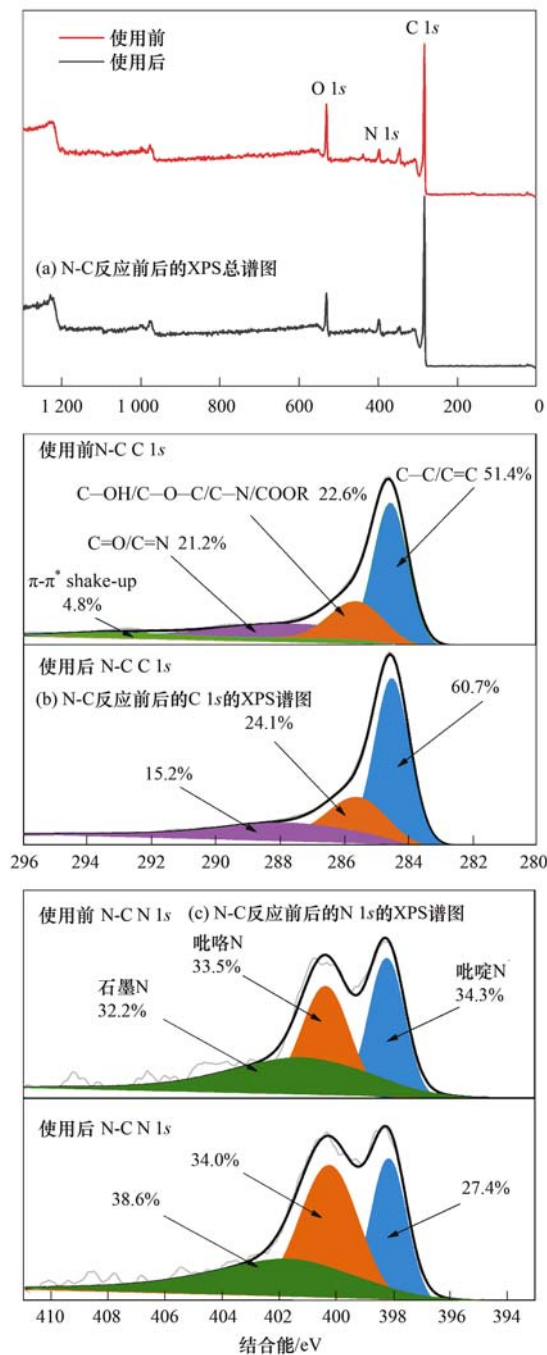


图 10 XPS 分析图

Fig. 10 XPS analysis chart

2.5 催化臭氧氧化 IBP 的降解路径

为了探究 IBP 在催化臭氧过程中的降解路径,实验收集了单独臭氧氧化和臭氧催化氧化不同反应时间的样品进行了产物鉴定,采用液相色谱质谱联用仪(LC-MS)进行了分析测定,结果如表 1 所示.根据这些中间产物结合相关报道的分析^[30~33],推测出了 IBP 在催化臭氧体系中的可能降解路径.在降解过程中,IBP 的大分子有机物的含量逐渐降低,而小分子有机酸的含量明显增加,特别是催化臭氧氧化体系,具体降解路径如图 11 所示,IBP 的降解过程包括羟基化、脱羧和去甲基化,首先 IBP 经过羟基化

转化为 D₂、D₃ 和 D₄,进一步氧化得到 D₆ 和 D₇,随后在 $\cdot\text{O}_2^-$ 的作用下生成 D₈ 至 D₁₁ 等物质^[34],最终被矿化,这与 EPR 和淬灭实验研究 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性氧化物质一致,同时 IBP 也可以直接去甲基化转化为 D₅,进一步脱羧生成 D₁₁,相对分子质量较小的芳香族化合物的苯环被自由基裂解,产生各种羧酸(D₁₄、D₁₅ 和 D₁₆),最后被进一步矿化为 CO₂ 和 H₂O.

表 1 N-C 催化臭氧降解 IBP 的中间产物

Table 1 Intermediate products of IBP degradation by ozone over N-C catalyst

序号	<i>m/z</i>	分子式
D ₁	206	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
D ₂	237	C ₁₃ H ₁₈ O ₄
D ₃	221	C ₁₃ H ₁₈ O ₃
D ₄	221	C ₁₃ H ₁₈ O ₃
D ₅	177	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
D ₆	175	C ₁₂ H ₁₆ O
D ₇	193	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
D ₈	133	C ₁₀ H ₁₄
D ₉	133	C ₉ H ₁₀ O
D ₁₀	133	C ₉ H ₁₀ O
D ₁₁	133	C ₁₀ H ₁₄
D ₁₂	129	C ₆ H ₁₀ O ₃
D ₁₃	117	C ₅ H ₁₀ O ₃
D ₁₄	72	C ₂ H ₂ O ₃
D ₁₅	87	C ₃ H ₄ O ₃
D ₁₆	59	C ₂ H ₄ O ₂

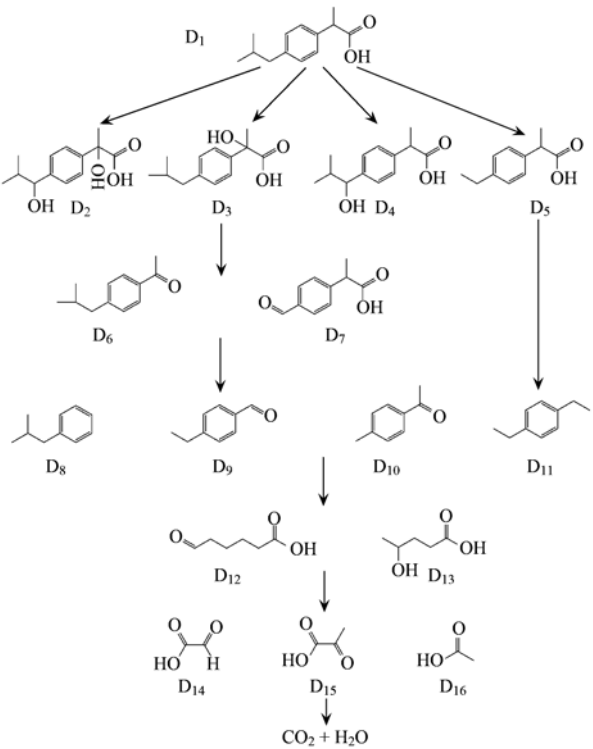


图 11 N-C 催化臭氧降解 IBP 的可能降解路径

Fig. 11 Possible degradation pathways of IBP by N-C catalytic ozonation

3 结论

(1) 本研究对比了单独臭氧氧化和催化臭氧氧化对有机物的处理特性, 证实了氮掺杂生物炭催化臭氧降解水中 IBP 比单独臭氧体系具有更高的去除效率和矿化度, 并且催化剂具有良好的稳定性和再生性。

(2) N-C 催化臭氧体系降解 IBP 的效率受 pH、臭氧投加量、催化剂浓度以及 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等阴离子的影响。提高 pH、臭氧投加量和催化剂浓度, 能明显提高 IBP 的降解效率; 而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的加入会抑制 IBP 的降解效率。

(3) EPR 和淬灭实验结果表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 H_2O_2 是该反应体系的活性氧化物质, $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性氧化物质。

(4) 对催化剂活性位点进行了甄别, 发现化学表面基团(如 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}=\text{C}$), 吡啶 N 和离域 π 电子是氮掺杂生物炭的活性位点, 他们会与分子臭氧反应形成活性氧化性物质。

参考文献:

- [1] 吴曼琳. 城市水环境中药品和个人护理用品的研究现状和去除[J]. 净水技术, 2018, **37**(S1): 230-234, 270.
- Wu M L. Research status and removal of pharmaceuticals and personal care products in urban water environment[J]. Water Purification Technology, 2018, **37**(S1): 230-234, 270.
- [2] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, **107**(S6): 907-938.
- [3] 安婧, 周启星. 药品及个人护理用品 (PPCPs) 的污染来源、环境残留及生态毒性[J]. 生态学杂志, 2009, **28**(9): 1878-1890.
- An J, Zhou Q X. Pollution sources, environmental residues, and ecological toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review[J]. Chinese Journal of Ecology, 2009, **28**(9): 1878-1890.
- [4] Gomes J, Costa R, Quinta-Ferreira R M, et al. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water[J]. Science of the Total Environment, 2017, **586**: 265-283.
- [5] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, **46**(4): 639-669.
- [6] He Z Y, Xia D H, Huang Y J, et al. 3D MnO_2 hollow microspheres ozone-catalysis coupled with flat-plate membrane filtration for continuous removal of organic pollutants: Efficient heterogeneous catalytic system and membrane fouling control[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **344**: 1198-1208.
- [7] Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review[J]. Ozone: Science & Engineering, 2006, **28**(6): 353-414.
- [8] Wang J L, Wang S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **227**: 1002-1022.
- [9] Huang Y X, Sun Y R, Xu Z H, et al. Removal of aqueous oxalic acid by heterogeneous catalytic ozonation with MnO_x /sewage sludge-derived activated carbon as catalysts[J]. Science of the Total Environment, 2017, **575**: 50-57.
- [10] Zhang F Z, Wu K Y, Zhou H T, et al. Ozonation of aqueous phenol catalyzed by biochar produced from sludge obtained in the treatment of coking wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2018, **224**: 376-386.
- [11] Kuo C S, Tseng Y H, Huang C H, et al. Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, **270**(1-2): 93-100.
- [12] Park Y, Kim W, Park H, et al. Carbon-doped TiO_2 photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **91**(1-2): 355-361.
- [13] Huang Y, Ho W, Lee S, et al. Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation of NO . [J]. Langmuir, 2008, **24**(7): 3510-3516.
- [14] Dong F, Wang H Q, Wu Z B. One-step "Green" synthetic approach for mesoporous C-doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(38): 16717-16723.
- [15] Xu L, Wu C X, Liu P H, et al. Peroxymonosulfate activation by nitrogen-doped biochar from sawdust for the efficient degradation of organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **387**, doi: 10.1016/j.cej. 2020.124065.
- [16] Li X, Wang Y J, Yuan S, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process [J]. Water Research, 2014, **63**: 81-93.
- [17] Yuan X J, Xie R L, Zhang Q, et al. Oxygen functionalized graphitic carbon nitride as an efficient metal-free ozonation catalyst for atrazine removal: Performance and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2019, **211**: 823-831.
- [18] 王佳裕, 戴启洲, 鱼杰, 等. 活性炭催化臭氧氧化扑热息痛的机制研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1402-1410.
- Wang J Y, Dai Q Z, Yu J, et al. Mechanism of catalytic ozonation for the degradation of paracetamol by activated carbon [J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1402-1410.
- [19] Jung H, Choi H. Catalytic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) in the presence of nanosized ZnO [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, **66**(3-4): 288-294.
- [20] Wang C Y, Zhu L Y, Wei M C, et al. Photolytic reaction mechanism and impacts of coexisting substances on photodegradation of bisphenol A by Bi_2WO_6 in water[J]. Water Research, 2012, **46**(3): 845-853.
- [21] Zhu S S, Li X J, Kang J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(1): 307-315.
- [22] Sun Z Q, Zhao L, Liu C H, et al. Catalytic ozonation of ketoprofen with in situ N-doped carbon: A novel synergetic mechanism of hydroxyl radical oxidation and an intra-electron-transfer nonradical reaction [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(17): 10342-10351.
- [23] Xu L, Yang L, Bai X, et al. Persulfate activation towards organic decomposition and Cr(VI) reduction achieved by a novel

- CQDs-TiO_{2-x}/rGO nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **373**: 238-250.
- [24] Zhang C W, Li T Y, Zhang J Y, *et al.* Degradation of *p*-nitrophenol using a ferrous-tripolyphosphate complex in the presence of oxygen: The key role of superoxide radicals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, **259**, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118030.
- [25] Yu J F, Tang L, Pang Y, *et al.* Hierarchical porous biochar from shrimp shell for persulfate activation: A two-electron transfer path and key impact factors [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118160.
- [26] Wang Y X, Xie Y B, Sun H Q, *et al.* Efficient catalytic ozonation over reduced graphene oxide for *p*-hydroxybenzoic acid (PHBA) destruction: active site and mechanism [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**(15): 9710-9720.
- [27] Song Z L, Wang M X, Wang Z, *et al.* Insights into heteroatom-doped graphene for catalytic ozonation: active centers, reactive oxygen species evolution, and catalytic mechanism [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(9): 5337-5348.
- [28] Liang P, Zhang C, Duan X G, *et al.* N-doped graphene from metal-organic frameworks for catalytic oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid: N-functionality and mechanism [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, **5**(3): 2693-2701.
- [29] Song Z L, Zhang Y T, Liu C, *et al.* Insight into $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ formation in heterogeneous catalytic ozonation by delocalized electrons and surface oxygen-containing functional groups in layered-structure nanocarbons [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **357**: 655-666.
- [30] Rubasinghege G, Gurung R, Rijal H, *et al.* Abiotic degradation and environmental toxicity of ibuprofen: Roles of mineral particles and solar radiation [J]. Water Research, 2018, **131**: 22-32.
- [31] Rao Y F, Xue D, Pan H M, *et al.* Degradation of ibuprofen by a synergistic UV/Fe (III)/Oxone process [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **283**: 65-75.
- [32] Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-fenton [J]. Water Research, 2010, **44**(2): 589-595.
- [33] Xiang Y Y, Fang J Y, Shang C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process [J]. Water Research, 2016, **90**: 301-308.
- [34] Peng F, Yin R, Liao Y H, *et al.* Kinetics and mechanisms of enhanced degradation of ibuprofen by piezo-catalytic activation of persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **392**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123818.

CONTENTS

A Comparative Study of Soil Environmental Standards for Agricultural Land Among Different Countries and Its Implication for China	LI Xu-zhi, JIANG Rong, WANG Guo-qing, <i>et al.</i>	(577)
Evaluation Parameters and System for Reclaimed Water Quality Stability	ZHANG Xin-yi, WEI Dong-bin, DU Yu-guo	(586)
Distribution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Deposition During Heating and Non-heating Period in Lanzhou	HUANG Wen, WANG Sheng-li	(597)
PM _{2.5} Source Apportionment Based on a Variety of New Receptor Models	WANG Zhen-yu, LI Yong-bin, GUO Ling, <i>et al.</i>	(608)
Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Pollution in PM _{2.5} During Summer in Central China	SU Ye-wang, LIU Wei-jie, MAO Yao, <i>et al.</i>	(619)
Pollution Characteristics of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During the Lantern Festival of 2021 in Zibo City	CHEN Qiao, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i>	(629)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Perfluorinated Compounds in PM _{2.5} in Zhejiang Province	LI Bing-jie, CHEN Jin-yuan, LIU Zheng-zheng, <i>et al.</i>	(639)
Impact of Meteorological Conditions on PM _{2.5} in Jiangsu Province from 2001 to 2019	PAN Chen, KANG Zhi-ming	(649)
Comparison and Analysis of PM _{2.5} Forecast in Key Areas Based on the Neural Network Model and Numerical Model	GAO Yu-xiao, WANG Wei, HUANG Yong-hai, <i>et al.</i>	(663)
Temporal and Spatial Variations in Ozone and Its Causes over Hainan Province from 2015 to 2020	FU Chuan-bo, XU Wen-shuai, DAN Li, <i>et al.</i>	(675)
Ozone Formation and Key VOCs of a Continuous Summertime O ₃ Pollution Event in Ji'nan	SUN Xiao-yan, ZHAO Min, SHEN Heng-qing, <i>et al.</i>	(686)
Pollution Characteristic and Control Factor Analysis of Atmospheric Ozone During Summer Typical Periods in Linyi, Shandong	YANG Xue, AN Xin-yue, LIU Yu-qi, <i>et al.</i>	(696)
Improved Performance of PMF Source Apportionment for Volatile Organic Compounds Based on Classification of VOCs' Aging Degree in Air Mass	ZHU Yu-fan, CHEN Qiang, LIU Xiao, <i>et al.</i>	(707)
Spatial Distribution Characteristics of VOCs and Its Impact on Ozone Formation Potential in Rizhao City in Summer	YAO Wei-jie, WANG Da-wei, XIE Fu-ying, <i>et al.</i>	(714)
Long-term Trends and Sources of Atmospheric Halocarbons at Mount Taishan, Northern China	ZHAO Feng, CHEN Tian-shu, DONG Can, <i>et al.</i>	(723)
Emission Characteristics of VOCs and <i>n</i> -alkanes from Diesel Forklifts	ZHOU Wen-qin, LI Cheng, LIU Jun-wen, <i>et al.</i>	(735)
Driving Mechanism of the Spatiotemporal Evolution of Vegetation in the Yellow River Basin from 2000 to 2020	TIAN Zhi-hui, REN Zu-guang, WEI Hai-tao	(743)
Effects of Land Use on Riverine Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in a Karst River Basin, Southwestern China	XU Sen, LI Si-liang, ZHONG Jun	(752)
Effects of Biochar Addition on Soil Nitrogen Mineralization and Leaching Characteristics in Riparian Zone of Taihu Lake	XIONG Yu-ting, YUAN Xu-yin, ZHOU Hui-hua, <i>et al.</i>	(762)
Impacts of Riparian Buffer Zone Type on Reduction in Runoff Pollution in the North Canal River Under Different Rainfall Events	ZHU Li-ying, ZHAO Kai, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i>	(770)
Pollution Characterization and Comprehensive Water Quality Assessment of Rain-source River: A Case Study of the Longgang River in Shenzhen	BI Ye-liang, WANG Hua-cai, XIA Bing, <i>et al.</i>	(782)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Runoff Pollution in Langfang City	PAN Xin-rong, ZUO Jian-e, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(795)
Analysis on Diversity of Plankton Microbial Community in the Beijing-Tianjin-Hebei Section of the North Canal River	GUO Zhi-zhi, SU Zhen-hua, DI Yan-ming, <i>et al.</i>	(803)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Bacterial Community Structure from Landscape Water in Hebei Province: Taking Shijiazhuang as Example	CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>	(813)
Source and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Watershed of Lake Qinghai	YU Xiao-qin, MENG Xian-qiang, WU Hua-wu, <i>et al.</i>	(826)
Influences of Hydrological Scenarios on the Bioavailability, Fate, and Balance of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Poyang	GUO Yan-ni, YAO Xiao-long, CHEN Hui-min, <i>et al.</i>	(837)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Sediments from Poyang Lake	LUO Yan-qing, WAN Zhi-wei, YAN Cai-xia, <i>et al.</i>	(847)
Pollution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Tangxun Lake	LI Xing-yu, LI Peng, SU Ye-wang, SHI Ming-ming, <i>et al.</i>	(859)
Identifying Relationship Between Nutrient Contents in Road-Deposited Sediment and Urban Basic Elements Based on Kernel Density Estimation	WANG Zi-qiao, LI Xu-yong	(867)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of DBPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan Under the COVID-19 Pandemic	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, TU Xiang, <i>et al.</i>	(878)
Synergistic Control of Nitrogenous Disinfection By-products and Opportunistic Pathogens in Drinking Water by Iron-Modified Quartz Sand Filtration	QI Peng, HU Chun, XING Xue-ci, <i>et al.</i>	(887)
Degradation Characteristics and Mechanism of Ibuprofen by Ozone Catalyzed by Nitrogen-Doped Biochar	CHAI Cheng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(896)
Adsorption Properties and Host-guest Effects of Porous Cyclodextrin Polymers for Dye Molecules in Water	ZHAO Chuan-liang, WANG Zi-jie, YAN Yi, <i>et al.</i>	(907)
Characterization of Sludge Morphology and Bacterial Community Evolution in the Rapid Activation of Freeze-stored PV/A Granular Sludge	HUANG Zi-heng, ZHANG Li, CUI Shu-hui, <i>et al.</i>	(920)
Effect of Different Cationic Polyacrylamide Organic Dehydrating Agents on Sludge Dewatering Performance	FENG Qi-yun, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, <i>et al.</i>	(928)
Health Risk Assessment of Soil Heavy Metals in a Small Watershed of a Mining Area in Yunnan	LIU Yang, HE Zhao-hui, NIU Xue-kui, <i>et al.</i>	(936)
Spatial Characteristics and Potential Ecological Risk Factors of Heavy Metals in Cultivated Land in the Transition Zone of a Mountain Plain	ZHANG Ding, HUANG Rong, GAO Xue-song	(946)
Geo-accumulation Index Method to Optimize the Evaluation Method of Polymetallic Environment Quality: Taking Developed Agricultural Areas as an Example	JU Tie-nan, LEI Mei	(957)
Safety Production Threshold and Land Quality Classification of Vegetable Pb in High Geological Background Area of Southwest China	MU De-miao, SUN Yue-bing	(965)
Pollution Properties and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around a Typical Manganese Mining Area	HUANG Zhong-ting, YI Sheng-wei, CHEN Bei-bei, <i>et al.</i>	(975)
Characteristics of Plant Diversity and Heavy Metal Enrichment and Migration Under Different Ecological Restoration Modes in Abandoned Mining Areas	ZHOU Peng-fei, ZHANG Shi-wen, LUO Ming, <i>et al.</i>	(985)
Soil Properties, Heavy Metal Accumulation, and Ecological Risk in Vegetable Greenhouses of Different Planting Years	REN Qiang, SUN Rui-ling, ZHENG Kai-xuan, <i>et al.</i>	(995)
Effects of Greenhouse and Open-field Cultivation on Heavy Metal Uptake During Carrot Growth	CAO Chun, REN Dan, LÜ Zhen-ying, <i>et al.</i>	(1004)
Effects of Different Amendments on Cadmium Accumulation in Rice Safety in Cadmium-Contaminated Farmland Under Two Flooding Treatments	WANG Gang, YU Hai-ying, LI Ting-xuan, <i>et al.</i>	(1015)
Effect of Composite Leaching on Cadmium Removal Efficiency in Plow Layer Soil of Agricultural Land and Its Functional Regulation	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i>	(1023)
Polyamine-producing Bacteria Regulated the Community Structure of Rhizosphere Bacteria and Reduced the Absorption of Cd in Wheat	LI Xiao-zhe, QIN Shan-mei, CHEN Zhao-jin, <i>et al.</i>	(1031)
Responses of Soil <i>PhoC</i> and <i>PhoD</i> Gene Microbial Communities to the Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	(1040)
Changes in Soil Microbial Carbon-Degrading Enzymes and Their Relationships with Carbon Pool Components During the Restoration Process of <i>Robinia pseudoacacia</i>	LI Wen-jie, ZHANG Zhen-jiao, ZHAO Ya-ping, <i>et al.</i>	(1050)
Soil Enzyme Stoichiometric Characteristics of <i>Pinus massoniana</i> Plantations at Different Stand Ages in Mid-subtropical Areas	JIAO Peng-yu, GUO Wen, CHEN Ze-long, <i>et al.</i>	(1059)
Characteristics of Microbial Utilization for Crop Residue-Derived C in Paddy and Upland Soils	DENG Shao-hong, ZHENG Xiao-dong, MAO Wan-qiong, <i>et al.</i>	(1069)
Influence of Artificial Root Exudates and Actual Root Exudates on the Microbial Community in Pyrene-contaminated Soil	HAN Bo-yuan, ZHANG Wen, HU Fang-yu, <i>et al.</i>	(1077)
Pollution Characteristics and Driving Factors of Antibiotic Resistance Genes in Dexing Copper Mine	HAN Liu, LOU Qian, QIAO Min, <i>et al.</i>	(1089)
Spatial Prediction Method of Farmland Soil Organic Matter in Weiwei Dryland of Shaanxi Province	WEI Fang, LIU Jing, XIA Li-heng, <i>et al.</i>	(1097)
Emission Characteristics, Transformation Mechanism, and Reduction Potential of Ammonia Emissions from a Crop Rotation System in Yangtze River Delta	XU Chang, MIAO Wen-liang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1108)