

负载铁元素的溶解性黑碳光催化降解双酚A研究

程雨 廉菲*

河北工业大学

DOI:10.12238/eep.v8i1.2449

[摘要] 由于森林火灾、农业废弃物燃烧和大规模生物炭应用,生物炭衍生的溶解性黑碳(Dissolved Black Carbon,DBC)大量释放到地表水中。DBC在光照条件下产生活性物质(RS)在有机污染物降解中起着重要作用,这些RS与污染物之间相互作用基本明确,但对于生物炭中可能存在的金属元素对于这些过程的影响还相对较少。本文研究了不同温度下落叶生物炭以及对其负载不同含量铁元素后衍生出的DBC在给予模拟日光照射下活性氧(Reactive Oxygen Species,ROS)等的形成情况,以及对有机污染物双酚A的光降解过程。结果表明,铁元素的存在能够显著改变DBC的化学结构和光照后生成ROS情况,在水生环境中能够诱导BPA在阳光下的光降解。

[关键词] 溶解性黑炭; 光催化; 持久性自由基; 活性氧

中图分类号: TQ424.26 文献标识码: A

Study on the Photocatalytic Degradation of Bisphenol A by Dissolved Black Carbon and Its Iron-Loaded Form

Yu Cheng Fei Lian*

Hebei University of Technology

[Abstract] Due to forest fires, agricultural waste combustion, and large-scale biochar application, biochar-derived dissolved black carbon (DBC) is extensively released into surface waters. Under light conditions, the reactive species (RS) generated by DBC play a significant role in the degradation of organic pollutants. While the interactions between RS and pollutants are generally well understood, the influence of potential metal elements in biochar on these processes remains relatively underexplored. This study investigates the formation of reactive oxygen species (ROS) and other active substances in DBC derived from leaf litter biochar produced at different temperatures and loaded with varying amounts of iron, under simulated sunlight irradiation, as well as the photodegradation process of the organic pollutant bisphenol A (BPA). The results indicate that the presence of iron significantly alters the chemical structure of DBC and the generation of ROS under light exposure, effectively inducing the photodegradation of BPA in aquatic environments under sunlight.

[Key words] dissolved black carbon; photocatalysis; persistent free radicals; reactive oxygen species

引言

产生黑炭的一个重要来源是森林火灾,那么这就涉及到比较重要的一种生物质——树叶,随着季节更替,会产生大量的落叶,这就为形成以落叶为原料的溶解性黑炭提供了丰富的物质源,与未凋落的树叶相比,落叶的成分在水分、有机物、矿物质等多方面都发生了显著变化。在正常生长的树叶中,铁大多是以离子形式与有机物结合的状态存在,或者参与到一些含铁的酶结构中协助催化相关生化反应,树叶变成落叶后,公认的铁元素的去向有以下三种:随落叶进入土壤、再次被植物吸收利用、随地表径流等流失。铁元素进入土壤环境参与土壤环境中一系列

生物化学过程^[1],推断这其中就包含与落叶之间的反应,经过森林火灾等过程会产生大量黑炭,这个过程中也会生成与先前研究不同的负载了铁元素的DBC。本章实验便选用树叶为实验材料,为其负载上游离态的Fe³⁺,然后再进行低温与高温两种条件下的炭化,从中提取DBC,讨论其光催化降解污染物双酚A的效果和活性物质的生成情况,以此来评价负载铁的DBC的环境效应。

1 材料与方法

1.1 溶解性黑炭的制备

本实验所用落叶来自于中国北方某滨海城市秋日的梧桐落叶,清洗烘干后将其粉碎并通过80目筛,利用管式炉在限氧条件

下通过不同温度(350和550℃)进行缓慢热解2小时,之后利用球磨仪研磨使其通过0.125mm网筛,以此获得黑炭材料。然后将研磨后黑炭添加到适量去离子水中磁力搅拌48h,之后超声1h使其充分分散,随后避光静置至悬浮液出现明显分层,收集上层悬浮液并冷冻干燥以获得DBC样品,分别标记为350DBC和550DBC,其中数字表示炭化温度。对于负载铁的DBC则是将生物质粉末与氯化铁溶液混合,磁力搅拌后烘干再进行炭化处理,分别标记为350-2%FeDBC、350-5%FeDBC、550-2%FeDBC、550-5%FeDBC。DBC的原液悬浮液(1000mg/L)在去离子水中制备并在使用前于4℃避光保存。

1.2 光催化降解实验

将DBC悬浮液与BPA溶液混合,配备成50ml的反应体系,最终配得的反应体系中DBC浓度为100mg/L,双酚A的初始浓度为20mg/L。在对反应体系进行光照处理前先进行12h的黑暗处理,以排除可能存在的吸附过程对于双酚A浓度变化的影响,之后开始给予模拟日光照射,反应时长为144h。未给予光照的反应体系作为对照实验。所有实验一式三份进行。双酚A浓度变化通过使用高效液相色谱仪(HPLC)检测。

1.3 供电子能力测试和自由基检测

采用电化学分析法测试材料的供电子能力,在由实验室平台控制的三电极配置电池中在室温下进行^[2],步骤如下:在玻璃槽中以玻碳电极作为工作电极,以Ag/AgCl电极作为参比电极,以铂丝电极作为对比电极,加入磷酸盐缓冲溶液(0.1mol/L氯化钾,0.1mol/L磷酸,pH=7),待溶液氧化还原电势稳定后,向体系中加入一定浓度(100μL,10mmol/L)的电子中介体(mediator),即4,4'-二联吡啶-双(2-乙基碘酸盐)(ZnV),其作用在于产生还原的电流峰。当电流基线恢复平稳时,将200μL的实验材料(10mg/L)悬浮液加入到反应体系中,其产生的电流峰,通过积分处理可计算得到实验材料的失电子能力(mmol e-/g)。

采用电子顺磁共振(EPR)光谱仪测定DBC在实验过程中产生的活性物质种类与强度^[3]。持久性自由基直接检测,其余ROS通过捕获剂捕获后检测。步骤如下:光照24小时后对悬浮液取样,一部分与新鲜配制的DMPO(二甲基吡咯啉-N-氧化物)混合用来捕获·OH,一部分与新鲜制备的TEMP(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮盐酸盐)混合用于捕集¹O₂,然后进行检测。

2 结果与讨论

2.1 光催化降解双酚A

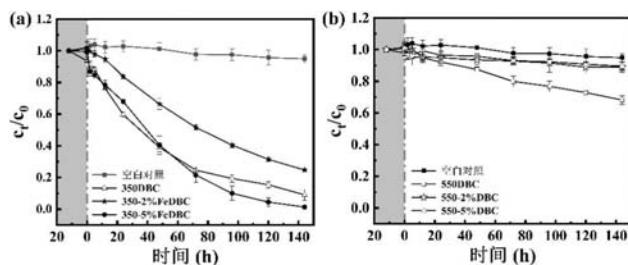


图1 不同DBC光催化降解BPA

Copyright © This work is licensed under a Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International License.

不同DBC材料光催化降解BPA效果如图1所示。可以看出,350℃条件下Fe的负载比例为5%的一组的降解率最高(98.688%),其次依次是350DBC(90.975%)、350-2%DBC(75.305%)、550DBC(31.809%)、550-2%DBC(10.986%)、550-5%DBC(10.536%)。结果表明,350℃条件下的三个组的BPA去除效果均优于550℃的三个组,可能是因为高温炭化减少了表面官能团或共轭结构的含量。负载铁元素的组也表现出了明显差异,这是因为铁的存在可能会对DBC的芳香结构或共轭体系产生影响,也可能会促进含氧官能团的稳定或转化。

2.2 自由基检测

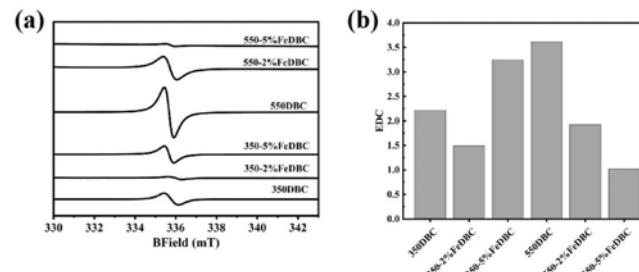


图2 持久性自由基的产生情况(a)和材料给电子能力EDC值(b)

为了探究光催化过程中可能起到作用的活性物质,利用电化学分析和EPR对反应体系内可能存在的持久性自由基以及三种ROS进行了检测。持久性自由基的产生情况以及材料给电子能力EDC值如图2所示。通常持久性自由基的存在意味着生物炭的提供电子能力情况,结合图中的信息来看,EPR图谱中持久性自由基的峰强度与EDC值大小具有一定的相关性,即峰强度越大、EDC值越大。

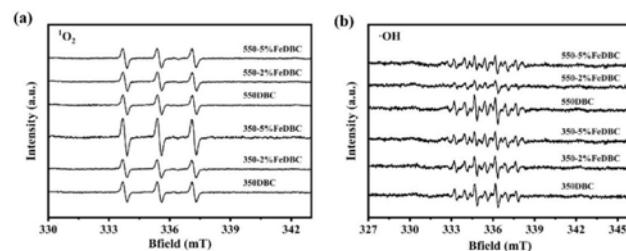


图3 ROS自由基的产生情况

对比图1与图2可以看出,降解效果与持久性自由基的强度并不十分匹配,因此可以判断持久性自由基在光催化降解双酚A的过程中可能没有起到主导作用,更多的可能是在光照过程中产生的含氧活性物质的作用。光照过程中产生的ROS的EPR图谱如图3所示。从图中可以看出在经过光照后,反应体系中均检测到了信号,这表明体系中存在一定量的¹O₂与·OH,表明这些ROS在光催化过程中起着十分重要的作用。结合图1可以看出,DBC降解双酚A的能力与自由基的产生有明显的关系,信号强的组则会有较好的降解效果,并且这些自由基当中,¹O₂的作用更为突出。

3 结论

本研究通过自制DBC并为其负载铁元素探究不同DBC材料对于有机污染物双酚A的光催化降解效果进行了研究。结果表明:(1)高温碳化会减少表面官能团的含量,铁元素的存在会影响含氧官能团的变化;(2)光照条件会诱导体系电子转移过程,诱导DBC表面含氧基团产生ROS从而对有机污染物起到一定消除效果。

[参考文献]

[1]SHAW T J,LUTHER G W,ROSAS R,et al.Fe-catalyzed sulfi de oxidation in hydrothermal plumes is a source of reactive oxygen species to the ocean[J].Proc Natl Acad Sci U S A,2021,118(40):7.

[2]LIAN F,GU S G,HAN Y R,et al.Novel Insights into the Impact of Nano-Biochar on Composition and Structural Transformation of Mineral/Nano-Biochar Heteroaggregates in the Presence of Root Exudates[J].Environmental Science & Technology,2022:10.

[3]FU H Y,LIU H T,MAO J D,et al.Photochemistry of Dissolved Black Carbon Released from Biochar: Reactive Oxygen Species Generation and Phototransformation[J].Environmental Science & Technology,2016,50(3):1218–26.

作者简介:

程雨(1998--),女,汉族,河北临西人,河北工业大学,研究生,研究方向:环境化学。