· 807 ·

基于生物炭的高级氧化技术去除水中化学品类新污染物研究进展

朱广举 朱志良*

(同济大学环境科学与工程学院 上海 200092)

摘 要 化学品类新污染物种类繁多,对自然生态环境和人类健康存在严重风险,是新污染物治理的主要对象。由于常规水处理工艺对新污染物的去除能力有限,如何发展绿色、经济、高效和安全稳定的净水技术成为新污染物管控的重要课题。生物炭因其丰富的表面结构与性质,具有优异的吸附和催化能力。近年来,众多科研工作者开展了基于生物炭的高级氧化技术(AOPs)去除新污染物的效能和机制研究。本文聚焦主要的化学品类新污染物,分析了生物炭结构与去除新污染物功能间的关系,综述了近年来生物炭在光催化氧化、类芬顿氧化和过硫酸盐催化氧化中的应用,并探讨了水环境条件(如pH、阴离子和有机物等)对反应体系的影响,最后对未来相关研究中值得关注和深入探索的问题进行了总结与展望。

关键词 生物炭 高级氧化 化学品类新污染物 催化 吸附

Research Progress in Biochar-based Advanced Oxidation Processes to Remove Chemical Emerging Contaminants in Water

Zhu Guangju, Zhu Zhiliang*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092)

Abstract Diverse chemical emerging contaminants (CECs) are the main target pollutants in the governance of emerging contaminants (ECs), which pose serious risks to the natural ecological environment and human health. Due to the limited removal capacity of ECs in conventional water treatment processes, how to develop green, economic, efficient, safe and stable water purification technology has become a vital topic for the control of ECs. Biochar has excellent adsorption and catalytic capacity because of its rich surface structure and functional properties, and in recent years, many researchers have carried out researches on the efficiency and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) based on biochar to remove ECs. Focused on major CECs, this paper analyzed the relationship between the structure of biochar and its function to remove ECs, and summarized the application of biochar in photocatalytic oxidation, Fenton-like oxidation and persulfate catalytic oxidation in recent years. The influence of water environmental conditions such as pH, anions and organic matters on the related research were summarized and prospected.

Keywords Biochar, Advanced oxidation processes, Chemical emerging contaminants, Catalysis, Adsorption

新污染物(Emerging contaminants, ECs)的概 念最早于 2003 年由 Petrovic 等^[1]提出,之后迅速 发展成为国内外环境领域的研究热点。2022 年 5 月,国务院办公厅发布了关于新污染物治理行动 方案的通知,由此,新污染物治理正式成为我国国 家层面的行动计划^[2]。目前,国内外广泛关注的 新污染物主要包括国际公约管控的持久性有机污 染物(Persistent organic pollutants, POPs)、内分泌 干扰物(Endocrine disrupting chemicals, EDCs)、抗 生素等。

新污染物种类繁多,根据特性和来源可将 其分为化学品类、生物类、物理类,而化学品类 新污染物是最主要的部分,其中包括以全氟和 多氟烷基物质(Per-and polyfluoroalkyl

^{*} 联系人,**朱志良** 男,博士,教授。E-mail: zzl@ tongji.edu.cn 国家重点研发计划项目(2021YFC3200805)资助 2022-10-19 收稿,2023-01-05 接受

substances, PFASs)为主的持久性有机污染物、 内分泌干扰物、以抗生素为主的药物与个人护 理品(Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)等^[3]。新污染物的主要来源是人工合成 化学品的大量开发,这些物质在生产、使用、流 通和处理过程中均有排放风险,并表现出多种 生物毒性、持久性和生物累积性^[4]。新污染物 通常难以自然降解,在污水处理厂内也难以完 全去除,因而广泛分布于我国的水环境中,某些 物质在迁移和转化过程中还可能产生新的结构 和性质,对生态系统或人类健康构成更严重的 威胁^[5,6]。因此,有效管控有毒有害的化学品类 新污染物十分必要。

常规水处理工艺对新污染物的去除能力有限,郑兴灿等^[7]研究发现 PPCPs、EDCs 的去除主要发生在生物处理单元,但去除率不稳定且会随剩余污泥排出,而对 PFASs 几乎没有去除效果。 为强化去除能力,一些深度处理工艺如混凝沉淀、 吸附和膜分离被应用,但单独混凝沉淀对新污染 物的去除能力不足,需要联用其他水处理技术^[8];吸附仅仅是将新污染物转移到其他介质 中,需要关注饱和吸附剂的再生与处置^[9];膜分 离技术(如纳滤)也仅将新污染物转入浓缩相,且 开发成本高、膜易受污染^[10]。因此,发展绿色、经 济、高效和安全稳定的净水技术成为化学品类新 污染物管控的重要课题。

高级氧化技术(Advanced oxidation processes, AOPs)是一种很有前途的新污染物去除技术,通 过氧化剂在能量或催化剂作用下产生的活性氧 物种(ROS),可将新污染物降解为小分子中间 体或矿化为 CO,、H,O 和无机盐,在真正意义上 实现新污染物从水中的去除[11]。在降低能耗的 前提下,为提高新污染物的去除能力,常使用催 化剂对高级氧化过程进行活化,其中金属基催 化剂研究广泛,但存在金属离子浸出、稳定性差 等问题^[12];非金属基炭质材料如碳纳米管、石墨 烯等可以克服这些缺点,但也存在制备成本较 高且具有细胞毒性和不利免疫学效应等问 题^[13]。为开发绿色、经济和安全稳定的催化剂, 以各种生物质为原料制备的生物炭(BC)备受 关注。在成本方面,生物炭的生产成本比商业 活性炭每吨低约1000美元[14],价格更是远低于 每克高达 0.6~400 美元的碳纳米管(CNT)、还 原氧化石墨烯(rGO)等碳纳米材料^[15]。在性能

方面,生物炭因其独特的表面结构和性质,具有 吸附和催化降解有机污染物的双重功能,通过 一定的物理化学改性,生物炭的催化性能可媲 美甚至优于金属基催化剂和碳纳米材料,Liu 等^[16]通过硼(B)掺杂和碱改性制备了B掺杂石 墨多孔生物炭,与商用Fe₃O₄、Co₃O₄、CNT、rGO 等材料相比,表现出更优异的过二硫酸盐催化 能力。由于显著的成本优势和增强AOPs去除 新污染物的能力,近年来,大量生物炭基催化剂 被研究应用于AOPs^[17,18]。

本文聚焦主要的化学品类新污染物,分析了 生物炭的结构与其去除新污染物功能间的关系, 综述了近年来生物炭在光催化氧化、类芬顿氧化、 过硫酸盐催化氧化等 AOPs 技术中的应用,并探 讨了水环境条件对反应体系效能的影响;最后,对 未来相关研究中值得关注和深入探索的问题进行 了总结与展望。

1 常见化学品类新污染物与危害性

1.1 全氟和多氟烷基物质

PFASs 是人工合成的一类至少含有一个全氟 化碳原子的烷基化合物,其碳骨架上的氢原子完 全或部分被氟原子取代。C—F键十分牢固和稳 定,导致 PFASs 具有强大的化学和热稳定性^[19]。 PFASs 种类繁多,研究最为广泛的是全氟辛酸 (PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS),随着它们逐渐 被限制使用和淘汰,许多短链 PFASs 和新型替代 品正在投入使用,比如全氟己酸(PFHxA)、全氟 丁烷磺酸(PFBS)、全氟戊酸(PFPeA)、氯化氟醚 磺酸(6:2 Cl-PFESA)、六氟环氧丙烷二聚酸 (HFPO-DA)等^[20,21]。

常规生物处理和臭氧氧化等工艺对 PFASs 的去除效果不佳,当有 PFASs 前体物存在时, PFASs 的浓度甚至会有所提升^[7]。这种高稳定、 难降解的特性导致其广泛分布于水、土壤、空气等 环境基质和生物体内^[22]。流行病学研究表明, PFASs 与人类的多种不良症状或疾病存在关联, 比如免疫功能和甲状腺功能障碍、肝脏和肾脏疾 病、胰岛素失调、生殖和发育异常以及癌症等^[23]。 部分 PFASs 对动物也具有免疫毒性、内分泌干扰 效应、生殖发育毒性等^[24]。

1.2 内分泌干扰物

EDCs 是一类干扰生物体内源激素作用的外源性化合物,它们可以通过模仿或拮抗激素、干扰

• 809 •

激素分泌或分解、影响受体表达等机制给生物体 带来不利影响^[25]。EDCs在人类生活生产中广泛 存在,比如类固醇激素、双酚类、烷基酚类、多溴联 苯醚类、农药类等,广泛用于药物、塑料制品、洗涤 剂、阻燃剂、农业生产等^[26-28],食品和化妆品中常 用的防腐剂和抗氧化剂也具有内分泌干扰 活性^[29]。

EDCs 对人类、动物和植物均存在不同程度的 危害。EDCs 可能扰乱人类的内分泌通路,引发肥 胖、糖尿病、高血压、甲状腺肥大等,导致生殖、神 经和免疫系统发育障碍,甚至引发癌症、表观遗传 和跨代效应^[25]。EDCs 可以影响猪的生殖系统和 胚胎发育,干扰子宫和卵巢内神经和血管系统的 形成,并在血液和组织中积累,对繁殖造成不利影 响^[30]。类固醇雌激素可以被植物吸收积累,抑制 种子发芽和植物生长、引起细胞氧化损伤等,可能 通过食物链(网)传递给动物和人类,具有潜在的 生态和健康风险^[31]。

1.3 抗生素

抗生素是一类天然的、合成的或半合成的化 合物,广泛用于人类和动物疾病的预防与治疗、促 进动物生长发育等,常见种类包括四环素类(如 四环素)、磺胺类(如磺胺甲噁唑)、大环内酯类 (如红霉素)、喹诺酮类(如环丙沙星)、β-内酰胺 类(如阿莫西林)等^[32]。由于不能被人类和动物 体完全代谢、生产和使用量巨大、水处理工艺去除 效能有限,抗生素广泛存在于废水、地表水、地下 水和饮用水中,可以影响藻类的生长、光合作用和 抗氧化系统,诱发鱼类的多种生理变化且具有生 殖发育毒性^[33]。除了直接对生物产生毒性效应, 抗生素更大的危害在于诱导抗生素抗性基因 (ARGs) 和 抗 生 素 抗 性 细 菌 (ARBs) 的 产 生。 ARGs 可通过整合酶基因的介导进行水平转移, 使更多的环境微生物成为 ARBs, 严重威胁生态系 统平衡和生物安全^[34]。ARBs 还会扰乱人体肠道 菌群的平衡,引发代谢异常、免疫功能障碍等问 题,使人体更易感染致病菌,增加临床治疗的 难度[35]。

2 生物炭的结构与功能

生物炭是由木质纤维素类生物质(如木屑、 秸秆等)或非木质纤维素类生物质(如污泥、藻 类等)经水热碳化、热解、气化等方式生成的富 碳多孔固体,具有一定的比表面积、孔结构、含

氧官能团(OFGs)、芳香化结构、持久性自由基 (PFRs)和表面缺陷等,它们赋予了生物炭一定 的吸附和催化功能。其中,比表面积和孔结构 使生物炭与污染物或氧化剂的接触更加充分, 有利于吸附或催化反应的进行; OFGs 包括羧 基、羟基、羰基、内酯等基团,它们决定了生物炭 的表面电荷和氧化还原性质,从而影响其吸附 催化性能;芳香化结构和表面缺陷可调节碳基 体的电子密度分布,影响材料的稳定性和活性; PFRs 则可直接氧化或催化氧化降解污染物。可 通过条件优化(如原料、温度、时间等)或物理化 学改性等来改善生物炭固有的结构和性质,或 引入官能团、杂原子和金属等来提升生物炭材 料的吸附和催化性能[17,36]。厘清生物炭结构与 功能间的对应关系,有助于生物炭材料的针对 性开发,以更好地去除 PFASs、EDCs、抗生素等 化学品类新污染物。

生物炭的吸附作用主要基于孔隙填充、π-π 相互作用、氢键作用、静电作用、疏水相互作用等, 这些作用与生物炭的比表面积、孔结构、含氧官能 团、芳环结构等密切相关,亦取决于污染物的结构 与性质、溶液条件等^[37]。双酚 A 是一种小分子 EDC,酸度解离常数 pK_a=9.62,在 pH=2~7 时主 要呈中性,Shi 等^[38]制备了疏水性多孔秸秆生物 炭,发现其对双酚 A 的吸附机制主要为孔隙填充 和疏水相互作用。疏水性强的 PFOS 分子量较 大,很难进入生物炭的孔结构,在水溶液中主要以 阴离子形式存在,Hassan 等^[39]制备的金属改性生 物炭因芳香结构和石墨结构而具有较强的疏水 性,主要通过疏水相互作用和静电作用吸附 PFOS。生物炭表面的含氧官能团既可以充当 π 电子受体与四环素的芳环结构形成 π-π 相互作 用^[40],也可通过氢键作用吸附新污染物。 Paunovic 等^[41] 发现野生李子仁生物炭表面 的-OH 既可作为氢供体与萘普生分子上去质子 化的氧形成氢键,又可作为氢受体与萘普生的芳 环相互作用形成氢键。

生物炭的催化作用与 OFGs、PFRs、表面缺陷、 sp^2 杂化碳原子、金属、杂原子等活性位点密切相关^[42],同时也离不开吸附作用的支持。 Wang等^[43]研究发现,熊猫粪便生物炭表面缺陷引起的离域 π 电子和 sp^2 杂化碳原子有利于吸附过一硫酸盐(PMS)形成亚稳态表面络合物,而微孔结构和富电子的 C=O 可促进 PMS 的吸附并加 速其分解,最终通过电子转移和¹O₂氧化方式降 解磺胺二甲嘧啶。PFRs 可将电子转移给氧化剂 产生 ROS,Huang 等^[44]证实生物炭表面存在以苯 氧基和半醌自由基为主的 PFRs,在激活 H₂O₂ 产 生·OH 降解四环素的过程中发挥重要作用。金属 和杂原子往往具有促进催化的作用,Xu 等^[45]制 备了铁氮共掺杂锯末生物炭,其中的石墨 N、吡啶 N、Fe-N_x、Fe₂O₃和 Fe⁰作为活性位点,有效激活 PMS 产生了多种 ROS(如·SO₄、·OH 和¹O₂),实现 了对双酚 A 等多种有机物的快速降解与深度 矿化。

3 基于生物炭的高级氧化技术去除 水中化学品类新污染物

基于生物炭优异的吸附和催化性能,科研工 作者将其应用于 AOPs 以探究对 PFASs、EDCs、抗 生素等化学品类新污染物的去除效能与机制,在 AOPs 的不同应用中,研究主要集中于光催化氧 化、类芬顿氧化和过硫酸盐催化氧化。表 1 总结 了基于生物炭的 AOPs 对部分化学品类新污染物 的去除效率与机理,可以看出各种生物炭材料在 AOPs 中具有的催化能力。

	Tab. 1	The removal eff	iciency and m	nechanism of	AOPs based	on biocha	r for some	CECs
--	--------	-----------------	---------------	--------------	-------------------	-----------	------------	------

AOPs	生物炭材料	化学品类新污染物	反应条件	去除效 率/%	去除机理	文献
光催化 氧化	Bi/Bi ₂ O ₃ -BC	雌酮-10.4µmol/L	UV-Vis, $[catalyst] = 1g/L$, t = 60min	94.90	·ОН	[46]
	$CoFe_2O_4/Ag_3PO_4$ -BC	双酚 A-20mg/L	visible light (VL), $t = 60$ min	91.12	h^+ $\cdot O_2^-$	[47]
	H_2 -Ti O_2 -BC	恩诺沙星-3.6mg/L	UV, $[catalyst] = 0.1 g/L, t = 180 min$	95.60	$\cdot 0_2^- \cdot 0H$	[48]
	MoS ₂ -BC	环丙沙星-10mg/L	VL, [catalyst] = 0. $2g/L$, $t = 90min$	92.01	h^+ , $\cdot OH$, $\cdot O_2^-$	[49]
类芬顿 氧化	Schwertmannite-BC	磺胺甲噁唑-10mg/L	pH = 3. 0, [catalyst] = 1g/L, [H ₂ O ₂] = 2mmol/L, t = 60min	100	Surface •OH	[50]
	CuFeO ₂ -BC	四环素-20mg/L	pH = 6. 27, [catalyst] = 598. 63mg/L, [H ₂ O ₂] = 57. 63mmol/L, <i>t</i> = 300min	89.12	•ОН	[51]
	LaFeO ₃ -BC	氧氟沙星-30mg/L	pH = 6.0, [catalyst] = 0.25g/L, [H_2O_2] = 45mmol/L, t = 75min	95.60	$\cdot OH_{h^{+}} \cdot O_{2}^{-}$	[52]
	ZnCl_2 modifed BC	双酚 A 等-20mg/L	pH = 3.0, potential = $-0.7V$, $t = 30min$	100	·ОН	[53]
过硫酸 盐催化 氧化	Fe/N-BC	双酚 A-10mg/L	pH = 6.76, [catalyst] = 0.1g/L, [PMS] = 0.5mmol/L, t = 60min	~97	$\cdot \mathrm{OH}_{s} \cdot \mathrm{SO}_{4}^{-1} \mathrm{O}_{2}$	[45]
	Fe-porphyrin-BC	PFOA-50mg/L	pH = 2. 89, [catalyst] = 1g/L, [PMS] = 24. 15mmol/L, t = 30min	75.90	$\cdot \operatorname{SO}_4^- \cdot \operatorname{OH}$	[54]
	Co ₃ O ₄ /SnO ₂ -BC	磺胺异噁唑-50mg/L	pH = 9. 0, [catalyst] = 0. 1g/L, [PMS] = 1 mmol/L, t = 5 min	~ 98	¹ O ₂	[55]
	Sludge BC	磺胺噻唑-20mg/L	pH = 2 ~ 10, [catalyst] = 0.5g/L, [PMS] = 10mmol/L, t = 90min	100	电子转移	[56]

3.1 光催化氧化

光催化氧化通常指在反应体系中引入紫外线 或可见光,使光催化剂表面产生光生电子和空穴 (h⁺),与催化剂吸附的分子发生氧化还原反应, 直接氧化或通过产生的 ROS 氧化降解新污染物。 光催化剂的活性主要取决于电子-空穴对的产生 与分离,生物炭的引入可有效转移电子而加速电 荷分离,还具有促进分散、减小带隙、提高光响应 能力、增强吸附等作用,可有效提升光催化剂的催 化活性与效率^[57]。

生物炭基光催化剂对 EDCs 和抗生素具有优 异的去除能力。Zhu 等^[46]制备了铋浸渍生物炭 光催化剂(BiPB),铋的存在丰富了生物炭的孔结 构和 PFRs 浓度,而生物炭有利于雌酮在 BiPB 上 的吸附、提高了载流子的分离效率,这种协同作用 有效促进了·OH 的生成。在 UV-Vis 光照射下, BiPB 可于 60min 内降 解 94.9% 的 雌 酮 (10.4 μ mol/L)。Zhai 等^[47]使用 CoFe₂O₄、生物 炭与 Ag₃PO₄ 构建了 Z 型异质结光催化剂,生物 炭作为电子穿梭体,可将光生电子从 Ag₃PO₄ 的 导带快速转移至 CoFe₂O₄ 的价带上,从而促进更 多电子-空穴对的产生与分离。该催化剂可于 60min 内降解 91.12%的双酚 A(20mg/L),矿化 率高达 80.23%,反应体系的主要活性物种是 h⁺ 和·O₂⁻。

作为最常见的半导体光催化剂,TiO₂ 对紫外 线和可见光的响应能力存在电子和空穴产率低的 问题,Shi 等^[48]将其与生物炭复合并进行加氢处 理,通过减小禁带宽度增强了光催化剂对可见光的吸收能力,提高了电子-空穴对的分离效率,可于 180min 内降解 95.6%的恩诺沙星(3.6mg/L)。 Huang 等^[49]用柚子皮生物炭负载 MoS₂ 纳米颗粒,避免了 MoS₂ 粒子的团聚和电子-空穴对的复合,有效提升了活性位点和活性物种的数量,可于 90min 内去除 92.01% 的环丙沙星(10mg/L), $\cdot 0_{2}^{-}$ 、h⁺和 \cdot OH 均参与了降解过程。

针对 PFASs 的去除,生物炭主要发挥吸附作 用,尚未检索到近年来生物炭基光催化剂在 PFASs 降解中的应用。然而,也有研究证实光生 空穴可直接提取电子而引发 PFASs 的降解,一些 基于 TiO₂、In₂O₃等的光催化剂被开发应用^[58],但 要求材料具有良好的吸附性能和高电子-空穴对 分离效率,引入廉价环保的生物炭或许是个不错 的选择。

3.2 类芬顿氧化

传统芬顿氧化法利用 Fe²⁺和 H₂O₂ 反应生成 强氧化性·OH,从而实现对污染物的氧化降解,具 有降解效率高、操作简便等优点。但该法 H₂O₂ 利用率低、需要在酸性条件下运行且易产生含铁 污泥,而非均相芬顿、光芬顿、电芬顿等类芬顿氧 化法可克服这些缺点^[59]。生物炭在这些类芬顿 氧化法中广泛应用,具有促进金属颗粒分散、减小 晶体尺寸、减少金属离子浸出、增强吸附、促进金 属的氧化还原循环等作用^[60]。

基于生物炭的非均相芬顿催化剂,通常是含 铁矿物或含铁氧化物与生物炭的复合材料。 Yang等^[50]将羟基硫酸铁矿物与秸秆生物炭复 合,生物炭不仅促进了矿物活性位点的暴露,还增 强了 = $Fe^{3+}/=Fe^{2+}$ 的氧化还原循环和对磺胺甲噁 唑(SMX)的吸附,材料可于 60min 内完全去除 10mg/L的 SMX,其中表面·OH 发挥了显著作用。 为提升催化剂的催化活性和稳定性,往往制备二 元或多元金属催化剂,Xin等^[51]制备的 CuFeO₂-BC 表面存在 = $Fe^{3+}/=Fe^{2+}$ 和 = $Cu^{2+}/=Cu^{+}$ 双氧 化还原循环,二者可协同催化 H₂O₂ 产生大量· OH,在相应体系优化条件下,四环素(20mg/L)和 TOC 的去除率分别为 89.123%和 58.5%,而铁离 子和铜离子的浸出浓度仅为 0.02 和 0.0246 mg/L,表明材料具有很好的催化活性和稳定性。

基于生物炭的光芬顿法一般将光催化与非均 相芬顿相结合,就光催化而言,H₂O₂的加入可提 高光生电子的利用效率;就非均相芬顿而言,光生 电子可促进金属的氧化还原循环。Chen 等^[52]发 现生物炭促进了 LaFeO₃的分散、增强了材料的可 见光响应能力和吸附能力,有效促进了电子-空穴 对的产生和分离以及 H₂O₂的活化,产生了大量 ·OH、h⁺和·O₂参与氧氟沙星(OFX)的降解,可于 75min 内去除 95.6%的 OFX(30 mg/L)。基于生 物炭的电芬顿法通常将生物炭用作阴极材料,Luo 等^[53]以花生壳为原料制备了氮掺杂多孔生物炭, 材料具有高比表面积和优良的电导率,可高效促 进 H₂O₂的原位生成与 Fe²⁺的再生,可于 30min 内 完全去除 20mg/L 的双酚 A、邻苯二甲酸二甲酯、 SMX 等有机污染物,矿化率在 90min 内高达 83%~100%。

由上述研究可以看出,基于生物炭的类芬顿 氧化法对 EDCs 和抗生素均具有较好的去除能 力。但由于 C—F 键极其稳定且部分 PFASs 碳链 上没有氢原子可以被提取,即使具有强氧化能力 的·OH 也难以将其破坏,然而·OH 可以与其他自 由基(如 HOO·、·O₂)协同降解 PFASs。虽然类芬 顿氧化法对 PFASs 的去除研究目前还较少,但通 过调整催化 H₂O₂ 的条件或与其他技术(如臭氧 氧化、微波技术等)联用,也有可能实现 PFASs 的 有效降解^[61]。

3.3 过硫酸盐催化氧化

基于·SO₄的高级氧化技术(SR-AOPs)因绿 色、高效、经济和安全稳定的优势被广泛关注,与 ·OH相比,·SO₄具有氧化还原电位高、半衰期长、 选择性高、pH适用范围广等优点,可更有效地去 除新污染物^[62]。与能量活化法和金属基催化剂 相比,生物炭基催化剂因制备简便、成本低、节能 环保等优点被广泛用于活化过硫酸盐,活性位点 包括 OFGs、PFRs、sp²杂化碳、表面缺陷、杂原子 和金属等,去除污染物的机制包括自由基路径和 非自由基路径^[42]。

自由基路径是指生物炭材料通过活化过硫酸盐生成·SO₄、·OH、·O₂等强氧化性 ROS 降解污染物,因生物炭材料、过硫酸盐种类和反应条件的差异,主导污染物降解的自由基种类会有所不同。 Xu 等^[45]制备的铁氮共掺杂木炭具有较高的比表面积和丰富的表面缺陷,通过铁和氮的协同作用可有效激活 PMS 生成多种 ROS,pH = 3.08 时可于 60min 内完全去除 10mg/L 的双酚 A,此时 ·SO₄为主导自由基,而当 pH 升至 6.76 时,·SO₄ 逐渐转化为·OH,导致·OH 占主导地位,对双酚 A 的降解率和降解速率均有所降低。He 等^[54]在仿 生材料的启发下,将铁卟啉负载到生物碳上以构 建高效催化剂,生物炭表面的 PFRs 和铁卟啉协 同催化过二硫酸盐(PDS)产生了大量·SO₄和·OH (前者为主)。在抗坏血酸的辅助下,可于 30min 内降解 75.9%的 PFOA(50mg/L),降解率随着时 间的延长可达到 90.88%。

常见的非自由基路径包括10,氧化和电子转 移机制。与自由基产生机制相似,102 也是通过 多种活性位点活化过硫酸盐生成,还可通过自由 基转化和 PMS 的自分解反应生成^[42]。Liu 等^[55] 利用稻草秸秆(RS)制备了 Co₃O₄-SnO₂/RSBC 用 于活化 PMS 降解磺胺异噁唑(SIZ),材料可于 5min 内几乎完全降解 50mg/L 的 SIZ,反应体系中 检测出的 ROS 主要为 $^{1}O_{2}$,其源于生物炭的 C=O、 Co掺杂引起的活性氧、Co(Ⅱ)和 Sn(Ⅱ)等活性 位点与 PMS 的相互作用。电子转移机制是指生 物炭吸附 PS 形成亚稳态表面络合物,通过夺取 污染物分子中的电子而实现降解的机制,生物炭 的电子转移能力和对污染物的吸附性能决定着该 路径的反应速率^[63,64]。Chen 等^[56]制备的污泥生 物炭比表面积大、石墨化程度高、导电性良好,通 过电子转移机制降解磺胺噻唑(STZ),在 pH =2~10、[PDS]=10mmol/L、催化剂浓度 0.5g/L 的 条件下,可于 90min 内完全降解 20mg/L 的 STZ, 对典型阴离子(Cl⁻、NO₃、H,PO₄)和腐殖酸(HA) 均具有良好的抵抗能力。

对于生物炭催化体系,自由基和非自由基两 种路径往往共存于反应体系中。Fan 等^[65]制备 了污泥生物炭用于活化 PMS,可于 60min 内去除 94.5%的双酚 A(0.1mmol/L),其中起主要作用 的是由石墨 N 和吡啶 N 诱导 PMS 形成的表面络 合物,而-OH和C=O激活 PMS产生的自由基起 次要作用。但反应体系中同时检测出自由基 和'O,,并不意味着两种降解路径一定同时起作 用,Sun 等^[66] 制备了 MoS,-BC 用于活化 PMS 降 解 PFOA,体系中同时检测出·SO₄、·OH 和¹O₂,但 氧化能力较弱的10,并未参与 PFOA 的降解。虽 然自由基路径氧化能力较强,但非自由基路径的 选择性高,对复杂的环境条件具有良好的抵抗能 力。为提升催化剂的实际应用能力,科研人员通 常会通过结构调控来调整降解路径,Ye 等^[67]研 究证实了石墨化和氮掺杂具有增加非自由基路径 贡献的能力。

由以上研究可以看出,基于生物炭的过硫酸 盐催化氧化法对 PFASs、EDCs 和抗生素均具有良 好的去除能力,但相应的目标污染物选择大多比 较单一,尤其是许多研究仅关注长链 PFASs 而忽 略短链 PFASs 的去除。此外,缺乏对中间产物的 深入分析鉴定与毒性评估研究,如何调控新污染 物降解的自由基路径和非自由基路径也有待进一 步探索。

4 水环境条件对反应体系的影响

4.1 水相 pH 的影响

水相 pH 可以改变生物炭的表面电荷,使污染物或氧化剂呈现不同的分子或离子形态,从而影响生物炭与污染物或氧化剂间的吸附作用。 Chen 等^[52]制备的生物炭在 pH = 6 时具有最佳光 催化活性,当 pH 降低时,生物炭与质子化的 OFX 发生静电排斥,阻碍 OFX 被生物炭吸附和降解。 Ouyang 等^[68]研究发现当 pH = 3 时,生物炭表面 带正电荷,与阴离子形态的 PMS 存在静电引力, 有利于 PMS 与生物炭的接触与活化。

对于依赖 ROS 氧化污染物的体系, pH 可以 影响 ROS 的生成与转化。部分非均相芬顿催化 剂主要通过向溶液中释放金属离子(如 Fe²⁺)来 催化 H₂O₂,酸性条件有利于该过程的进行^[69],但 在低 pH 条件下, H⁺可充当·OH 的清除剂^[70]。而 在较高 pH 时,·OH 的氧化还原能力会降低, H₂O₂ 更容易分解为 O₂ 和 H₂O^[71]。过酸或过碱的条件 也可能影响 Fe(II)/Fe(II)的氧化还原循环, 从 而抑制·OH 的生成^[50,72]。对于过硫酸盐体系,酸 性条件有利于过硫酸盐活化生成·SO₄,随着 pH 的增大,·SO₄可以转化为·OH^[73]。碱性条件有助 于¹O₂ 的生成, 因为当 pH>pK_{a2}(9.4)时, PMS 主 要以 SO₅⁻的形式存在, 可进一步与 PMS 反应 生成¹O₂^[74]。

4.2 阴离子和有机物的影响

水环境常见的共存阴离子包括 Cl⁻、NO₃、 SO₄²⁻、HCO₃、H₂PO₄等,它们主要通过自由基清除 效应会抑制污染物的降解^[60,75]。在光催化体系 中,Cl⁻还可能导致光催化剂缩合、团聚,削弱其光 催化活性^[76];高浓度的 NO₃可在光照下生成·OH 促进光降解^[77]。亦有相关研究表明,Cl⁻可通过 产生多种活性氯物质、改变污染物的降解路径促 进降解;高浓度的 SO₄²⁻则可通过降低·SO₄的氧化 还原电位、与 PMS 竞争吸附位点抑制降解^[75,78]。 HCO₃可能导致溶液 pH 升高,削弱催化剂与氧化 剂或污染物的静电引力^[55],也可使溶液增强碱 性,促进 PMS 的分解和¹O₂ 的生成^[67]。H₂PO₄ 可 通过占据催化剂表面的活性位点,对污染物的降 解表现出明显的抑制作用^[75]。

有机物(如腐殖酸)主要通过与目标污染物 竞争活性自由基或活性位点抑制降解^[79,80],还可 通过竞争性吸收光、猝灭污染物的激发态等方式 抑制光降解^[46,76]。但也有研究发现,有机物可能 发挥促进作用,可充当光敏化剂产生额外的 ROS 以降解目标污染物^[77]。

5 总结与展望

化学品类新污染物种类繁多,且仍以较快的 速度增长,具有已知或潜在的生态和健康风险,是 新污染物治理的主要关注对象。目前,国内外广 泛关注的化学品类新污染物包括 PFASs、EDCs 和 抗生素等。基于生物炭优异的吸附和催化性能, 科研工作者将其应用于光催化氧化、类芬顿氧化 和过硫酸盐催化氧化等 AOPs,在去除上述新污染 物方面取得了一定的成效,对生物炭基催化剂去 除新污染物的机理、实际应用能力等进行了初步 的研究。

但是,针对国家最新发布的新污染物治理行 动计划的要求,在去除化学品类新污染物方面,基 于生物炭的高级氧化技术还有许多值得关注和深 入探索的问题:(1)生物炭材料一般为粉末状,在 循环使用过程中,可能存在危害环境、表面结构与 性质被破坏等问题,如何提高材料的安全性和稳 定性、增强回收和再生能力是应努力的方向:(2) 大多数研究主要关注模拟水样中某一种热点污染 物的去除,而针对实际水环境中多种污染物同时 去除的研究相对匮乏,应探索生物炭材料对多种 目标污染物协同高效去除的可能性,并提升材料 对实际水环境条件的抗干扰能力:(3)针对新污 染物去除性能的研究不够深入,中间产物的分析 鉴定和毒性评估研究匮乏,许多研究仅通过实验 和表征结果推测可能的去除机理,而缺乏对应的 构效关系分析和理论计算:(4)相比于 EDCs 和抗 生素,生物炭对 PFASs 的去除研究集中于吸附而 缺乏催化降解研究,仅在 SR-AOPs 中有所应用, 应加强探索生物炭在光催化氧化、类芬顿氧化、电 化学氧化及联用氧化技术中的应用潜能;(5)在 光催化氧化领域,许多研究是在紫外线作用下进行,应增强生物炭材料在可见光区的响应能力以达到更好的节能效果;(6)在类芬顿氧化领域,应继续围绕拓宽 pH 适用范围、提高 H₂O₂ 利用率和氧化还原循环效率等问题展开深入研究;(7)在过硫酸盐催化氧化领域,应通过研究明确不同ROS 和电子转移机制对新污染物降解的具体贡献,并探索如何调控自由基路径和非自由基路径。

参考文献

- [1] Petrovic M, Gonzalez S, Barcelo D. Trends Anal. Chem., 2003, 22(10): 685~696.
- [2] 中华人民共和国国务院公报, 2022, (16): 34~39.
- [3] 邹秀萍,李振玮,张丛林,等.环境生态学,2022,4:111 ~115.
- [4] 李秋爽,於方,曹国志,等.环境保护,2021,49:11 ~17.
- [5] Rogowska J, Cieszynska-Semenowicz M, Ratajczyk W, et al. Ambio, 2020, 49(2): 487~503.
- [6] Su C, Cui Y, Liu D, et al. Sci. Total Environ., 2020, 720: 137652.
- [7] 郑兴灿,张昱, 贲伟伟,等. 给水排水, 2022, 58: 26 ~34.
- [8] 刘佳.高铁酸钾与污泥吸附剂强化混凝去除二级出水中 污染物的研究.哈尔滨工业大学硕士学位论文,2018.
- [9] Rout P R, Zhang T C, Bhunia P, et al. Sci. Total Environ., 2021, 753: 141990.
- [10] 赵长伟,唐文晶,贾文娟,等. 膜科学与技术, 2021, 41: 144~151.
- [11] Bermúdez L A, Pascual J M, Martínez M D, et al. Water, 2021, 13(15): 2094.
- [12] Hussain S, Aneggi E, Goi D. Environ. Chem. Lett., 2021, 19(3): 2405~2424.
- [13] Yuan X, Zhang X X, Sun L, et al. Particl. Fibre Toxicol., 2019, 16: 18.
- [14] Zhang R, Li Y, Wang Z, et al. Water Res., 2020, 177; 115809.
- [15] Yi H, Huang D, Qin L, et al. Appl. Catal. B, 2018, 239: 408~424.
- [16] Liu B H, Guo W Q, Wang H Z, et al. Chem. Eng. J., 2020, 396: 125119.
- [17] Wang J, Wang S. J. Clean. Prod., 2019, 227: 1002 ~1022.
- [18] Faheem, Du J, Kim S H, et al. Environ. Sci. Pollut. Res., 2020, 27(30): 37286~37312.
- [19] Buck R C, Franklin J, Berger U, et al. Integrat. Environ. Assess. Manage., 2011, 7(4): 513~541.
- [20] Zhang Y, Zhou Y, Zhang A, et al. Ecotoxicol. Environ. Safety, 2021, 218: 112289.
- [21] Pan Y, Zhang H, Cui Q, et al. Environ. Sci. Technol., 2018, 52(14): 7621~7629.
- [22] Nakayama S F, Yoshikane M, Onoda Y, et al. Trends Anal. Chem., 2019, 121: 115410.
- [23] Fenton S E, Ducatman A, Boobis A, et al. Environ.

Toxicol. Chem., 2021, 40(3): 606~630.

- [24] Rand A A, Mabury S A. Toxicology, 2017, 375: 28~36.
- [25] Kumar M, Sarma D K, Shubham S, et al. Front. Public Health, 2020, 8: 553850.
- [26] Ojoghoro J O, Scrimshaw M D, Sumpter J P. Sci. Total Environ., 2021, 792: 148306.
- [27] 李金荣, 郭瑞昕, 刘艳华, 等. 环境化学, 2020, 39: 2637 ~2653.
- [28] 逯南南,孙韶华,王明泉,等. 生态毒理学报, 2022, 17: 245~253.
- [29] Pop A, Drugan T, Gutleb A C, et al. J. Appl. Toxicol., 2018, 38(7): 944~957.
- [30] Yang C, Song G, Lim W. Environ. Pollut., 2020, 263: 114505.
- [31] 陈兴财,张丰松,李艳霞,等. 生态学报, 2021, 41: 2525 ~2535.
- [32] Kovalakova P, Cizmas L, Mcdonald T J, et al. Chemosphere, 2020, 251: 126351.
- [33] Yang Q, Gao Y, Ke J, et al. Bioengineered, 2021, 12(1): 7376~7416.
- [34] 赵婉婷,黄智峰,郭雪萍,等.环境化学,2020,39:3271~3278.
- [35] Patangia D V, Anthony Ryan C, Dempsey E, et al. MicrobiologyOpen, 2022, 11(1): e1260.
- [36] Zhao Y L, Yuan X Z, Li X D, et al. J. Hazard. Mater., 2021, 409: 124893.
- [37] 王宇航, 俞伟, 赵思钰, 等. 环境工程, 2021, 39:91 ~99.
- [38] Shi W, Wang H, Yan J L, et al. Sep. Purif. Technol., 2022, 289: 120796.
- [39] Hassan M, Liu Y J, Naidu R, et al. Environ. Technol. Innov., 2020, 19: 100816.
- [40] 蔡思颖,张伟军,陈康,等.安全与环境工程,2022,29: 178~186.
- [41] Paunovic O, Pap S, Maletic S, et al. J. Colloid Interf. Sci., 2019, 547: 350~360.
- [42] 吴飞,任伟,程成,等.化学进展,2022,34:992~1010.
- [43] Wang M J, Xu H, Li Q S, et al. J. Environ. Chem. Eng., 2021, 9(6): 106485.
- [44] Huang J Q, Li Z L, Zhang J B, et al. Chem. Eng. J., 2020, 397: 125528.
- [45] Xu L, Fu B R, Sun Y, et al. Chem. Eng. J., 2020, 400: 125870.
- [46] Zhu N, Li C, Bu L, et al. J. Hazard. Mater., 2020, 384: 121258.
- [47] Zhai Y, Dai Y, Guo J, et al. J. Colloid Interf. Sci., 2020, 560: 111~121.
- [48] Shi J, Huang W Y, Zhu H X, et al. ACS Omega, 2022, 7 (14): 12158~12170.
- [49] Huang W, Li Y F, Fu Q M, et al. Mater. Res. Bull., 2022, 147: 111650.
- [50] Yang Z S, Zhu P, Yan C M, et al. Chemosphere, 2021, 266: 129175.
- [51] Xin S S, Liu G C, Ma X H, et al. Appl. Catal. B, 2021, 280: 119386.
- $\left[\ 52 \ \right]$ Chen X, Zhang M, Qin H W, et al. Sep. Purif. Technol. ,

2022, 280: 119751.

- [53] Luo Z, Liu M, Tang D, et al. Appl. Catal. B, 2022, 315: 121523.
- [54] He W, Zhu Y, Zeng G, et al. Chem. Eng. J., 2020, 392: 123640.
- [55] Liu L, Li Y N, Li W, et al. Environ. Res., 2020, 187: 109665.
- [56] Chen Y D, Duan X G, Zhang C F, et al. Chem. Eng. J., 2020, 384: 123244.
- [57] Ahmaruzzaman M. Mater. Res. Bull., 2021, 140: 111262.
- [58] Liu F Q, Guan X H, Xiao F. J. Hazard. Mater., 2022, 439: 129580.
- [59] 张媛媛. 生物炭促进针铁矿类芬顿氧化降解氧氟沙星研 究. 大连理工大学, 2020.
- [60] Tu Y T, Peng Z P, Huang J C, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2020, 59(5): 1809~1821.
- [61] Verma S, Varma R S, Nadagouda M N. Sci. Total Environ., 2021, 794: 148987.
- [62] Wang J L, Wang S Z. Chem. Eng. J., 2018, 334: 1502 ~1517.
- [63] Du L, Xu W, Liu S, et al. J. Colloid Interf. Sci., 2020, 577: 419~430.
- [64] Zhu S, Huang X, Ma F, et al. Environ. Sci. Technol., 2018, 52(15): 8649~8658.
- [65] Fan X, Lin H, Zhao J, et al. Sep. Purif. Technol., 2021, 272: 118909.
- [66] Sun C, Yu M, Li Y, et al. Colloid. Surf. A, 2022, 642: 128670.
- [67] Ye S J, Zeng G M, Tan X F, et al. Appl. Catal. B, 2020, 269: 118850.
- [68] Ouyang D, Chen Y, Yan J C, et al. Chem. Eng. J., 2019, 370: 614~624.
- [69] Zhu X X, Li J F, Xie B, et al. Chem. Eng. J., 2020, 391: 123605.
- [70] Zhang Y C, Zhao L, Yang Y K, et al. Int. J. Environ. Res. Pub. Health, 2020, 17(4): 1324.
- [71] Li L, Liu S Y, Cheng M, et al. J. Hazard. Mater., 2021, 406: 124333.
- [72] Liu G F, Zhang Y Y, Yu H L, et al. J. Hazard. Mater., 2020, 397: 122783.
- [73] He J, Tang J C, Zhang Z, et al. Chem. Eng. J., 2021, 404: 126997.
- [74] Wang S Z, Wang J L. Chem. Eng. J., 2019, 356: 350 ~358.
- [75] Song H C, Li Q, Ye Y X, et al. Sep. Purif. Technol., 2021, 272: 118971.
- [76] Li S, Wang Z R, Xie X Y, et al. J. Hazard. Mater., 2020, 391: 121407.
- [77] Li S, Wang Z W, Zhao X T, et al. Chem. Eng. J., 2019, 360: 600~611.
- [78] Han Y, Gan L, Gong H, et al. Biochar, 2022, 4(1): 35.
- [79] Ghanbari F, Hassani A, Waclawek S, et al. Sep. Purif. Technol., 2021, 266: 118533.
- [80] Grilla E, Vakros J, Konstantinou I, et al. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2020, 95(9): 2348~2358.