

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023020307

苟全, 李靖, 陈芳媛, 等. 氧含量和 Fe(III) 对生物炭降解对硝基苯酚的影响机制[J]. 环境化学, 2024, 43(7): 2444-2453.

GOU Quan, LI Jing, CHEN Fangyuan, et al. Effect mechanism of oxygen content and Fe(III) on biochar degradation on P-nitrophenol[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (7): 2444-2453.

氧含量和 Fe(III) 对生物炭降解对硝基苯酚的影响机制*

苟 全 李 靖 陈芳媛 李 杉 赵泽颖 段文焱**

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明, 650500)

摘 要 生物炭因其丰富的比表面积和独特的理化性质在污染物治理方面具有广泛的应用潜力, 但其降解污染物过程受环境因素影响的机制尚不清楚. 本文以松木木屑为原料制备松木生物炭 (BC500), 探讨了氧气和 Fe(III) 离子对 BC500 降解有毒有机农药对硝基苯酚 (PNP) 的影响. 结果表明, 在酸性有氧条件下, BC500 对 PNP 的降解量是无氧条件的 1.35 倍, 这表明除了自身直接降解作用外, 生物炭还能通过氧气介导生成活性氧自由基间接降解 PNP. 此外, 通过 XPS、AAS 和 FTIR 等表征显示, 在有氧条件下, 不同浓度的 Fe(III) 离子 ($2.8\text{--}280\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 BC500 降解 PNP 均起抑制作用. 这是由于 Fe(III) 离子在环境 pH 较低时具有较强的氧化能力, 通过竞争 BC500 传递给氧气的电子导致超氧阴离子 ($\cdot\text{O}_2^-$) 生成途径被屏蔽. 而在无氧条件下加入 Fe(III) 则促进了 PNP 降解, 从 $0.68\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ BC}$ 增加到 $1.79\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ BC}$, 因为 Fe(III) 能增强 BC500 对 PNP 的吸附, 并进一步促进其直接降解作用. 结果表明, BC500 施用于酸性含铁废水中时, 无氧环境更利于 PNP 的降解, 而有氧环境下 Fe(III) 会抑制 PNP 的降解. 本研究为生物炭应用于酸性含铁废水环境中的有机污染物治理提供了理论依据.

关键词 对硝基苯酚, 氧化还原降解, 木屑生物炭, 酸性废水.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Effect mechanism of oxygen content and Fe(III) on biochar degradation on P-nitrophenol

GOU Quan LI Jing CHEN Fangyuan LI Shan ZHAO Zeying DUAN Wenyan**

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Yunnan Provincial Key Lab of Carbon Sequestration and Pollution Control in Soil, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China)

Abstract Biochar has wide application potential in pollutant control due to its rich specific surface area and unique physicochemical properties, but the mechanism of its degradation process affected by environmental factors is unclear. In this paper, pine biochar (BC500) was prepared from pine wood chips, and the effects of oxygen and Fe(III) ions on BC500's degradation of toxic organic pesticides and nitrophenol (PNP) were discussed. The results showed that under acidic aerobic conditions, the degradation of PNP by BC500 was 1.35 times that of anaerobic conditions, which indicated that in addition to its own direct degradation, biochar could also indirectly degrade PNP through oxygen-mediated formation of reactive oxygen radicals. In addition, characterization by

2023 年 2 月 3 日收稿(Received: February 3, 2023).

* 国家自然科学基金 (41807377, 41961134002), 昆明理工大学高层次人才平台建设项目 (KKK201722018) 和云南省重大科技项目 (CB22197S011A) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41807377, 41961134002), Kunming University of Science and Technology High-Level Talent Platform Construction Project (KKK201722018) and Major Scientific and Technological Projects in Yunnan Province (CB22197S011A).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: duanwenyan0405@qq.com

XPS, AAS and FTIR showed that under aerobic conditions, Fe(Ⅲ) ions at different concentrations ($2.8\text{--}280\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) inhibited the degradation of PNP by BC500. This is due to the strong oxidation capacity of Fe(Ⅲ) ions at low ambient pH, and the electrons transferred to oxygen by competing BC500 cause the superoxide anion($\cdot\text{O}_2^-$) production pathway to be shielded. The addition of Fe(Ⅲ) under oxygen-free conditions promoted PNP degradation, from $0.68\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ BC}$ to $1.79\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ BC}$, because Fe(Ⅲ) could enhance the adsorption of PNP by BC500 and further promote its direct degradation. The results showed that when BC500 was applied to acidic iron-containing wastewater, the anaerobic environment was more conducive to the degradation of PNP, while Fe(Ⅲ) inhibited the degradation of PNP in the aerobic environment. This study provides a theoretical basis for the application of biochar to the treatment of organic pollutants in acidic iron-containing wastewater environment.

Keywords *p*-nitrophenol, redox degradation, sawdust biochar, acidic wastewater.

生物炭是一种由生物质在无氧条件下高温热解制成的富碳材料,具有环保、固碳、提升肥力等多重功能,因此近年来在污染控制、土壤改良和生物能源等多个领域有着广泛应用^[1-3]. 生物炭独特的孔隙结构能够增加土壤表面积,提高土壤保水能力,改善土壤团聚体结构,为微生物提供优良的生存环境,其自身含有的氮、磷等营养成分,还可以为农作物提供养分^[4]. 此外,生物炭还具有丰富的含氧官能团、芳香结构和比表面积,可以通过 π - π -电子供体-受体相互作用(π - π -EDA)、氢键、孔隙填充、静电吸附和疏水性分配作用等去除环境中的有机污染物^[5-6]. 近年来研究表明,生物炭不仅能吸附固定污染物,还能利用自身的氧化还原活性降解部分有机污染物^[7]. 例如,其含氧官能团和持久性自由基可将电子传递给 O_2 生成活性氧自由基(ROS),从而直接或间接地促进对硝基苯酚(*p*-nitrophenol, PNP)等有机污染物的降解^[8-9];或者作为催化剂参加高级氧化反应(AOP)降解废硫酸中含有的有机物^[10]和磺胺甲恶唑^[11].

O_2 是生物炭间接降解有机污染物的重要因素之一. 生物炭表面的氧化还原活性基团可以将电子传递给 O_2 , 实现单电子或多电子传递两种不同的降解途径. 单电子传递途径是指生物炭上释放出来的电子被激发态单线态氧(O^1)捕获并生成超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$), $\cdot\text{O}_2^-$ 可以将 PNP 还原成对氨基苯酚(*p*-aminophenol, PAP)^[12]. 多电子传递途径是指激发态 O^1 得到两个电子生成 H_2O_2 , H_2O_2 在生物炭催化作用下生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性能将 PNP 完全氧化成 CO_2 和 NO_3^- ^[13-14]. 此外, O_2 不仅是生物炭间接降解污染物的重要电子受体,也是影响生物炭直接降解污染物效率的关键因素. 一方面, O_2 可以与生物炭表面的活性基团发生电子传递反应,生成活性氧自由基介导污染物的氧化降解. 另一方面, O_2 也会竞争性地吸附在生物炭表面,减少生物炭对污染物的吸附量和直接还原作用^[15]. 因此,在评估生物炭对有机污染物的降解能力时,不能忽视其活性位点对直接还原过程的贡献. 在没有光介导产生 O^1 时,提高生物炭活性位点数量或暴露程度以增强对有机污染物的吸附效果也是提高其还原效率的有效方法之一,例如曾等指出 Fe(Ⅲ)离子可以促进生物炭表面对污染物直接吸附作用,从而增强其直接还原效果^[16].

一般来说,矿山废水中含有大量的金属离子和硫化物,这些物质在空气中氧化后会生成硫酸和金属盐,使得废水呈现强酸性^[17]. 这类酸性矿山废水会对环境和生态造成严重的污染和破坏. 并且,含铁废水中的有机污染物处理更是难上加难. 因此,需要对酸性矿山废水进行有效的处理,如回收利用、浓缩、中和等方法^[17]. 但这些方法过程复杂,成本高,效率低. 相比之下,生物炭是一种廉价的环境友好型功能材料,具有丰富的官能团、芳香烃和自由基等物质,能够转移出一个电子来催化高级氧化反应. 生物炭还可以有效地激活 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 O_3 等氧化剂,生成强氧化性能的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等活性氧(ROS),可以快速无选择性地氧化降解大部分有机污染物^[18-22]. 并且生物炭拥有较大的比表面积,对重金属离子有着极强的吸附固定作用. 因此生物炭在复杂环境中治理难降解有机污染物具有广泛的应用前景. 然而,在含金属离子和有机污染物的环境中使用生物炭时,金属离子对其降解效果可能产生影响. 本文以环境中普遍存在的三价铁离子(Fe(Ⅲ))为干扰因素,探讨 Fe(Ⅲ)离子对

生物炭降解典型农药成分对硝基苯酚(PNP)的影响机制. Fe(III) 可能通过以下途径影响生物炭降解 PNP: (1) Fe(III) 离子可能竞争生物炭传递给 $\text{O}^\cdot$ 的电子, 导致有氧条件下, 生物炭通过产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 还原污染物的途径被屏蔽; (2)厌氧条件下, 由于 Fe(III) 阳离子的桥接作用, 有可能促进了生物炭对污染物的直接还原作用; (3)被还原的 Fe(II) 离子还可能通过芬顿作用直接促进污染物的降解. 此外, 在含金属离子较多的环境中使用生物炭时还需考虑以下问题: 生物炭表面含氧官能团可能会与金属离子形成稳定的络合物, 并且含氧官能团与金属离子之间存在离子交换促进生物炭对于金属离子的吸附作用; 另外金属离子还可能与生物炭产生的活性氧发生反应, 消耗掉部分自由基, 降低其对有机污染物的氧化作用. 那么在生物炭应用到含有大量 Fe(III) 的有机污染物的土壤或水体中时, 这些问题在生物炭的实际应用方面可能存在一定的风险, 需要进一步研究和解决.

目前针对酸性条件下 Fe(III) 离子和含氧量对生物炭降解有机污染物的影响机制仍缺乏系统研究, 因此本研究比较了不同含氧条件下生物炭对有机污染物 PNP 的降解效果, 探究了在不同含氧条件下存在 Fe(III) 离子时, Fe(III) 离子对生物炭降解有机污染物的影响机制. 本研究揭示了生物炭与 Fe(III) 离子、含氧量以及有机污染物之间的相互作用机制, 为评估生物炭在酸性废水中去除有机污染物的潜力和范围提供了理论基础.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

实验采用昆明市呈贡区某木材加工场的松木木屑作为本实验生物炭热解的原材料. 将收集的松木木屑使用粉碎装置粉碎成粉末, 利用 100 目筛网对粉末进行筛分, 再将筛下的粉末用容器收集起来置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干 12 h, 烘干后用干燥的自封袋包装备用.

实验所用药品如下: 六水合氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、对硝基苯酚(PNP)、乙酸(CH_3COOH)、盐酸(HCl)、1-10 菲啰啉(无水)($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)、乙酸钠(CH_3COONa)、六水合硫酸亚铁铵($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、浓硝酸(HNO_3)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)和 N_3O -双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NOSi}_2$)(BESTFA)这些样品均为分析纯, 乙腈(CH_3CN)、甲醇(CH_4O)、正己烷(C_6H_{14})和溴化钾(KBr)为色谱纯, 购自 Aladdin, 按规定的标准使用.

1.2 木屑生物炭的制备

生物炭在马弗炉(KSW, 北京市永光明医疗仪器有限公司, 中国)中热解烧制而成. 热解前先向马弗炉中通入 30 min 的 N_2 以去除炉中 O_2 . 然后以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 4 h, 在此期间持续通入 N_2 . 反应结束后, 继续通入 N_2 直到马弗炉内温度降至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 取出样品并标记为 BC500. 本实验选择 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 作为热解温度, 因为较低的温度可能导致生物炭碳化不完全, 其表面酚类和醌类基团难以生成, 而过高的温度可能导致生物炭内部有机结构的破坏和重组, 从而导致自由基信号的消失^[22].

1.3 木屑生物炭的表征

BC500 的 C、N、H、S 和 O 等元素使用元素分析仪(vario MICRO cube, Germany)进行测定. 比表面积通过比表面积测定仪(BET, Micromeritics TriStar II Plus 2.02, America)测定, 称量 100 mg 左右生物炭固体粉末, 放于机器内 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气 2 h, 然后降温在液氮中测定^[23]. 使用傅里叶变换红外光谱(Varian 640-IR, Thermo Fisher, America)测定反应前后 BC500 表面官能团. 将 BC500 和 KBr 按 1:400 均匀混合, 于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干水分, 在镁光灯下使用玛瑙研钵将混合样研磨均匀, 对混合样品压片后进行测定, 扫描步长为 1 cm^{-1} , 扫描范围为 $400\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$. 使用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha, America)测定有氧条件下反应前后 BC500 表面 Fe(II) 、 Fe(III) 和官能团的种类和含量. X 射线源为单色 Al K-alpha 辐射阳极靶, 测试区域为 $500\text{ }\mu\text{m}$, 步长 0.05 eV, 样品测定深度约为 $0.5\text{—}7.5\text{ nm}$. 数据用 Advantage 校准, 用 XPSPEAK 分峰拟合, 得到 C、O 和 Fe 元素分布情况.

1.4 BC500 对 PNP 的降解实验

在无氧条件下, 要求氧气含量低于 0.3%. 为了研究 Fe(III) 和 BC500 对 PNP 的降解效果, 首先称取

300 mg BC500 放入 15 mL 安瓿瓶中, 然后分别加入 5 mL 10 mmol·L⁻¹ Fe(Ⅲ) 溶液和 5 mL 800 mg·L⁻¹ PNP 溶液, 用 1 mol·L⁻¹ HCl 调节反应体系的 pH 值, 并将安瓿瓶置于 150 r·min⁻¹ 的恒温振荡箱中反应 48 h. 在无铁实验中, 改变 PNP 溶液的浓度为 400 mg·L⁻¹, 并加入 10 mL. 反应结束后, 在 3500 r·min⁻¹ 下离心 5 min, 取上清液测定 PNP 残留量. 取完上清液后称量并记录安瓿瓶的质量, 以便计算瓶中未被取出的 PNP 量. 对生物炭残渣用乙腈萃取吸附态 PNP, 每次加入 10 mL 乙腈并振荡 2 h, 重复萃取至少 5 次, 萃取出 PNP 总量即为 BC500 总吸附量, 降解量为总添加量与总吸附量和残留量的差值. 所有操作均在厌氧手套箱内完成.

在有氧实验条件下进行相同的实验步骤. 不同 Fe(Ⅲ) 浓度对 BC500 降解 PNP 的影响实验使用现配现用的浓度梯度为 2.8—280 mg·L⁻¹ 的 Fe(Ⅲ) 溶液, PNP 的初始浓度为 800 mg·L⁻¹. 生物炭对不同浓度梯度 PNP 的降解实验中, PNP 降解浓度分别为 200、400、800、1200 mg·L⁻¹, 如果加入 Fe(Ⅲ), 则将 PNP 溶液的初始浓度提高 1 倍, 并与 Fe(Ⅲ) 溶液等体积混合. 所有实验均用 1 mol·L⁻¹ HCl 将 pH 值调为 2.5. 每组实验设置 3 组平行, 并以平均值表示数据.

1.5 PNP、总铁以及 Fe(Ⅱ) 浓度的测定

反应后液相残留和 BC500 表面萃取所得 PNP 浓度用高清液相色谱仪(HPLC, Agilent Technologies 1260)测定. 紫外检测器波长设定为 318 nm, 流动相为甲醇: 水: 乙酸=70:29.8:0.2, 流速 1 mL·min⁻¹, 进样量 10 μL, 单个测样时间 6 min^[15].

用 1-10 菲罗琳比色法测定反应体系液相中的 Fe(Ⅱ), 先离心样品取上清液 0.5 mL 放入 40 mL 安瓿瓶中, 并加乙酸-乙酸钠缓冲溶液 5 mL 以防水解, 然后加入 0.5 mL 1-10 菲罗琳溶液, 用紫外可见分光光度计(UV-2600, 日本岛津公司)在 510 nm 处测定吸光度求出 Fe(Ⅱ) 含量. 在测定 Fe(Ⅱ) 浓度之前, 配置不同浓度梯度 Fe(Ⅱ) 溶液作为标线, Fe(Ⅱ) 的浓度根据吸光度与标准曲线所得方程算出. 液相中总铁浓度用火焰原子吸收光谱仪(ZA-2000, 日本日立公司)测定. 样品离心后, 取 0.5 mL 上清液加入到 40 mL 透明安瓿瓶中, 加入 0.5 mL 浓硝酸进行酸化, 稀释 60 倍测定总铁浓度. 在上机测定前, 配置不同浓度的 Fe(Ⅲ) 溶液作为标线, 总铁浓度由标线计算所得. 溶液中的 Fe(Ⅲ) 浓度为总铁与 Fe(Ⅱ) 浓度的差值.

1.6 BC500 与 PNP 降解产物的测定

在有氧条件下测定了 PNP 与 BC500 的反应产物, PNP 初始浓度为 800 mg·L⁻¹. 反应 2 d 后取出上清液在氮气流下蒸干, 并用 90 μL 吡啶和 10 μL BESTFA 对样品进行衍生化处理. 在 60 °C 下反应 15 min 后, 将样品装入 1.5 mL 的液相小瓶中, 用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS, 7890A-5975C, Agilent, USA)进行分析. 气相色谱柱在 80 °C 保持 2 min 后以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 180 °C. 其他参数如下: EI 碰撞电离为 70 eV; 载气为氦气; 注射温度 280 °C; 源温度为 100 °C. 用 NIST 17 库对检测到的产物进行鉴定. 并根据分子量推测产物^[15,24].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 BC500 表征

松木木屑原生质与 BC500 的理化性质如表 1 所示. BC500 的 H/C 比原生质低了 1.25, 表明其芳香性更强^[25]. BC500 的 (O+N)/C 值较原生质低了 0.37, 表明其极性更弱, 憎水性更强^[26]. 此外, BC500 的比表面积达到了 351.90 m²·g⁻¹, 孔体积为 0.83 cm³·g⁻¹, 孔径为 10.34 nm, 这有利于生物炭对污染物的吸附^[27].

表 1 木屑原生质和 BC500 的理化性质

Table 1 The characteristic of wood chips protoplasm and BC500

材料 Materials	元素组成(<i>V/V</i>)/%				原子比		灰分/% Ash	比表面积/(m ² ·g ⁻¹) SSA	pH
	Elemental composition				Atomic ratio				
	N	C	H	O	H/C	(O+N)/C			
木屑	0.16	50.07	6.97	41.19	1.67	0.62	0.89	—	—
BC500	0.38	79.57	2.78	15.85	0.42	0.15	3.18	315.90	8.02

2.2 O₂ 和 Fe(Ⅲ)对 BC500 降解 PNP 的影响

O₂ 在生物炭降解有机污染物过程中起着重要作用. 一方面, O₂ 能够接受生物炭释放的电子, 生成 ROS 来降解有机污染物; 另一方面, O₂ 也可能占据生物炭表面的活性位点, 影响生物炭对污染物的吸附效果. 为了探究 O₂ 对 BC500 降解 PNP 的影响, 本研究在无 Fe(Ⅲ)条件下进行了有氧和无氧两种实验, 结果如图 1(a) 所示. 结果表明, 在无氧条件下, PNP 的降解量仅为 0.68 mg·g⁻¹BC, 这主要归因于 BC500 对 PNP 的直接降解作用; 在有氧条件下, PNP 的降解量增加到 0.92 mg·g⁻¹BC, 为无氧条件下的 1.35 倍, 表明 O₂ 能够促进 BC 释放电子生成 ROS 来降解有机污染物, 这一结果与 Li 等的研究结果一致^[28]. 通过 GC-MS 检测了 PNP 的降解产物, 并发现对氨基苯酚(PAP)是 PNP 主要的还原产物(图 1(b)), 进一步证实了 BC500 对 PNP 具有直接还原作用^[12].

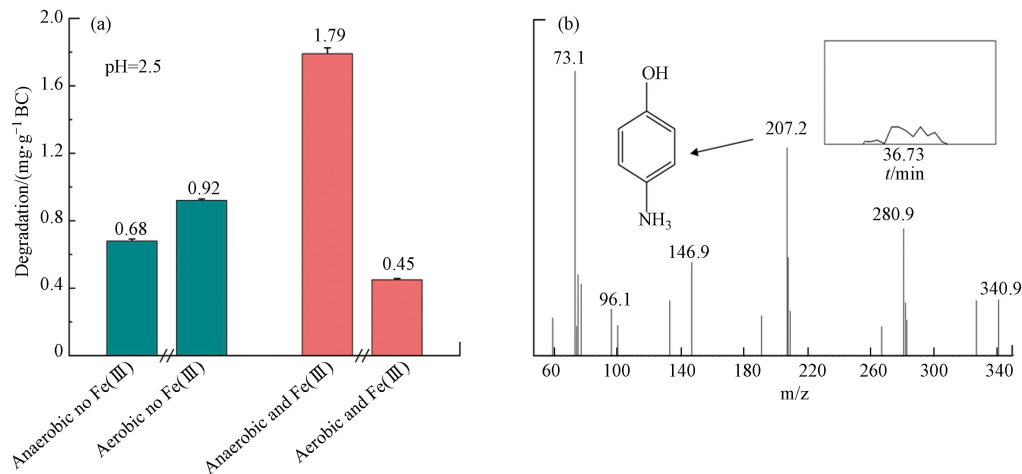


图 1 BC500 在有氧或无氧条件下加铁或不加铁对 PNP 的降解(a)以及 PNP 降解的初始产物(b)
Fig.1 Degradation of PNP by BC500 with or without iron in aerobic or anaerobic conditions (a) and the initial products of PNP degradation (b)

为了探究 Fe(Ⅲ)在 BC500 降解 PNP 过程中的作用机制, 本研究在有氧条件下加入 Fe(Ⅲ)离子后测定了 BC500 对 PNP 的降解量, 并将其与有氧条件下无 Fe(Ⅲ)离子时的降解量进行了比较. 如图 1(a) 所示, 在有氧条件下加入 Fe(Ⅲ)后, PNP 的降解量为 0.45 mg·g⁻¹BC, 低于无 Fe(Ⅲ)时 (0.92 mg·g⁻¹BC) 的降解量, 这表明 Fe(Ⅲ)在酸性有氧下能够抑制 BC500 对 PNP 的降解效果. 这是因为低 pH 下 Fe(Ⅲ)的氧化还原电位高, 而 BC500 表面丰富的含氧官能团能与 Fe(Ⅲ)离子以配位键形式形成螯合物^[29], 同时还可能把电子传递给 Fe(Ⅲ)生成 Fe(Ⅱ), 导致 BC500 能够给出的电子被 Fe(Ⅲ)捕获, 而不能进一步传递给 O[·]生成 ROS 降解 PNP.

此外, 本研究还探究了在无氧条件下加入 Fe(Ⅲ)后 BC500 对 PNP 的降解量与无 Fe(Ⅲ)时的降解量. 如图 1(a) 所示, 在无氧有 Fe(Ⅲ)时, PNP 的降解量达到 1.79 mg·g⁻¹BC, 显著高于无 Fe(Ⅲ)时 (0.68 mg·g⁻¹BC) 的降解量. 这表明在无氧条件下 Fe(Ⅲ)能够增强生物炭对 PNP 的降解效果. 这是因为在无氧条件下, Fe(Ⅲ)可以通过阳离子桥接作用与 BC500 表面形成复合体, 从而拉近 PNP 与 BC500 之间的距离, 使得生物炭上电子能够直接传递给污染物而实现其还原^[30].

为了进一步明确有氧条件下 Fe(Ⅲ)对 BC500 降解 PNP 的抑制效果, 本研究在酸性条件下加入 0—280 mg·L⁻¹Fe(Ⅲ), 并观察 BC500 对 800 mg·L⁻¹PNP 的降解量变化. 结果如图 2 所示, 随着 Fe(Ⅲ)浓度的增加, BC500 对 PNP 的降解量呈明显的下降趋势, 从 1.11 mg·g⁻¹BC 减少到 0.72 mg·g⁻¹BC, 这表明 Fe(Ⅲ)对 BC500 降解 PNP 有明显的抑制作用. 前人研究表明, Fe(Ⅲ)在酸性条件下得电子生成 Fe(Ⅱ)的标准电极电势为 0.771 V, O₂ 在酸性条件下得电子生成 H₂O₂ 的标准电极电势为 0.695 V^[31]. 因此, 在酸性体系中, Fe(Ⅲ)更容易从 BC500 上获得电子, 并与 O₂ 形成竞争作用, 导致体系中·O₂和·OH 的生成量减少, 从而抑制了 PNP 的降解量. 结果表明, 随着 Fe(Ⅲ)浓度的增加, 其与 O₂ 形成的电子竞争作用就越强, 但随着 Fe(Ⅲ)浓度的增加, PNP 降解量逐渐趋于平稳, 这表明 BC500 能够给出的电子已被 O₂ 和 Fe(Ⅲ)耗尽, 因此即使继续升高溶液中 Fe(Ⅲ)离子浓度也不会进一

步抑制 PNP 的降解. 此外, Fe(Ⅲ) 还会与 PNP 争夺吸附位点或形成络合物降低吸附性能, 间接影响降解效果^[32].

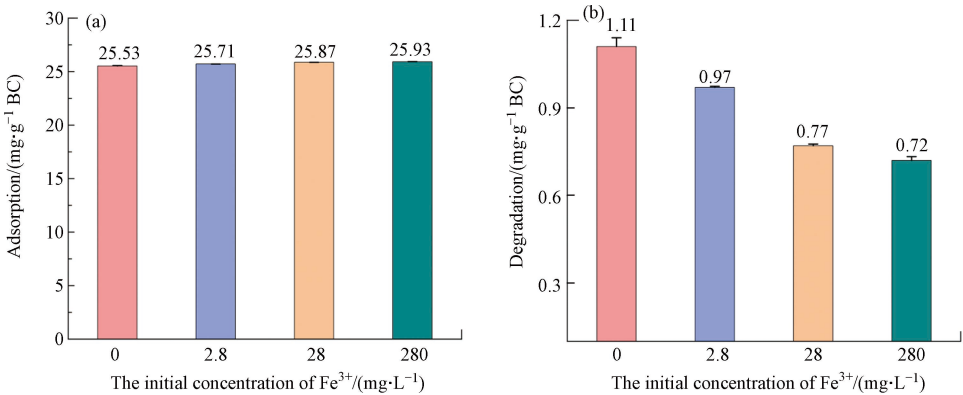


图 2 酸性条件下不同浓度 Fe(Ⅲ) 对 BC500 吸附(a)降解(b)PNP 的影响

Fig.2 Effect of different concentrations of Fe(Ⅲ) on adsorption (a) degradation (b) of PNP by BC500 under acidic conditions

2.3 FTIR 分析

本研究通过分析 BC500 上官能团的差异探究 BC500 表面含氧官能团与不同条件下 PNP 降解量的关系, 图 3 显示了 BC500 及其在有 Fe(Ⅲ) 和无 Fe(Ⅲ) 的有氧条件下与 PNP 反应后的 FT-IR 光谱. 从图中可以看出, 在 3437、1703、1577、1329 cm⁻¹ 以及 1104 cm⁻¹ 处分别出现了—OH、C=O、C=C 和 C—O 的振动拉伸峰^[33]. BC500 与 PNP 反应后, BC500 表面吸附了 PNP, 导致 C=C(1577 cm⁻¹) 的振动拉伸峰增强. 在加入 Fe(Ⅲ) 后, 代表—OH(3437 cm⁻¹) 和 C=C(1577 cm⁻¹) 的峰强度明显增强, 表明吸附在 BC500 表面的 Fe(Ⅲ) 通过配合作用桥接了 PNP, 这也说明 Fe(Ⅲ) 的加入可提高 PNP 在 BC500 上的吸附效果^[34].

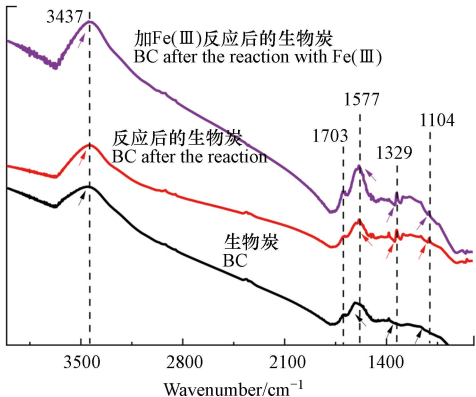


图 3 BC500 以及 BC500 在有铁和无铁下与 PNP 反应后的傅里叶红外光谱

Fig.3 Fourier infrared spectra of BC500 and BC500 reacting with PNP in the presence and absence of Fe(Ⅲ)

2.4 Fe(Ⅲ) 对 BC500 降解不同浓度 PNP 的影响

如图 4 所示, BC500 对不同初始浓度 PNP(0—1200 mg·L⁻¹) 的降解率随 PNP 浓度的升高而增加, 在 280 mg·L⁻¹ Fe(Ⅲ) 的存在下, BC500 对 PNP 的降解也呈上升趋势, 但不同初始浓度下 PNP 的降解量均受到了抑制. 在 PNP 低浓度下, Fe(Ⅲ) 对生物炭的抑制作用明显, PNP 浓度为 200 mg·L⁻¹ 时, Fe(Ⅲ) 抑制了接近 64% 的降解. 而当 PNP 的初始浓度从 400 mg·L⁻¹ 上升到 1200 mg·L⁻¹ 时, Fe(Ⅲ) 对 PNP 降解的抑制程度从 54% 下降为 30%. 这是因为, 随着 PNP 的浓度增加, 显著提高了 BC500 与 PNP 的直接

接触几率,从而提高了 BC500 对 PNP 的直接降解作用,这一结果也从另一个角度证实了 PNP 与 Fe(Ⅲ)离子的形成的竞争关系.

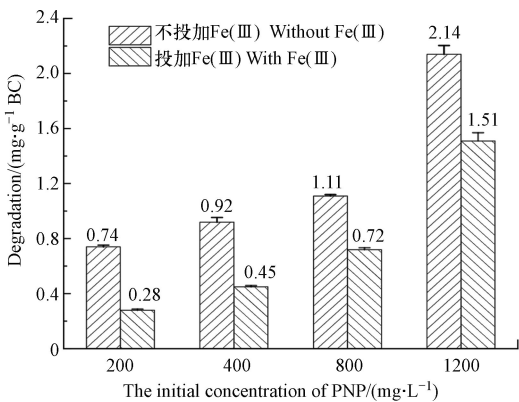


图 4 Fe(Ⅲ)对 BC500 降解不同浓度 PNP 的影响

Fig.4 Effect of Fe(Ⅲ) on BC500 degradation of PNP at different concentrations

2.5 XPS 分析

图 5 显示了在有氧条件下, BC500 和 Fe(Ⅲ)离子协同降解不同浓度 PNP 后, Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)离子在生物炭表面的吸附含量变化. 结果表明,随着 PNP 浓度的增加,生物炭表面的 Fe(Ⅱ)占比呈下降趋势,从 25.62% 下降到 17.19%; 而 Fe(Ⅲ)比例逐渐增加,从 74.38% 上升到 82.81%. 这表明高浓度 PNP 会沉积在 BC500 表面,覆盖活性位点,降低 BC500 的电子转移效率,增强了 PNP 对 BC500 上电子的竞争能力,导致 Fe(Ⅲ)得电子数量减少,相应地 BC500 表面生成的 Fe(Ⅱ)也减少^[35-37].

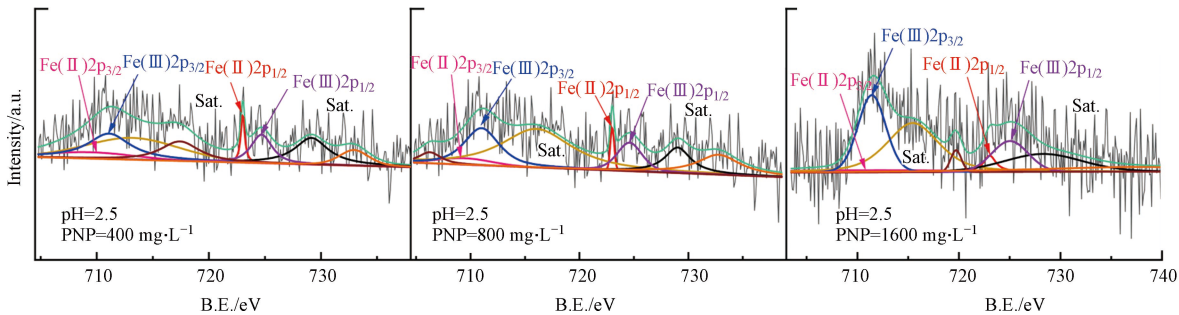


图 5 酸性条件下 BC500 降解不同浓度 PNP 后表面 Fe2p 的 XPS 谱图

Fig.5 The XPS spectra of Fe2p on BC500 degraded PNP under acidic conditions

表 2 显示了 BC500、BC500 和 Fe(Ⅲ)以及 BC500 和 Fe(Ⅲ)与 PNP 在厌氧和有氧条件下反应后的 C—O、C=O 以及 Fe—O 含量. 当反应体系中没有 PNP 时, 有氧条件下加入 Fe(Ⅲ)离子后, 生成了 12.78% 的 Fe—O 键, 而 C=O 含量明显降低, 这表明 BC500 与 Fe(Ⅲ)之间发生了螯合作用^[34], 使 Fe(Ⅲ)被稳定在 BC500 表面. 从表中还可以看出, 无氧状态较有氧状态生成的 Fe—O 多 7.8%, 这是因为氧气的存在会抑制 BC500 对 Fe(Ⅲ)离子的吸附作用. 氧气的化学吸附会增加生物炭表面的亲水性, 水分子通过氢键聚集在生物炭极性官能团周围, 从而减少了可用于吸附的表面积和孔体积^[15,38-40]. 在表 3 中, 有氧条件下溶液中总 Fe 含量高于无氧条件下的总 Fe 含量也证实了这一结论. 此外, Fe(Ⅲ)在 BC500 的作用下被还原为 Fe(Ⅱ), 降低了与 PNP 螯合的能力, 提高了还原性, 这也使得由 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)桥接的 PNP 更容易被直接降解, 进一步证明了厌氧条件下加入 Fe(Ⅲ)后对污染物的降解效果更好.

另外, 在有氧和无氧条件下, 加入 PNP 后, Fe—O 在官能团中的比例均有所减少, 尤其是无氧条件下降较为明显, 这是因为 PNP 会与生物炭中的含氧官能团发生反应, 从而减少 Fe—O 键的生成量^[41]. 表 3 显示对 PNP 降解是 C=O 含量均有所下降, 而生物炭的降解与其表面的羰基团(C=O)有着紧密的关联^[42-43]. 因此这也证实了 Fe—O 键减少跟含氧官能团的变化有着密切的关系.

表 2 BC500、BC500+Fe(Ⅲ)、BC500+Fe(Ⅲ)+PNP 在厌氧和有氧条件下反应后 C—O、C=O、Fe—O 含量(%)
Table 2 C—O、C=O and Fe—O contents of BC500、BC500 reacting with Fe(Ⅲ) and BC500 reacting with PNP in the presence of Fe(Ⅲ) under oxygen-limited and anaerobic conditions(%)

	无氧 No Oxygen			有氧 Limited Oxygen		
	BC500	BC500+Fe(Ⅲ)	BC500+Fe(Ⅲ)+PNP	BC500	BC500+Fe(Ⅲ)	BC500+Fe(Ⅲ)+PNP
C—O	36.20	42.05	53.38	45.05	44.18	45.99
C=O	63.80	37.38	32.80	54.95	43.03	42.69
Fe—O	—	20.58	13.82	—	12.78	11.32

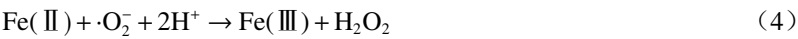
表 3 在有氧和厌氧条件下 BC500+Fe(Ⅲ)及 PNP+BC500+Fe(Ⅲ)反应后液相和固相中 Fe 种类的比例(%)
Table 3 The proportion of Fe species in liquid and solid phases after the reaction of BC500 with Fe(Ⅲ) under oxygen-limited and anaerobic conditions and after the reaction of BC500 with Fe(Ⅲ) in the presence of PNP(%)

		有氧 Limited oxygen		无氧 No oxygen	
		BC500+Fe(Ⅲ)	BC500+Fe(Ⅲ)+PNP	BC500+Fe(Ⅲ)	BC500+Fe(Ⅲ)+PNP
液相	Fe(Ⅱ)	38.67	14.04	0	1.79
	Fe(Ⅲ)	36.52	63.96	30.00	36.31
固相	Fe(Ⅱ)	11.97	5.55	30.62	29.11
	Fe(Ⅲ)	12.19	16.11	38.77	32.08

2.6 不同条件下 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)在固相和液相上的分布情况

表 3 显示了不同价态铁离子在固液两相中的分布. 结果显示, 无氧条件下, 液相中只存在 Fe(Ⅲ), 这表明 BC500 通过螯合作用将 Fe(Ⅲ)吸附在表面, 其表面含氧官能团将 Fe(Ⅲ)还原成 Fe(Ⅱ)后将其固定在表面. 有氧条件下, O₂ 抑制了 Fe(Ⅲ)的还原和吸附, 导致溶液中 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)含量增加, 固相中 Fe 含量减少, 这说明了 BC500 对不同价态的吸附机制.

在有氧条件下, 虽然 Fe(Ⅱ)含量低, 但 Fe(Ⅱ)在有 O₂ 存在的条件下可以活化 O₂ 促进·OH 自由基的形成, 涉及反应有以下几个反应式^[30].



然而实验结果表明, 在有 Fe(Ⅱ)和 O₂ 的存在下 PNP 降解仍然受到抑制, 这是因为, 在 pH 值为酸性的条件下, 反应式(4)和(6)反应速率极低^[44-45], Fe(Ⅱ)很难与 O₂ 反应生成·O₂⁻, 或发生芬顿反应. Fe(Ⅱ)含量在 O₂ 的作用下易被氧化为 Fe(Ⅲ), 进一步消耗活性氧降解途径中重要的中间体 O₂, 导致生物炭对 PNP 的降解受到明显抑制.

3 结论(Conclusion)

本研究探究了在酸性条件下氧含量对 BC500 降解 PNP 的影响机制, 以及 Fe(Ⅲ)离子在有氧和无氧反应体系中的作用. 主要结论如下:

- (1)BC500 对 PNP 的降解包括 BC500 的直接降解作用和氧气介导生成活性氧自由基的间接降解作用.
- (2)FTIR 和 XPS 等表征表明, BC500 丰富的含氧官能团可以和 Fe(Ⅲ)形成稳定的螯合物. 在有氧条件下, Fe(Ⅲ)与 O₂ 形成电子竞争, 减少 ROS 的产量, 从而抑制 PNP 的降解.
- (3)在无氧条件下, Fe(Ⅲ)增强了 BC500 对 PNP 的吸附能力, 促进了 BC500 对 PNP 的直接降解作用.

综上所述,在酸性废水中,有氧条件下,生物炭可以通过给出电子生成活性氧自由基的方式降解污染物;在无氧条件下,生物炭可以通过与金属阳离子形成螯合物提高直接电子转移效率,促进生物炭对污染物的直接降解作用。

参考文献 (References)

- [1] LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for environmental management: science, technology and implementation[M]. New York: Routledge, 2015.
- [2] 李经涵,张建强,夏丽琼,等.生物炭影响抗生素在土壤中环境行为的 Meta 分析[J].环境科学,2023,44(1): 531—539.
LI J H, ZHANG J Q, XIA L Q, et al. Effects of biochar on antibiotic environmental behaviors in soil: A meta-analysis[J]. Environmental Science, 2023, 44(1): 531-539 (in Chinese).
- [3] BUSS W, HILBER I, GRAHAM M C, et al. Composition of PAHs in biochar and implications for biochar production[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(20): 10.
- [4] ISLAM T, LI Y L, CHENG H F. Biochars and engineered biochars for water and soil remediation: A review[J]. Sustainability, 2021, 13(17): 9932.
- [5] TAN X, ZHU S, SHOW P L, et al. Sorption of ionized dyes on high-salinity microalgal residue derived biochar: Electron acceptor-donor and metal-organic bridging mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122435.
- [6] WANG Q, WEN J, YANG L S, et al. Exploration on the role of different iron species in the remediation of As and Cd co-contamination by sewage sludge biochar[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(13): 39154-39168.
- [7] 吴丹萍,陈全,李东梅,等.生物炭含氧官能团的生成溯源及其在污染物吸附-降解过程中的作用[J].环境化学,2021,40(10): 3190—3198.
WU D P, CHEN Q, LI D M, et al. Traceability of oxygen-containing functional groups in biochars and their roles in the adsorption-degradation of contaminants[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(10): 3190-3198 (in Chinese).
- [8] FENG S H, ZHANG P, DUAN W Y, et al. P-nitrophenol degradation by pine-wood derived biochar: The role of redox-active moieties and pore structures[J]. Science of the Total Environment, 2020, 741: 140431.
- [9] LYU H H, ZHANG Q R, SHEN B X. Application of biochar and its composites in catalysis[J]. Chemosphere, 2020, 240: 124842.
- [10] ZHANG J L, JIN X, YANG C H. Efficient removal of organic pollutants in waste sulfuric acid by an advanced oxidation process using coconut shell-derived biochar to produce qualified poly aluminium sulfate[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 293: 121057.
- [11] GONG H, CHU W, XU K H, et al. Efficient degradation, mineralization and toxicity reduction of sulfamethoxazole under photo-activation of peroxymonosulfate by ferrate (VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124084.
- [12] 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: 118030.
- [13] GLIGOROVSKI S, STREKOWSKI R, BARBATI S, et al. Environmental implications of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$)[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(24): 13051-13092.
- [14] FANG G D, ZHU C Y, DIONYSIOU D D, et al. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation[J]. Bioresource Technology, 2015, 176: 210-217.
- [15] LI J, LI Q Q, STEINBERG C E W, et al. Reaction of substituted phenols with lignin char: Dual oxidative and reductive pathways depending on substituents and conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(24): 15811-15820.
- [16] 曾亮.生物炭氧化还原性质及其介导外源 Fe(III) 降解 2,4-二氯苯酚的作用机制[D].昆明:昆明理工大学,2021.
ZENG L. Redox properties of biochar and its mechanism of mediating the degradation of 2,4-dichlorophenol by exogenous Fe(III)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021(in Chinese).
- [17] 田发荣,高佳丽,朱周彩霞,等.利用生物炭技术处理酸性矿山废水的研究进展[J].环境化学,2022,41(8): 2712—2728.
TIAN F R, GAO J L, ZHU Z, et al. Progress on treatment of acid mine drainage by biochar technology[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(8): 2712-2728 (in Chinese).
- [18] REY A, ZAZO J A, CASAS J A, et al. Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide[J]. Applied Catalysis A General, 2011, 402(1-2): 146-155.
- [19] KHACHATRYAN L, VEJERANO E, LOMNICKI S, et al. Environmentally persistent free radicals (EPFRs). 1. Generation of reactive oxygen species in aqueous solutions[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 8559-8566.
- [20] TU Y T, PENG Z P, HUANG J C, et al. Preparation and characterization of magnetic biochar nanocomposites via a modified solvothermal method and their use as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(5): 1809-1821.
- [21] FANG G D, LIU C, GAO J, et al. Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(9): 5645-5653.
- [22] YANG J, PAN B, LI H, et al. Degradation of *p*-nitrophenol on biochars: Role of persistent free radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(2): 694-700.

- [23] 杨海君, 邓蓉蓉, 易勇, 等. 加拿大一枝黄花茎秆生物炭的制备及其对吡啶的吸附 [J]. *环境化学*, 2021, 40(6): 1922—1932.
YANG H J, DENG R R, YI Y, et al. Preparation of biochar from *Solidago canadensis* L. stalk and its pyridine adsorption performance[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(6): 1922-1932 (in Chinese).
- [24] ZHANG P, ZHANG P J, FENG S H, et al. The mechanism of p-nitrophenol degradation by dissolved organic matter derived from biochar[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 868: 161693.
- [25] BENBI D K, BRAR K. Pyrogenic conversion of rice straw and wood to biochar increases aromaticity and carbon accumulation in soil[J]. *Carbon Management*, 2021: 1-13.
- [26] 许天星, 高甫威, 于梦梦, 等. 花生壳生物炭降解对硝基苯酚的机制探究 [J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 47(1): 118—127.
XU T X, GAO F W, YU M M, et al. Mechanism of degradation of P-nitrophenol by peanut shell biochar[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2022, 47(1): 118-127 (in Chinese).
- [27] 宋泽峰, 石晓倩, 刘卓, 等. 芦苇生物炭的制备、表征及其吸附铜离子与双酚 A 的性能 [J]. *环境化学*, 2020, 39(8): 2196—2205.
SONG Z F, SHI X Q, LIU Z, et al. Synthesis and characterization of reed-based biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ and bisphenol A (BPA)[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(8): 2196-2205 (in Chinese).
- [28] LI Y Y, PAN Y H, LIAN L S, et al. Photosensitized degradation of acetaminophen in natural organic matter solutions: The role of triplet states and oxygen[J]. *Water Research*, 2017, 109: 266-273.
- [29] 段浩楠, 吕宏虹, 王夫美, 等. 生物炭/铁复合材料的制备及其在环境修复中的应用研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(3): 774—790.
DUAN H N, LV H H, WANG F M, et al. Preparation of biochar/iron composite and its application in environmental remediation[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(3): 774-790 (in Chinese).
- [30] RODRÍGUEZ-VILA A, ASENSIO V, FORJÁN R, et al. Chemical fractionation of Cu, Ni, Pb and Zn in a mine soil amended with compost and biochar and vegetated with *Brassica juncea* L [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 158: 74-81.
- [31] 李淑妮, 崔斌, 唐宗薰. 元素电势图及其应用 [J]. *宝鸡文理学院学报(自然科学版)*, 2001, 21(1): 6.
LI S N, CUI B, TANG Z X. Potential diagram of elements and its application[J]. *Journal of Baoji College of Arts and Sciences (Natural Science Edition)*, 2001, 21(1): 6(in Chinese).
- [32] TAN X F, LIU Y G, ZENG G M, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 70-85.
- [33] CHEN Q, MA C R, DUAN W Y, et al. Coupling adsorption and degradation in p-nitrophenol removal by biochars[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 271: 122550.
- [34] LI M H, GUO X L, WEI Y, et al. Adsorption mechanism and structure-performance relationship of chromium ions by biochar[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231: 1-12.
- [35] HU Y, CHEN D Z, ZHANG R, et al. Singlet oxygen-dominated activation of peroxymonosulfate by passion fruit shell derived biochar for catalytic degradation of tetracycline through a non-radical oxidation pathway[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126495.
- [36] 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.
- [37] ZHU F, WU Y Y, LIANG Y K, et al. Degradation mechanism of norfloxacin in water using persulfate activated by BC@nZVI/Ni[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124276.
- [38] FRANZ M, ARAFAT H A, PINTO N G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon[J]. *Carbon*, 2000, 38(13): 1807-1819.
- [39] LI L, QUINLIVAN P A, KNAPPE D R U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution[J]. *Carbon*, 2002, 40(12): 2085-2100.
- [40] PENDLETON P, WONG S H, SCHUMANN R, et al. Properties of activated carbon controlling 2-Methylisoborneol adsorption[J]. *Carbon*, 1997, 35(8): 1141-1149.
- [41] YU L P, YUAN Y, TANG J, et al. Biochar as an electron shuttle for reductive dechlorination of pentachlorophenol by *Geobacter sulfurreducens* [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16221.
- [42] KEMPER J M, AMMAR E, MITCH W A. Abiotic degradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine in the presence of hydrogen sulfide and black carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6): 2118-2123.
- [43] ZEE F P V D, BISSCHOPS I A E, LETTINGA G, et al. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 402-408.
- [44] PHAM A N, WAITE T D. Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(15): 3616-3630.
- [45] JONES A D, SHRINIVAS A, BEZNER-KERR R. Farm production diversity is associated with greater household dietary diversity in Malawi: Findings from nationally representative data[J]. *Food Policy*, 2014, 46: 1-12.