



铁基生物炭活化过硫酸盐非自由基途径主导高效降解诺氟沙星

王聪聪, 陈家玮

Non-radical pathway dominated highly efficient degradation of norfloxacin using persulfate activation with iron-based biochar

WANG Congcong and CHEN Jiawei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311017>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

乙醇对过硫酸盐氧化地下水苯系物的影响

Effect of ethanol on persulfate oxidation of BTEX in groundwater

韦延梅, 陈余道, 吴圣华, 孟伟 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 142–148

电化学循环井耦合氧化–还原降解地下水三氯乙烯

Electrolytic circulation well coupled with oxidation and reduction for trichloroethylene degradation in groundwater

刘洋, 袁松虎, 张耀强, 刘洋, 蔡其正, 郑云松 水文地质工程地质. 2020, 47(3): 44–51

基于iTOUGH2的生物降解模型全局敏感性时变分析

Temporal variation of global sensitivity analysis for biodegradation model using iTOUGH2

杜建雯, 施小清, 徐红霞, 吴吉春 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 35–42

招远金矿区水体中硫同位素特征及其对污染来源的指示

Characteristics of sulfur isotope in water bodies near the Zhaoyuan gold mine area and its indicative function of pollution sources

贾晓岑, 周建伟, 朱恒华, 余露, 张秋霞, 朱越 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 179–188

生物酶改良淤泥质土的时效强度试验研究

Experimental study of aging strength of the mucky soils improved with bio-enzyme

董辉, 程子华, 刘禹岐, 朱宪明 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 84–94

基于区间非概率可靠性方法的岩溶区桩基下溶洞顶板稳定性评价

Stability evaluation of karst cave roof under pile in karst areas based on the interval non-probabilistic reliability method

秦溯, 李云安, 孙琳 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 81–88



关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: [10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311017](https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311017)

王聪聪, 陈家玮. 铁基生物炭活化过硫酸盐非自由基途径主导高效降解诺氟沙星 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(2): 66-76.
WANG Congcong, CHEN Jiawei. Non-radical pathway dominated highly efficient degradation of norfloxacin using persulfate activation with iron-based biochar[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(2): 66-76.

铁基生物炭活化过硫酸盐非自由基途径主导高效降解诺氟沙星

王聪聪, 陈家玮

(中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 近年来, 环境中新污染物的去除备受关注。其中抗生素诺氟沙星作为一种典型的新污染物, 能够大量富集于土壤中, 威胁到人类健康。已有研究表明, 众多去除手段中, 铁基生物炭活化强氧化剂的方式是一种高效、廉价的原位去除手段。铁的含量、价态和负载情况是影响催化活性的关键因素。然而, 如何将去除能力最大化还尚未探明。因此, 针对土壤中的典型抗生素诺氟沙星, 系统研究了铁基生物炭热解温度和生物质粒径对诺氟沙星的高效去除能力的影响。采用批实验获得了不同铁基生物炭对诺氟沙星的降解效率和能力; 通过自由基猝灭实验结合多种表征探讨了诺氟沙星降解的关键机制。结果表明, 热解温度 900 °C、生物质粒径为 75~150 μm 时制备出的铁基生物炭能够在 10 min 内完全降解诺氟沙星, 并且 3 次使用后仍能保持 50% 的降解能力。通过作用机制分析, 说明诺氟沙星的降解机制是由单线态氧主导的非自由基途径, 硫酸根自由基和羟基自由基起辅助作用。研究构建的催化氧化体系对诺氟沙星降解效率高, 对环境 pH 适用性强, 二次污染风险低, 有望用于土壤中诺氟沙星类污染的修复。

关键词: 铁基生物炭; 过硫酸盐; 抗生素; 热解温度; 生物质粒径; 非自由基途径

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)02-0066-11

Non-radical pathway dominated highly efficient degradation of norfloxacin using persulfate activation with iron-based biochar

WANG Congcong, CHEN Jiawei

(School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In recent years, the removal of new pollutants has been widely concerned. The antibiotic norfloxacin, a typical emerging contaminant, is capable of concentrating in large quantities in the soil and threatening human health. It has been shown that among many removal means, the activation of strong oxidants by iron-based biochar is an efficient and inexpensive in-situ removal method. The content, valence, and loading of iron are the key factors affecting the catalytic activity; however, how to maximize its removal capacity has not been explored yet. This study systematically investigated the effects of pyrolysis temperature and biomass particle size of iron-based biochar on the efficient removal of norfloxacin, a typical antibiotic in soil. The degradation efficiency and capacity of different iron-based biochar for norfloxacin were obtained using batch experiments; the key mechanisms of

收稿日期: 2023-11-06; 修订日期: 2023-12-16

投稿网址: www.swdzgcdz.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41731282)

第一作者: 王聪聪(2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: 2001220016@email.cugb.edu.cn

通讯作者: 陈家玮(1974—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: chenjiawei@cugb.edu.cn

norfloxacin degradation were explored by free radical quenching experiments combined with multiple characterizations. The results show that the iron-based biochar prepared at 900 °C pyrolysis temperature and small biomass particle size (75 ~ 150 μm) exhibit the best removal efficiency and is able to degrade norfloxacin completely within 10 min. Furthermore, it can maintain a 50% degradation capacity after three times use. The mechanism analysis indicates that the non-radical pathway dominates this degradation process by singlet oxygen, while the sulfate and hydroxyl radicals play auxiliary roles. The catalytic oxidation system constructed in this study has high degradation efficiency of norfloxacin, high applicability to environmental pH, and low risk of secondary contamination. It is expected to be used for the remediation of norfloxacin-type contamination in the soil.

Keywords: iron-based biochar; persulfate; antibiotics; pyrolysis temperature; biomass particle size; non-radical pathway

新污染物由于具有较强的环境持久性和生物毒性, 已经成为近年来环境治理的重点关注对象。针对新污染物的管控和治理, 国家相继出台了《新污染物治理行动方案》^[1] 和《重点管控新污染物清单(2023 年版)》^[2]。因此, 新污染物的检测和治理成为学者们广泛关注的方向。抗生素作为新污染物的一种, 被广泛用于预防和治疗人类与动物疾病, 促进畜牧业和水产养殖业的发展^[3]。由于其大量使用与不完全代谢, 抗生素可通过各种途径释放到包气带中, 具有引起地下水污染的风险。人体中积累过多的抗生素会导致免疫力降低、干扰荷尔蒙分泌、造成生理紊乱等^[4]。更重要的是, 抗生素残留会诱导抗生素耐药菌及抗生素抗性基因的累积与扩散, 从而影响抗生素对疾病的防治效果, 最终可能会导致人类“无药可用”^[5]。诺氟沙星(Norfloxacin, NOR)是一种广谱氟喹诺酮类抗生素, 具有抗菌谱广、抗菌力强等特点, 大量用于治疗动物和人类多种感染性疾病, 在包气带中广泛检出^[6~9]。兽药国际协调委员会(Veterinary International Conference on Harmonization, VICH)认定抗生素产生生态毒性效应的阈值为 100 μg/kg。Li 等^[8] 对华北地区施用畜禽粪便有机肥的集约化蔬菜种植区土壤进行调查, 发现诺氟沙星的最大检出量为 288 μg/kg; Morales 等^[9] 借助动态微波辅助提取和在线实时监测的方法对西班牙某污染土壤进行检测, 发现在使用粪肥的土壤中诺氟沙星的平均浓度为 8 mg/kg; Lindberg 等^[10] 报道了瑞典某污水处理系统剩余污泥中诺氟沙星浓度甚至能达 8 000 ~ 11 000 mg/kg。由于 NOR 更容易在固相中富集, 因此, 研究土壤中 NOR 的去除尤为重要。

针对这类污染物, 通过原位化学氧化的手段予以高效降解去除是最有效的去除方法之一^[11]。原位化学氧化技术是最具代表性的土壤修复技术之一, 主要采

用氧化能力强的氧化剂, 如高锰酸钾、双氧水、过硫酸盐等, 将有机污染物氧化降解为无毒或低毒物质^[12~13]。不同的氧化剂具有各自的特点和适用性, 例如, 高锰酸钾与有机污染物反应迅速, 但由于二氧化锰的形成, 容易堵塞土壤孔隙, 影响氧化剂的运输^[14]。双氧水可以快速生成自由基·OH, 高效降解有机污染物, 然而其反应条件仅适用于酸性环境(pH 值小于 3)。此外, 双氧水的安全存储与交通运输也是不可忽视的问题^[15]。近年来, 过硫酸盐由于成本低廉、储存方便, 且具有较广的 pH 环境适用性, 所以, 以其为基础的高级氧化体系的开发成为原位化学氧化技术发展的重要方向^[16]。

尽管过硫酸盐是一种强氧化剂, 但是大多数有机污染物与过硫酸盐的接触反应速率较慢。因此, 通常需要由碱、炭材料、热、紫外线、过渡金属或天然矿物等作为催化剂, 对其进行有效活化, 从而提高反应速率和有机污染物的降解成效。在催化剂的开发使用中, 生物炭及其衍生物, 如铁基生物炭就逐渐发展为一类具有代表性的新型催化剂。它具有原材料来源广、成本低、环境友好、性能优良等多方面优势而广泛应用于水土环境污染修复中^[17~19]。已有研究证实, 铁基生物炭可以有效活化过硫酸盐产生活性氧, 降解有机污染物如双酚 A、头孢氨苄、2, 4-二氯苯氧乙酸等^[20~22]。

铁基生物炭通常由铁氧化物和生物炭基质组成^[14]。铁相被认为是铁基生物炭中最重要的氧化还原活性成分^[23~24], 碳相通过物理化学效应充当支撑基质, 以分散和固定铁基生物炭中的铁颗粒, 并提供电子转移场所^[25~26]。铁作为重要的氧化还原活性成分, 理论上含量提升, 可以明显改变其氧化还原催化活性^[27]; 其次, 铁价态的改变, 如 Fe(0) 可以提升铁基生物炭的电

子传输能力,进而影响其催化活性;同时,不同的铁价态还可以改变氧化还原体系中有机污染物的降解途径或路径^[28]。为此,学者们试图通过对铁基生物炭进一步改性,提升其中的铁含量,在前处理阶段时,增加原材料混合时铁盐的比例,同时提高生物炭制备时的热解温度等。Chen 等^[29]研究结果表明,当热解温度在 500 ~ 700 °C 时,铁基生物炭中的 Fe(II) 含量从 0.9% 增至 16.8%。但是在实际应用中,直接增加铁盐的原料比例会导致材料成本上升、铁盐利用率不易控制等实际问题。

除铁含量与铁价态外,铁的负载情况亦是影响铁基生物炭催化活性的一个重要因素,例如铁的均匀分散,以及更多地分布在生物炭外侧等,都有利于提升其催化活性^[30]。通常,使用更合适的生物质、其他元素掺杂等方式都能在一定程度上改善铁在生物炭上的负载情况^[30]。但其他元素的掺杂会带来成本上升、二次污染风险等问题,因此,通过对生物质本身的调控改变铁基生物炭中铁负载情况是切实可行的。粒径是生物质的一个重要参数,此前,已有研究表明小粒径生物质制备成的生物炭在污染物吸附等方面具有天然的优势^[31~32],然而,关于生物质粒径对铁基生物炭催化活化能力影响的相关研究较少,尤其是生物质粒径对铁基生物炭中铁负载情况的影响尚未明确。

为此,本文从粒径影响作用的角度对铁基生物炭的改性进行探索,综合考虑铁含量、价态以及负载情况的影响。若铁能够均匀分散,特别是更多地分布在生物炭基质外侧表面,能更有利于增强其催化活性。所以,本文通过浸渍-热解法制备铁基生物炭,系统研究热解温度和生物质粒径对铁基生物炭中铁的含量、价态以及负载情况的影响,评估其用于活化一种过硫酸盐——过二硫酸盐(peroxydisulfate, PDS)降解诺氟沙星的性能和效果,通过自由基猝灭实验确定该氧化体系中的活性氧成分,从而厘清 NOR 高效降解的主要途径和作用机制。由于实际土壤环境的复杂性,土壤的孔隙度、含水量、天然有机质等都可能对体系中 NOR 的降解产生影响,导致无法很好地探明铁基生物炭对诺氟沙星的降解机制。因此,本研究首先在水体系下,探讨了不同热解温度和生物质粒径的铁基生物炭去除 NOR 的过程和关键机制。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、无水乙醇(C₂H₅OH)、

叔丁醇(tert-butanol, TBA)购自国药集团化学试剂有限公司;诺氟沙星(NOR>98%)、过硫酸钠(Na₂S₂O₈)购自ANPEL 实验科技股份有限公司;二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、糠醇(furfuryl alcohol, FFA)购自上海麦克林科技生化有限公司。所有化学品均为分析纯,未经进一步纯化处理。实验用水为去离子水,电阻率为 18.25 MΩ·cm。

1.2 铁基生物炭制备与表征

生物质原料花生壳采自河南省商丘市宁陵县,花生壳经去离子水清洗,在 70 °C 烘箱中干燥 12 h,破碎后在 100 目和 200 目标准筛中过筛,得到粒径 75 ~ 150 μm 的花生壳颗粒。称取 10 g,将其放入含有 100 mL FeCl₃(约 0.357 mol/L)溶液中(生物质与铁的质量比为 10 : 2),在室温下以 180 rpm 振荡 30 min,然后在 70 °C 下干燥 24 h。将得到的混合物材料置于氮气氛围下的管式炉中热解,升温速率控制在 5 °C/min,在达到目标温度 700 °C 后热解 2 h,随后自然降温,待冷却至常温取出,黑色固体产物记为 Fe-BC₍₇₀₀₎;同样地,获得在 800, 900 °C 热解温度条件下的铁基生物炭 Fe-BC₍₈₀₀₎ 和 Fe-BC₍₉₀₀₎。为了探究生物质粒径的影响,将原始花生壳破碎后放入 18, 35, 100, 200 目筛网中过筛,分别得到粒径为 425 ~ 1 000 μm、150 ~ <425 μm、75 ~ <150 μm 的花生壳颗粒,用上述制备过程获得 900 °C 的铁基生物炭,分别标记为 Fe-BC_(425 ~ 1 000)、Fe-BC_(150 ~ 425) 和 Fe-BC_(75 ~ 150)。

生物炭的晶体结构采用 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)(Cu Kα 射线, λ = 1.541 78 Å)分析表征。生物炭的表面元素及化学形态利用 X 光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析表征。

1.3 铁基生物炭活化 PDS 降解 NOR

NOR 降解实验在 250 mL 棕色反应瓶中进行,内含 200 mL 溶液,其中 NOR 浓度为 30 mg/L,催化剂投加量为 0.5 g/L, PDS 浓度为 3 mmol/L。棕色反应瓶置于(25±1) °C 的 180 rpm 避光摇床中,在一定间隔时间内提取上清液,经 0.22 μm 滤膜过滤和等量乙醇猝灭后,测定 NOR 剩余质量浓度。为探究环境 pH 值对 NOR 降解的影响,使用 0.01 mol/L HNO₃ 和 0.01 mol/L NaOH 分别调节溶液初始 pH 值为 5, 7, 9, 在此条件下进行 NOR 降解实验。实验进行 3 h 后,取样,测定 NOR 剩余质量浓度。Fe-BC/PDS 体系中 NOR 的吸附量通过解吸实验确定。降解反应 3 h 后过滤,将所得 Fe-BC 低温干燥后,置于含 200 mL 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中避光振荡 24 h。提取上清液,测定 NOR 解吸

浓度。所有批实验均含空白实验和控制实验并重复2次。

通过重复降解实验评估铁基生物炭的持续催化能力。具体来说, NOR降解实验结束后(3 h), 抽滤得到生物炭固体, 用去离子水和乙醇反复冲洗所得固体粉末3次。将洗净后的固体粉末置于真空干燥箱中, 于40 °C下真空干燥至恒重。用干燥后的样品再次进行NOR降解实验, 测定NOR剩余质量浓度。

NOR的浓度是利用高效液相色谱仪(LC-20A, 岛津)测得, 使用外标法定量。分析条件为: C18反相色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相80:20(V:V)磷酸(0.5%)/乙腈, 流速1 mL/min, 检测波长254 nm, 柱温35 °C, 注射液体积10 μL。该条件下NOR保留时间为6.5 min。

1.4 铁基生物炭中Fe浸出实验

采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, 光谱蓝)定量测量铁基生物炭中的Fe金属离子, 使用德国Kleve光谱分析仪器。其中铁基生物炭总铁含量通过消解实验测定。将一定量Fe-BC加入到过量的王水(HNO₃与HCl体积比为1:3)和HF中, 于通风橱中加热3~4 d充分消解, 稀释后过滤取上清液测定铁离子浓度。表面铁/活性铁含量采用硝酸浸没实验得到。将0.05 g Fe-BC浸没在含10 mL体积分数为10%的硝酸的离心管中, 然后在180 rpm的避光摇床上摇晃24 h。离心后过滤, 将上清液稀释后, 测定从催化剂中浸出的表面铁/活性铁。铁基生物炭使用过程中

的铁离子淋滤量亦通过ICP-OES测量, 在每次实验结束后(3 h), 提取上清液, 过0.22 μm滤膜后上机测量。每个样品均包含2个平行样。

1.5 淬灭实验

淬灭实验是在NOR降解实验开始前, 分别加入0, 10, 100 mmol/L的甲醇淬灭剂以定向淬灭体系内的活性氧, 其它实验条件与NOR降解实验条件相同。在反应进行3, 24 h后, 取上清液, 经0.22 μm滤膜过滤和等量乙醇淬灭后, 测定NOR剩余质量浓度。以叔丁醇、二甲基亚砜、糠醇为淬灭剂的实验以同样的方式进行, 所有淬灭实验重复2次。

2 结果

2.1 NOR降解动力学

为了探究不同裂解温度制备的铁基生物炭的催化能力, 开展批实验进行对比研究, 以体系中仅有NOR作为空白组, 以仅有NOR和PDS作为对照组。NOR的降解动力学实验结果见图1(a), NOR在水溶液体系中性质较为稳定, 本身不会发生降解, 且单一的0.3 mmol/L PDS对30 mg/L NOR的氧化降解效果可以忽略不计。与此对比, 经3种不同温度0.5 g/L铁基生物炭Fe-BC₍₇₀₀₎、Fe-BC₍₈₀₀₎和Fe-BC₍₉₀₀₎催化PDS作用后, NOR去除率在5 min分别达到38.50%、63.50%和99.80%。由此可知, 高温条件下制备的铁基生物炭对于过硫酸盐具有极好的催化活性, 能够高效去除有机污染物。

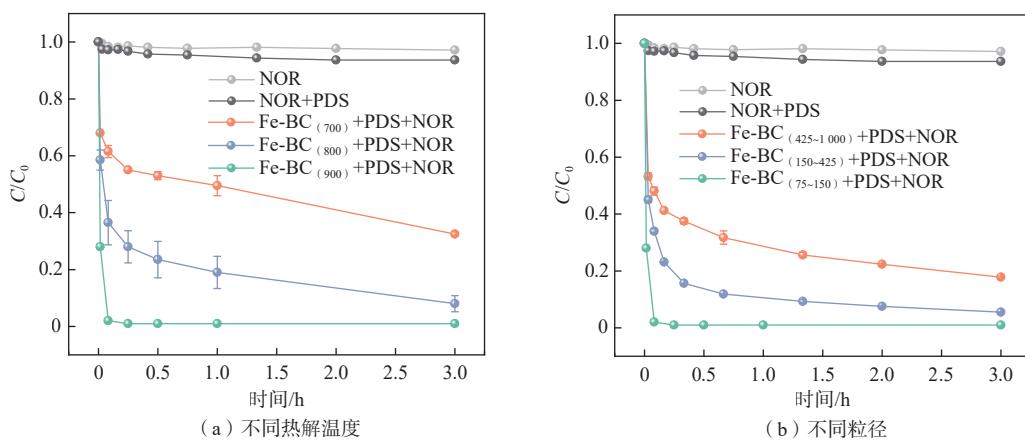


图1 不同Fe-BC催化降解NOR效果对比

Fig. 1 Comparison of catalytic effect of different Fe-BC

注: \$C\$表示NOR质量浓度; \$C_0\$表示NOR初始质量浓度。

为了对比探究不同粒径原材料对于铁基生物炭性能的影响, 分别评估3种粒径范围的铁基生物炭样品Fe-BC_(75~150)、Fe-BC_(150~425)和Fe-BC_(425~1000)催化活

化PDS降解NOR的效果。同样地, 以体系中仅有NOR作为空白组, 以仅有NOR和PDS作为对照组。实验结果见图1(b), NOR去除效率与生物质粒径呈现明显

相关,小粒径($75\sim150\mu\text{m}$)、中等粒径($150\sim425\mu\text{m}$)、大粒径($425\sim1000\mu\text{m}$)的Fe-BC活化PDS在5 min对NOR的降解去除率分别为99.80%、66.14%、52.90%。由此可知,小粒径Fe-BC_(75~150)的催化性能具有明显优势。

2.2 铁基生物炭稳定性

前文研究结果表明,900 °C高温 $75\sim150\mu\text{m}$ 小粒径铁基生物炭Fe-BC_(75~150)活化PDS能够高效去除水中抗生素NOR。为了进一步评估该催化剂的适用稳定性,本研究开展了pH值环境影响实验以及持久性效果评价。

环境pH值是影响碳基材料催化过硫酸盐去除有机污染物的重要因素,例如,Yu等^[33]制备的400~800 °C磁性氮掺杂生物炭在pH值为2.17时,对四环素(tetracycline, TC)的降解效率普遍高于80%,随着环境pH逐渐升高为8.17,TC的降解效率也逐渐降低至20%左右;Zhu等^[34]制备的生物炭负载的纳米零价铁镍双金属复合材料在催化活化PDS去除NOR时,随着环境pH值由3逐渐升高至9,复合材料对NOR的降解能力降低了20%,降解速率降低了50%以上。因此,在水溶液体系初始pH值为5,7,9的条件下分别进行

NOR降解实验,考虑到地下水适用环境,以10 mmol/L碳酸氢钠为背景溶液(pH值为8.2)同步开展NOR降解实验,结果见图2(a)。以900 °C高温 $75\sim150\mu\text{m}$ 小粒径铁基生物炭Fe-BC_(75~150)和PDS构建的氧化降解体系受初始酸碱性环境的影响很小。说明铁基生物炭催化活化PDS体系具有良好的pH范围适用性,推测能够较好地应用于水土有机污染修复。

为评估铁基生物炭的持续催化能力,在催化降解实验结束后重新注入污染液,在相同初始条件下进行重复降解实验。同步跟踪测试铁离子的浸出释放量,实验结果见图2(b)(c)。再次注入污染液后,NOR降解率从100%降至73.49%;3次注入后,降至48.95%。可见持续使用会造成NOR降解率明显下降,但仍会保持一定的降解能力。究其原因,应该与铁基生物炭长时间使用导致表面铁氧化,使催化剂在电子转移方面不再具有优势,产生的活性氧随之显著减少有关。由图2(c)可知,由于炭表面的铁氧化,导致浸出的铁离子含量普遍较低,不超过0.05 mg/L,含量不到铁基生物炭初始铁含量的0.04%,这极大程度避免了铁基生物炭对环境的二次污染。

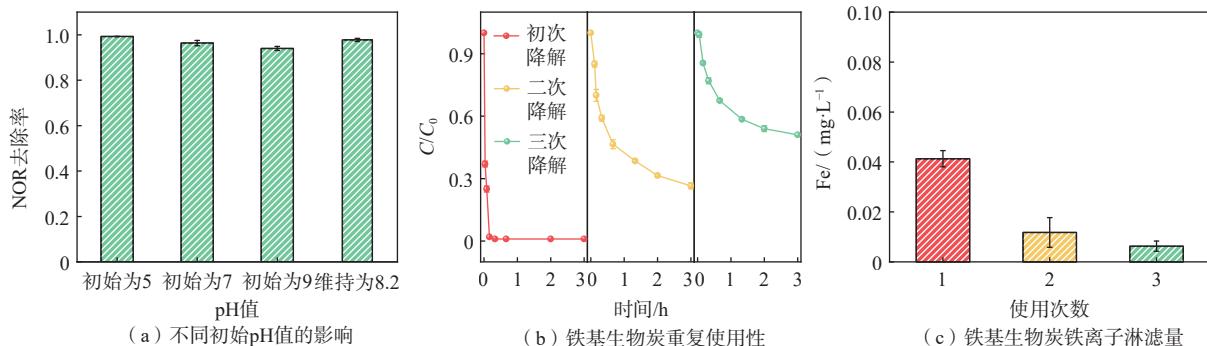


图2 铁基生物炭稳定性

Fig. 2 Stabilization of iron-based biochar

3 讨论

3.1 热解温度和生物质粒径控制NOR的降解速率

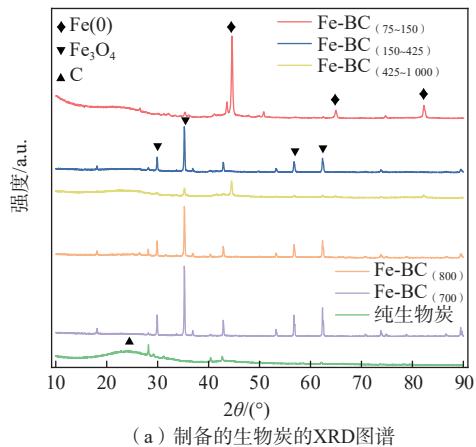
900 °C高温 $75\sim150\mu\text{m}$ 小粒径铁基生物炭Fe-BC_(75~150)的催化性能具有明显优势。对于不同热解温度的生物炭,热解温度的升高理应可以提升铁基生物炭中的Fe含量,从而提升对过硫酸盐的活化效果^[29]。对于小颗粒生物炭,一般具有更大的比表面积和更多的孔结构,能够提供更多的吸附位点,促进原位吸附降解。Jin等^[31]在研究中发现粒径小的生物炭对磺胺甲噁唑(sulfamerazine, SMT)的催化降解效率更高;通过对比实验,发现将原来大粒径生物炭碾磨成小粒径生物炭后,对SMT降解贡献与原来大粒径生

物炭没有显著差异。显然,仅考虑单一的粒径因素影响生物炭的应用效果是片面的,应该考虑到小粒径生物质在热解过程中导致的生物炭性质的特殊改变。例如,Hu等^[35]研究发现多层石墨烯结构和纳米晶体结构更容易倾向于存在于生物炭的小颗粒中,有助于吸附疏水性有机污染物,同时石墨烯结构也可以明显促进氧化还原反应过程中电子转移。由此推测,在较小尺寸的铁基生物炭样品中,由于其更大的比表面积使得其附着更多的铁,一方面促进电子转移速率,另一方面也能促进对过硫酸盐的催化活化。

因此,本文通过X射线衍射表征合成的生物炭样品的晶体结构,XRD谱图见图3(a)。对于生物炭样

品, 在 2-Theta(2θ) 为 26.16° 和 29.39° 处出现衍射峰, 可以确认为碳石墨相 (JCPDS No.1487-600), 说明花生壳原材料在热解后已充分碳化。对于铁基生物炭样品, 有几个明显的衍射峰 30.09°、35.42°、62.53°、73.99°, 分别对应于 Fe_3O_4 (220)(311)(440)(622) 晶面 (JCPDS No.19-0629)。2-Theta 为 44.6°、65.0° 和 82.3° 处的衍射峰, 与 $\alpha\text{-Fe}^0$ 的 (100)(200)(211) 晶面吻合, 证实了在铁

基生物炭中有零价铁的生成 (JCPDS No.06-0696)。通过对比 5 种铁基生物炭样品, 可以发现, 本研究中, 最小粒径范围的高温 900 °C 铁基生物炭 $\text{Fe-BC}_{(75 \sim 150)}$ 中 $\text{Fe}(0)$ 的含量较高且没有发现明显的 Fe_3O_4 峰, 这在一定程度上表明存在较多的零价铁, 而其它 4 种铁基生物炭中铁主要以 Fe_3O_4 的形式存在。



(a) 制备的生物炭的XRD图谱

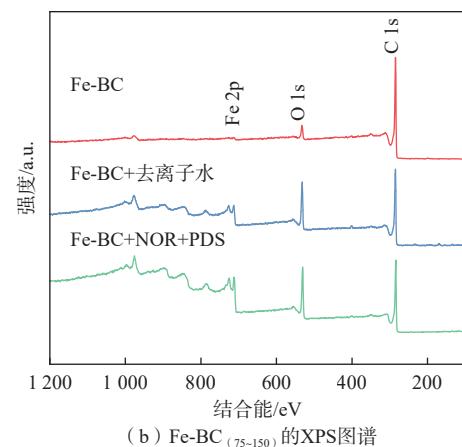
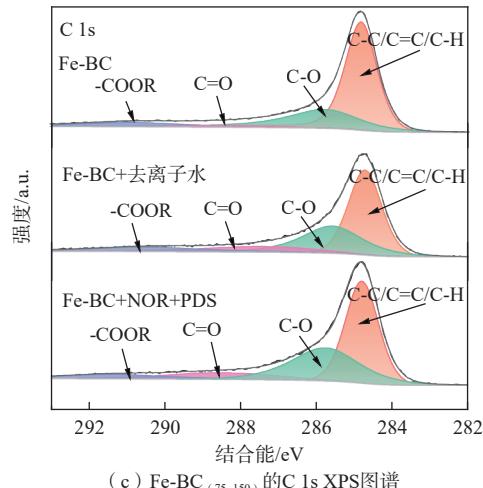
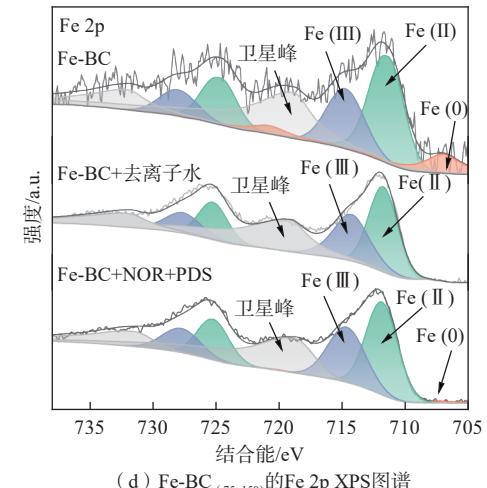
(b) $\text{Fe-BC}_{(75 \sim 150)}$ 的XPS图谱(c) $\text{Fe-BC}_{(75 \sim 150)}$ 的 C 1s XPS图谱(d) $\text{Fe-BC}_{(75 \sim 150)}$ 的 Fe 2p XPS图谱

图 3 铁基生物炭表征

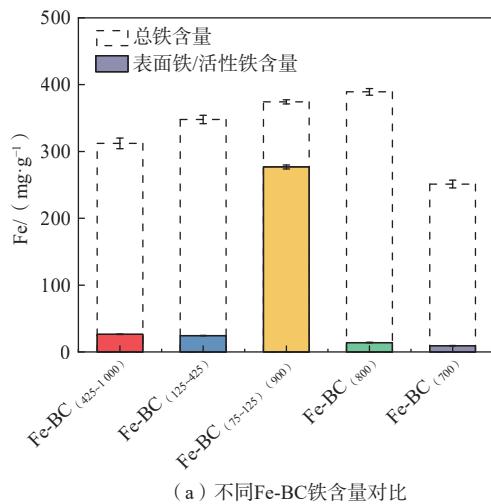
Fig. 3 Characterization of iron-based biochar

进一步采用 X 射线光电子能谱分析铁基生物炭样品 $\text{Fe-BC}_{(75 \sim 150)}$ 的元素组成和价键性质, 见图 3(b)。对比原始铁基生物炭 $\text{Fe-BC}_{(75 \sim 150)}$ 、经历水溶液空白对照实验 ($\text{Fe-BC}_{(75 \sim 150)} +$ 去离子水) 以及催化降解反应实验 ($\text{Fe-BC}_{(75 \sim 150)} + \text{NOR} + \text{PDS}$) 后的样品表征。根据位于 284.6 eV 处的 C 1s 峰, 对所有 XPS 光谱结合能进行校准, 见图 3(c), 结合能为 285.6, 286.5, 289.39 eV 的峰分别对应于 C-C/C=C/C-H、C-OH 和 C=O^[36]。根据图 3(d) 中铁基生物炭的 Fe 2p 谱图, 可知位于 707.30, 711.25, 715.15 eV 处的峰对应于 Fe(0)、Fe(II) 和 Fe(III)^[37]。值

得注意的是, 与 XRD 谱图不同, XPS 谱图显示铁基生物炭中的 Fe 大多数价态为 Fe(II) 和 Fe(III), Fe(0) 的含量不足 10%, 这一方面可能是因为样品在送样测试过程中不可避免地发生表面氧化, 另一方面是因为 XPS 表征适宜透射深度一般只有表面 3~10 nm, 仅涉及样品的表面性质。从样品表征可以看出, 新鲜制备的铁基生物炭 Fe-BC 中零价铁的含量约为总铁的 10%, 当 Fe-BC 单独在水溶液中, 表面零价铁容易被水或溶解氧氧化, 当 Fe-BC 在水溶液中催化活化 PDS 降解 NOR 后, Fe-BC 表面上的零价铁含量仅剩 1.68%, 绝

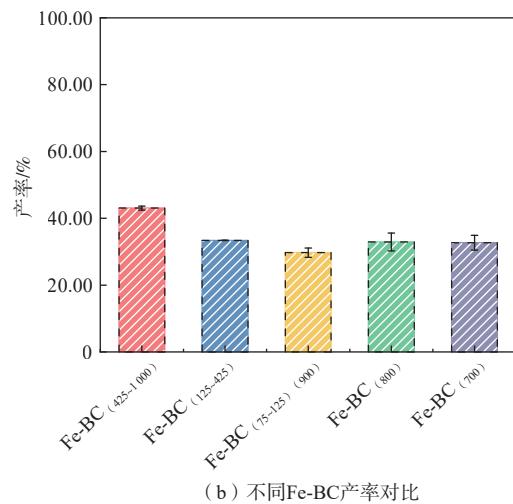
大多数已参与高级氧化反应。

鉴于铁在铁基生物炭催化能力中起到的关键作用,本文对比研究不同温度、不同粒径铁基生物炭Fe-BC的铁负载情况。通过对样品进行消解,测试结果见图4(a),对于同样温度、3种不同粒径的Fe-BC,铁含量随着粒径的减小而逐渐增加,如Fe-BC_(425~1000)中Fe含量为349.53 mg/g,Fe-BC_(75~150)中Fe含量为409.19 mg/g。



(a) 不同Fe-BC铁含量对比

对于不同温度的铁基生物炭,总铁含量随温度的升高而逐渐增加。这可能也与生物炭(质量Fe-BC/生物质+净铁)的产率密切相关。如图4(b)所示,制备出的Fe-BC_(425~1000)、Fe-BC_(150~425)、Fe-BC_(75~150)产率分别为42.3%、37.2%、35.2%。可以看出,生物质粒径越小,热解温度越高,炭产量越小,总产量越低,相对铁含量越高。



(b) 不同Fe-BC产率对比

图4 不同Fe-BC铁含量、产率对比

Fig. 4 Comparison of iron content, yield of different Fe-BC

以上铁基生物炭的总铁含量差异不明显,但表面铁/活性铁含量差异较大。如图4(a)所示,Fe-BC_(425~1000)和Fe-BC_(150~425)的表面铁/活性铁含量仅为26.34,24.44 mg/g,而Fe-BC_(75~150)的表面铁/活性铁含量可达到235.33 mg/g,是前者的9倍以上;同样地,相对900 °C高温制备出的铁基生物炭表面铁/活性铁含量是相对低温800,700 °C的10倍以上。高比表面积的小粒径生物炭具有更好的铁结合能力,大部分的活性铁物质分布在生物炭表面,明显提高了生物炭和铁之间的协同作用,促进了过硫酸盐的活化,进而加速有机污染物的氧化降解。对于不同温度铁基生物炭,低温生物炭的孔隙较少,但孔隙尺寸较大;孔隙少导致生物炭与铁的结合能力降低,大孔径使铁倾向于嵌入生物炭内部,从而限制铁的催化活性以及炭和铁之间的协同作用^[38]。

3.2 铁基生物炭催化降解NOR作用机理

铁基生物炭Fe-BC_(75~150)催化活化PDS表现出对NOR降解效率极高。以Fe-BC_(75~150)/PDS体系为例探究NOR的降解作用机理。为了明确NOR是被吸附富集在Fe-BC的表面还是氧化降解去除,通过解吸实验探究吸附与降解对NOR去除的贡献。如图5(a)所

示,在铁基生物炭Fe-BC单独处理NOR实验中,经过3 h,NOR去除率为62.08%,其中55.39%能被解吸出来,表明铁基生物炭对NOR具有较好的吸附作用,也可以作为物理吸附去除的手段。但是,当铁基生物炭Fe-BC用于催化活化PDS处理NOR,可以看到NOR的去除率为94.50%,其中仅有8.19%被解吸出来,表明Fe-BC/PDS体系能够充分氧化降解NOR,化学降解作用远大于物理吸附。通过对体系中的总有机碳(total organic carbon, TOC)进一步分析测试,结果见图5(b),体系中TOC由16.53 mg/L降至11.43 mg/L,超过25%的NOR被氧化为无机碳形式,其余的可能以中间有机物形式存在。

为了探究NOR降解作用机理,尤其是参与氧化降解的主要活性氧,根据淬灭剂与活性物种作用的不同反应速率进行定性。例如,SO₄⁻和·OH是体系中代表性自由基^[39],甲醇(methanol, MeOH)对2种自由基均具有较好的淬灭作用,与SO₄⁻反应速率常数($k_{SO_4^-}$)为 $1.6 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7$ L/(mol·s),与·OH反应速率常数(k_{OH})为 $1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9$ L/(mol·s),而叔丁醇对·OH的反应速率常数(k_{OH})较高为 $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8$ L/(mol·s),但对SO₄⁻的反应速率常数($k_{SO_4^-}$)较低为 $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times$

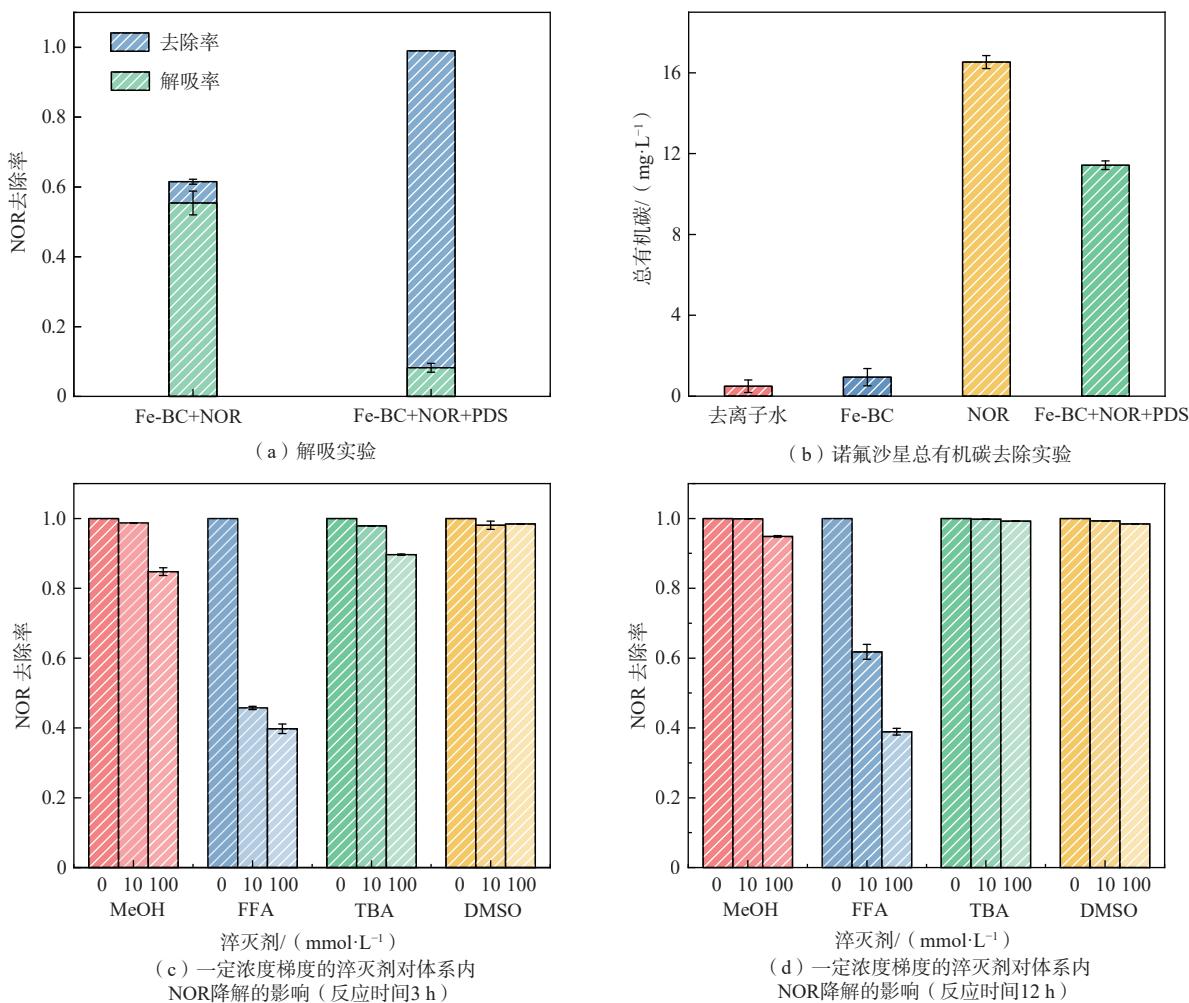


图 5 解吸实验及活性氧的检验

Fig. 5 Desorption experiments and reactive oxygen species detection

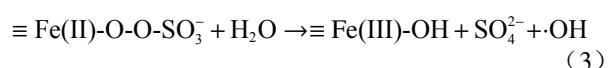
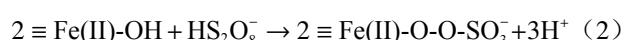
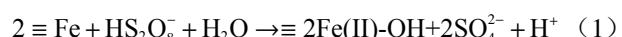
$10^5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 因此 TBA 常用于对·OH 的定向淬灭。

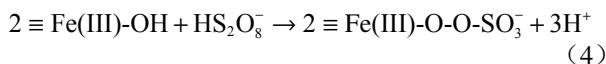
淬灭实验确定活性物种结果见图 5(c), 当 MeOH 浓度为 10 mmol/L 时, NOR 降解效果没有受到影响; 当 MeOH 浓度增大至 100 mmol/L 时, NOR 降解被抑制了 15% 左右, 因此, 可以推断, SO_4^{2-} 和·OH 的淬灭对体系 NOR 的降解有一定的影响, 但是影响作用不大, 并且只有在 MeOH 大剂量时, 抑制影响才会显现。同理, ·OH 的淬灭对体系 NOR 降解影响也很小。所以, 除了自由基途径, NOR 的降解应存在重要的非自由基途径。

O_2^- 和 ${}^1\text{O}_2$ 是与非自由基途径密切相关的活性物种, 通常会发生在炭材料、过渡金属氧化物、PDS/PMS 体系中^[39–41]。为此, 本文进一步使用淬灭剂确认 O_2^- 和 ${}^1\text{O}_2$ 在 NOR 降解过程中的作用。二甲基亚砜是 O_2^- 和表面活性位点良好的淬灭剂, 糜醇对 ${}^1\text{O}_2$ 的淬灭效果较好 ($k_{(\text{FFA}, {}^1\text{O}_2)} = 1.2 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$), 相应淬灭实验结果如图 5(c) 所示。 ${}^1\text{O}_2$ 的淬灭对体系中 NOR 的降解具有显著影响; 而 O_2^- 和表面活性位点的淬灭对 NOR 的降解

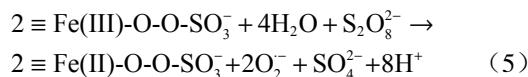
没有明显影响, 由此推断 ${}^1\text{O}_2$ 的存在是实验研究中高级氧化体系降解 NOR 十分重要的非自由基途径。此外, 当淬灭实验进行到 24 h 时, 可以观测到 SO_4^{2-} 和·OH 的淬灭对 NOR 的降解几乎再无影响, 见图 5(d)。可见当催化降解反应的时间足够时, ${}^1\text{O}_2$ 的持续存在能够将水中 NOR 完全降解去除。

经过研究和对 NOR 氧化降解作用机制的分析研判, 可以认为该降解过程主要为非自由基主导。可能的降解机理如下所述: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在零价铁和石墨碳的作用下, 分解形成中间体 O_2^- , 最终形成分散在溶液体系中的单线态氧 ${}^1\text{O}_2$ 。具体反应为, 零价铁在水中被过硫酸盐氧化成亚稳定的 $\text{Fe}(\text{III})$ ^[42–43]:





在亚稳态 Fe(III)作用下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 键体断裂形成中间体 O_2^- :



O_2^- 直接氧化或重组形成游离在水溶液中的 ${}^1\text{O}_2$:



最终促进 NOR 的降解:



同样地,得益于零价铁与石墨烯的高导电性, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 也可以从石墨碳和零价铁的表面失去电子,直接生成中间体 O_2^- ^[44]:

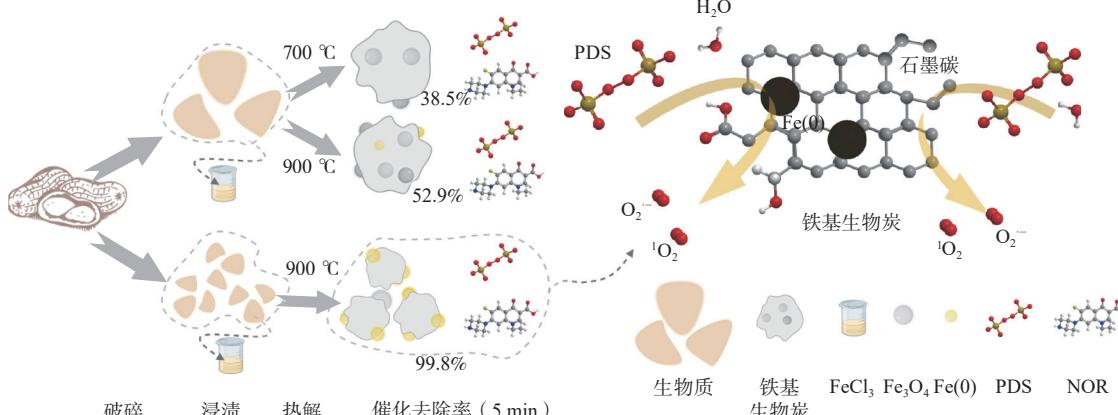


图 6 铁基生物炭制备流程及诺氟沙星降解机理示意图

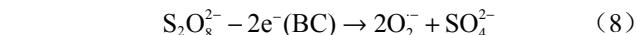
Fig. 6 Schematic diagrams of the preparation process of iron-based biochar and the degradation mechanism of norfloxacin

4 结论

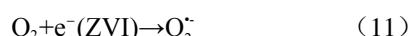
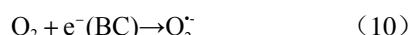
(1)以花生壳和三氯化铁为原料,通过浸渍-热解法获得 900 °C 铁基生物炭,催化活化过硫酸盐对水中抗生素诺氟沙星具有高效去除能力。在生物炭投用量为 0.5 g/L、过硫酸盐浓度为 3 mmol/L 催化氧化体系条件下,10 min 内能够完全降解 30 mg/L 诺氟沙星。

(2)生物质原材料较小粒径颗粒 75~150 μm 制备的 900 °C 铁基生物炭中铁含量较高,表面/活性铁含量达 235.33 mg/g,对诺氟沙星的有效降解去除效率作用明显。

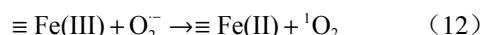
(3)自由基猝灭实验证实,铁基生物炭活化过硫酸盐降解诺氟沙星过程,是由非自由基单线态氧主导的降解过程。900 °C 铁基生物炭中存在的零价铁显著提高了体系内电子转移能力,诱导过硫酸盐产生大量单线态氧。



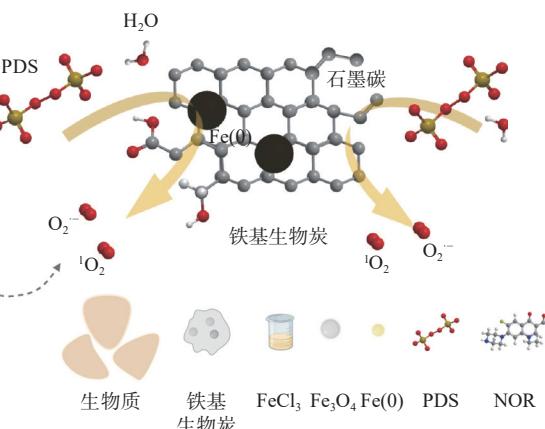
由于零价铁 ZVI、生物炭 BC、过硫酸盐 PDS 和抗生素 NOR 之间的电子转移,吸附的 O_2 可直接获得电子形成 O_2^- :



进而重组为单线态氧 ${}^1\text{O}_2$ 降解 NOR^[44]。此外,Fe(II)/Fe(III) 之间的循环作用也有助于 O_2^- 形成 ${}^1\text{O}_2$:



铁基生物炭活化 PDS 催化降解 NOR 的作用机制过程表示为图 6,可以得到 NOR 降解机理。



非自由基降解路径使得该催化氧化体系具有良好的 pH 范围适用性,在水体系中,降解效率高、具有一定的持续降解能力、二次污染风险低。后续将在模拟土壤中进行系列实验,探究在土壤环境中该铁基生物炭催化降解性能。

参考文献 (References) :

- [1] 中华人民共和国国务院. 新污染物治理行动方案 [R]. 北京, 2022. [State Council of the People's Republic of China. Action plan for new pollutants treatment[R]. Beijing, 2022. (in Chinese)]
- [2] 中华人民共和国国务院. 重点管控新污染物清单 (2023 年版) [R]. 北京, 2022. [State Council of the People's Republic of China. List of key controlled new pollutants (2023 edition)[R]. Beijing, 2022. (in Chinese)]
- [3] NISHA A. Antibiotic residues: A global health hazard[J].

- [6] 戴轩宇,蔡沐涵. 快速溶剂萃取-固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定土壤中19种抗生素残留 [J]. 环境科技, 2023, 36(5): 66 – 72. [DAI Xuanyu, CAI Muhan. Determination of 19 antibiotics in soil by accelerated solvent extraction-solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Environmental Science and Technology, 2023, 36(5): 66 – 72. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 郭子宁,王旭升,向师正,等. 再生水入渗区典型抗生素分布特征与地下水微生物群落影响因素研究 [J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 451 – 462. [GUO Zining, WANG Xusheng, XIANG Shizheng, et al. Distribution characteristics of typical antibiotics in reclaimed water infiltration area and influencing factors of groundwater microbial community[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 451 – 462. (in Chinese with English abstract)]
- [8] LI Xuewen, XIE Yunfeng, LI Canglin, et al. Investigation of residual fluoroquinolones in a soil–vegetable system in an intensive vegetable cultivation area in Northern China[J]. Science of the Total Environment, 2014, 468/469: 258 – 264.
- [9] MORALES MUÑOZ S, LUQUE GARCÍA J L, LUQUE DE CASTRO M D. Continuous microwave-assisted extraction coupled with derivatization and fluorimetric monitoring for the determination of fluoroquinolone antibacterial agents from soil samples[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1059(1/2): 25 – 31.
- [10] LINDBERG R H, OLOFSSON U, RENDAHL P, et al. Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3): 1042 – 1048.
- [11] JIANG Canlan, JI Yuefei, SHI Yuanyuan, et al. Sulfate radical-based oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, mechanisms and effects of natural water matrices[J]. Water Research, 2016, 106: 507 – 517.1
- [12] 陈凯,刘菲,杨梓涵,等.原位化学氧化修复工程中氧化剂需求量的测算研究现状 [J]. 岩矿测试, 2023, 42(2): 271 – 281. [CHEN Kai, LIU Fei, YANG Zihan, et al. Review on the determination of oxidant demand for in-situ chemical oxidation application[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 271 – 281. (in Chinesewith English abstract)]
- [13] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2010, 40(1): 55 – 91.
- [14] POULSON S R, NARAOKA H. Carbon isotope fractionation during permanganate oxidation of chlorinated ethylenes (cDCE, TCE, PCE) [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(15): 3270 – 3274.
- [15] BOKARE A D, CHOI W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 275: 121 – 135.
- [16] ZHANG Xiangmin, DAMACHARLA D, MA D, et al. Quantitative proteomics reveals novel protein interaction partners of PP2A catalytic subunit in pancreatic β -cells[J]. Molecular and Cellular Endocrinology, 2016, 424: 1 – 11.
- [17] LUO Jiayi, YI Yuanqiang, YING Guangguo, et al. Activation of persulfate for highly efficient degradation of metronidazole using Fe(II)-rich potassium doped magnetic biochar[J]. Science of the Total Environment, 2021, 819: 152089.
- [18] YAO Shuhua, CHEN Xuejing, GOMEZ MA, et al. One-step synthesis of zerovalent-iron-biochar composites to activate persulfate for phenol degradation[J]. Water science and technology, 2019, 80(10): 1851 – 1860.
- [19] MAGIOGLOU E, FRONTISTIS Z, VAKROS J, et al. Activation of persulfate by biochars from valorized olive stones for the degradation of sulfamethoxazole[J]. Catalysts, 2019, 9(5): 419.
- [20] HUONG P T, JITAE K, ALTAHTAMOUNI T M, et al. Novel activation of peroxymonosulfate by biochar derived from rice husk toward oxidation of organic contaminants in wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101037.
- [21] SONG Haocheng, LI Qiang, YE Yuxuan, et al. Degradation of cephalaxin by persulfate activated with magnetic loofah biochar: Performance and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 272: 118971.
- [22] HONGH Qiaofeng, LIU Chao, WANG Zhengbei, et al. Electron transfer enhancing Fe(II)/Fe(III) cycle by sulfur and biochar in magnetic FeS@biochar to active peroxymonosulfate for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417(2): 129238.
- [23] LI Xiaodong, CAO Huizhen, CAO Yuan, et al. Insights into the mechanism of persulfate activation with biochar composite loaded with Fe for 2, 4-dinitrotoluene degradation[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 341: 117955.

- [24] XU Zibo, WAN Zhonghao, SUN Yuqing, et al. Unraveling iron speciation on Fe-biochar with distinct arsenic removal mechanisms and depth distributions of As and Fe[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131489.
- [25] LI Shasha, SHAO Liming, ZHANG Hua, et al. Quantifying the contributions of surface area and redox-active moieties to electron exchange capacities of biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122541.
- [26] XU Zibo, WAN Zhonghao, SUN Yuqing, et al. Electroactive Fe-biochar for redox-related remediation of arsenic and chromium: Distinct redox nature with varying iron/carbon speciation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 430: 128479.
- [27] LUO Jiayi, YI Yunqiang, YING Guangguo, et al. Activation of persulfate for highly efficient degradation of metronidazole using Fe(II)-rich potassium doped magnetic biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 819: 152089.
- [28] WANG Kun, SUN Yuebing, TANG Jingchun, et al. Aqueous Cr(VI) removal by a novel ball milled Fe⁰-biochar composite: Role of biochar electron transfer capacity under high pyrolysis temperature[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125044.
- [29] CHEN Yidi, BAI Shunwen, LI Ruixiang, et al. Magnetic biochar catalysts from anaerobic digested sludge: Production, application and environment impact[J]. *Environment International*, 2019, 126: 302 – 308.
- [30] GUO Lijun, ZHAO Liming, TANG Yuling, et al. An iron-based biochar for persulfate activation with highly efficient and durable removal of refractory dyes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 106979.
- [31] JIN Zilan, XIAO Shuangjie, DONG Haoran, et al. Adsorption and catalytic degradation of organic contaminants by biochar: Overlooked role of biochar's particle size[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126928.
- [32] MA Shaoqiang, JING Fanqi, Sohi S P , et al. New insights into contrasting mechanisms for PAE adsorption on millimeter-, micron- and nano-scale biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(18): 18636-18650.
- [33] YU Jiangfang, TANG Lin, PANG Ya, et al. Magnetic nitrogen-doped sludge-derived biochar catalysts for persulfate activation: Internal electron transfer mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 146 – 159.
- [34] ZHU Fang, WU Yuanyuan, LIANG Yukun, et al. Degradation mechanism of norfloxacin in water using persulfate activated by BC@nZVI/Ni[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124276.
- [35] HU Xiaohong, XU Jianying, WU Mingshan, et al. Effects of biomass pre-pyrolysis and pyrolysis temperature on magnetic biochar properties[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127: 196 – 202.
- [36] LI Wei, LIU Baoxia, WANG Zeming, et al. Efficient activation of peroxydisulfate (PDS) by rice straw biochar modified by copper oxide (RSBC-CuO) for the degradation of phenacetin (PNT)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125094.
- [37] WANG Bingyu, LI Qiaojiao, LV Ying, et al. Insights into the mechanism of peroxydisulfate activated by magnetic spinel CuFe₂O₄/SBC as a heterogeneous catalyst for bisphenol S degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129162.
- [38] YANG Shiying, WAHG Pin, YANG Xin, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 552 – 558.
- [39] LI Ke, STEFAN M I, CRITTENDEN J C, et al. Trichloroethene degradation by UV/H₂O₂ advanced oxidation process: Product study and kinetic modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(5): 1696 – 1703.
- [40] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705 – 3712.
- [41] PHAM H T, SUTO K, INOUE C. Trichloroethylene transformation in aerobic pyrite suspension: Pathways and kinetic modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(17): 6744 – 6749.
- [42] ZHU Shishu, LI Xiaojie, KANG Jian, 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.
- [43] XU Xiangjian, YANG Yu, JIA Yongfong, et al. Heterogeneous catalytic degradation of 2, 4-dinitrotoluene by the combined persulfate and hydrogen peroxide activated by the as-synthesized Fe-Mn binary oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 776 – 786.
- [44] CAI Song, WANG Tongshuai, WU Congyi, et al. Efficient degradation of norfloxacin using a novel biochar-supported CuO/Fe₃O₄ combined with peroxydisulfate: Insights into enhanced contribution of nonradical pathway[J]. *Chemosphere*, 2023, 329: 138589.