

郭艳菲,郭 壮,王辉锋,等.碳基材料活化过硫酸盐降解抗生菌的研究进展 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):704-717.

Guo Y F, Guo Z, Wang H F, et al. Advances in persulfate activated by carbon-based materials for degradation of antibiotics [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):704-717.

碳基材料活化过硫酸盐降解抗生菌的研究进展

郭艳菲^{1,2},郭 壮²,王辉锋³,魏 健^{2*},徐东耀¹(1.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083; 2.中国环境科学研究院水生态环境研究所,北京 100012; 3.中国环境科学研究院环境技术工程有限公司,北京 100012)

摘要: 基于过硫酸盐的高级氧化技术用于处理含抗生菌废水已成为研究热点.碳基材料因其化学稳定性和无二次污染的特性,被视为活化过硫酸盐的绿色材料.然而,未经掺杂或改性的碳材料催化活性有限.本文综述了提升碳材料催化性能的策略,包括非金属掺杂、金属掺杂、碳基复合材料,并总结了这些策略形成的新活性位点及其活化过硫酸盐产生的活性物种类型之间的联系.结合现有碳基材料活化过硫酸盐降解抗生菌研究,总结了碳基材料活化过硫酸盐机制(包括自由基、单线态氧、电子转移、高价金属物种等),以及活性物种的识别和确定方法.最后,分析总结了四环素类、磺胺类、氟喹诺酮类抗生菌的易被氧化位点,及其与活性物种之间的联系,以及该技术在处理含抗生菌水体中的应用.研究结果可为开发具有高催化性能和稳定性的碳基催化剂,并应用于活化过硫酸盐体系实现抗生菌高效降解提供参考.

关键词: 碳基材料; 过硫酸盐; 降解机制; 抗生菌; 进展

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0704-14

Advances in persulfate activated by carbon-based materials for degradation of antibiotics. GUO Yan-fei^{1,2}, GUO Zhuang², WANG Hui-feng³, WEI Jian^{2*}, XU Dong-yao¹ (1.College of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China; 2.Institute of Water Eco-environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3.Environmental Technology & Engineering Co.Ltd, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 704~717

Abstract: The persulfate-based advanced oxidation technology for antibiotic-containing wastewater treatment has become a current research hotspot in water treatment. Carbon-based materials have been used as green materials for activating persulfate due to their chemical stability and absence of secondary pollution. However, the catalytic activity of undoped or modified carbon materials is limited. This paper reviews strategies to enhance the catalytic performance of carbon materials, including non-metallic doping, metal doping, and carbon-based composites, and summarizes the new active sites formed by these strategies, as well as the connection between the types of active species produced by activated persulfate. In conjunction with the existing studies on the degradation of antibiotics by activated persulfate in carbon-based materials, the mechanisms of activation of persulfate by carbon-based materials (including free radicals, single-linear oxygen, electron transfer, and high-valent metal-oxygen species), and the methods to identify and determine the active species are concluded. Finally, the susceptible oxidation sites of tetracyclines, sulfonamides, and fluoroquinolones antibiotics, their linkages with active species, as well as the application of this technology in treating antibiotic-containing waters. These results can provide a reference for the development of carbon-based catalysts with high catalytic performance and stability, and their application to activated persulfate systems for efficient antibiotic degradation.

Key word: carbon-based materials; persulfate; mechanism of degradation; antibiotics; progress

抗生菌是一种化学药物,具有杀菌、抑菌的特性,广泛用于疾病预防、治疗和动物饲料添加剂,超 85% 不能被机体吸收而进入环境^[1].如 2020 年调查,珠江流域阿莫西林浓度达 3384ng/L、青霉素高于 1000ng/L,东江东莞城区段水体阿奇霉素超 265.1ng/L^[2].长期接触抗生菌会诱发耐药基因并传播耐药菌,危及人体健康.高级氧化技术在高效去除抗生菌方面具有广阔的前景和应用潜力,其中,基于过硫酸盐(PS)的高级氧化工艺(AOPs)产生硫酸根自

由基(SO₄^{•-}),较羟基自由基(•OH),具有更高的还原电位(2.5~3.1V)、更长的半衰期(30~40μs)、更宽的 pH 值操作范围,还可以通过电子转移选择性地氧化•OH 不能氧化的全氟辛酸和氰尿酸等有机化合物^[3].因此,活化 PS 技术降解抗生菌的研究迅速成为热点.

收稿日期: 2024-07-16

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC3201500);中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2020-JY-003)

* 责任作者, 研究员, weijian0911@163.com

其中,PS 包含过单硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS).

常用热、碱、紫外线、过渡金属、碳材料等方式活化 PS.其中,热活化的能耗最高,紫外活化的装置复杂,碱活化需要较长的反应时间,过渡金属活化存在金属溶出、稳定性等问题^[4].由于碳材料来源广、低成本,作为无毒、无二次污染、耐腐蚀的非均相催化剂用于活化 PS,可以克服上述传统(热、碱、过渡金属等)活化的弊端,常见活化 PS 的碳材料有生物炭、活性炭、石墨烯(GO)、碳纳米管(CNT)、炭黑等,未经掺杂或改性的碳材料活化 PS 的性能不佳.

本文重点总结了提升碳材料催化性能的策略,非金属掺杂、金属掺杂和复合材料在碳材料中形成新活性位点,及其活化 PS 形成的活性氧物种(ROS);归纳了常见碳基材料活化 PS 降解抗生素的主要机制,以及 ROS 的识别和确定方法;分析并总结了常见抗生素的易感位点,ROS 与易感位点的关系,以及该技术中含抗生素水体中的应用.最后,提出了目前碳基材料活化 PS 面临的问题及未来发展方向,以期为含抗生素废水处理及风险防控提供理论指导.

1 碳材料催化性能提高策略

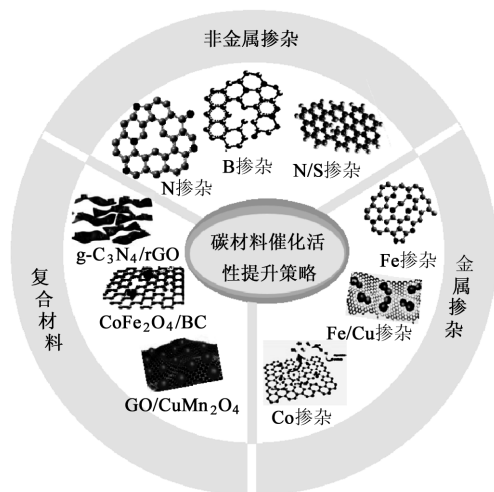


图1 碳基催化剂提升催化性能的策略^[5-12]

Fig.1 Strategies to enhance the catalytic performance of carbon-based catalysts^[5-12]

研究者采用非金属掺杂、金属掺杂、碳基复合材料方式,提高碳材料的催化性能(图 1).(1)非金属掺杂,可以改变碳材料的化学惰性,提高其催化活性,但其循环利用性能仍有待提升.如 Guo 等^[5]研制的 N

掺杂碳材料活化 PMS,5 次循环利用后对磺胺甲恶唑的去除率从 93.75%降低至 69.83%.(2)金属掺杂,不仅可以在碳材料中形成金属位点,还可以通过金属盐刻蚀增加碳材料的多孔结构,从而提升传质速率^[13].(3)碳基复合材料兼具碳材料和金属材料的优势.通过将金属纳米颗粒负载在碳材料上,以提升金属材料的分散性,减少或避免反应过程中金属纳米颗粒的团聚.此外,非金属和金属掺杂又分为单原子掺杂和多原子掺杂,表 1 总结了提升碳材料催化性能的改性方法、反应条件及其活化 PS 降解有机物的性能.

1.1 非金属掺杂

常见非金属杂原子有氮(N)、硫(S)、硼(B)、氧(O)等,其中 N 原子的研究最为广泛.通过原位掺杂或后处理策略获得 N 掺杂碳材料.原位掺杂是在惰性气氛中,将碳源与富氮化合物直接热解.后处理策略是使用含氮化合物或在 N₂ 气氛下对碳材料进行后处理.N 掺杂可以通过引入缺陷、吡啶 N、吡咯 N、石墨 N 和氧化 N 等位点(图 2(a)),提升碳材料的催化性能^[14].通过控制热解温度,可以调控材料中不同 N 物种的含量,低温有利于形成吡啶 N 和吡咯 N,而高温更易形成石墨 N.此外,N 物种作为路易斯碱位点,可以激活 PS 产生 ROS,从而提高去除抗生素的效率.如 Kang 等^[15]以尿素为 N 源掺杂还原氧化石墨烯(RGO)活化 PMS 对磺胺氯哒嗪(SCP)的去除率分别是 RGO 和 Co₃O₄ 的 6.7 倍、2 倍.S 掺杂也可以提高碳材料的催化活性.由于 S 原子半径比 C 大,S 较难掺杂进碳质材料中,通常在材料的边缘或缺陷处形成噻吩 S(C-S-C)和氧化 S(C-SO_x-C,X=2,3,4)等位点(图 2(b)).这些位点能够调节碳材料的电子排布和自旋密度,并通过电子转移激活 PS 生成 ROS.相比之下,B 掺杂在碳材料中形成 BC₃ 键、BC₂O 键、BCO₂ 键等位点(图 2(c)),增强了碳材料的表面亲和力,促进对有机物和 PS 的吸附.与 N 掺杂相比,B 掺杂碳材料更具有稳定性和耐久性.Liu 等^[16]研究表明 B 掺杂多孔生物炭活化 PDS,与未掺杂催化剂相比,120min 内磺胺甲恶唑(SMX)去除率由 64%提高到 94%,经过 5 次循环对 SMX 的去除率仍保持在 90%以上.然而,掺杂量也影响碳材料的催化性能.当掺杂量较低时,形成的活性位点少,不利于提高催化性能;当掺杂量较高时,降低了碳材料的催化性能,如含量过高的

C=O 可能导致生物炭失活^[17].

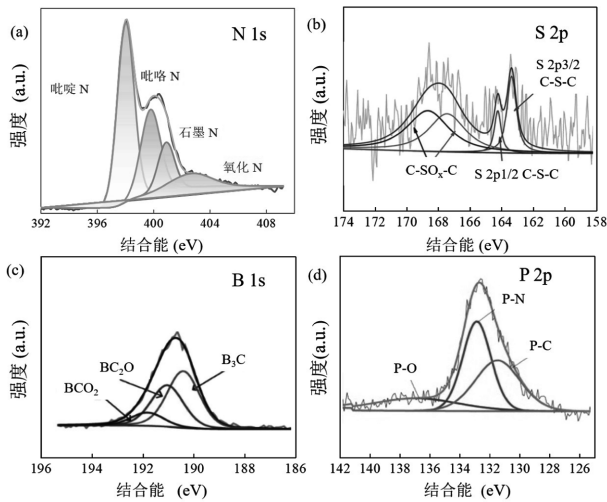


图2 碳氮^[5]、NS-MGCNS-800^[18]、B 掺杂石墨多孔生物炭^[16]、N/P 掺杂碳^[19]的 X 射线光电子能谱(XPS)相关谱图
Fig.2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of carbon-nitrogen materials^[5], NS-MGCNS-800^[18], B-doped graphite porous biochars^[16], and N/P doped carbon material^[19]

由于单原子掺杂元素含量较低,限制了材料的吸附和催化性能的提高.因此,多种不同电负性原子(N/B、N/S、N/P 等)共掺杂碳材料(表 1),不仅可以增加更多活性位点,还可以提升反应体系非自由基的比例.与未掺杂的碳材料相比,N/B 掺杂碳材料活化

PDS 系统的非自由基由 22%增加到 59%^[20].将 N 原子引入 S 掺杂的碳材料中,也可以协同提升其催化性能.如 Zhu 等^[18]通过热解合成了 N 和 S 共掺杂的碳纳米片活化 PS 产生非自由基主导的 TC 降解,其准一级反应速率(0.144min^{-1})分别是氮化碳、纯碳和氮掺杂碳纳米片的 51.4、24.0 和 1.3 倍.然而,当 S 掺杂过量时,会降低碳材料表面电荷,从而降低其催化性能^[7].此外,P 也可以在 N 掺杂的碳材料中形成更多的缺陷,增加 P-C、P-N 和 P-O 键(图 2(d)),从而提升其催化性能.Cheng 等^[19]从聚苯胺(PANI)和植酸中提取 N 和 P 制备了一系列不同 P 含量的 N/P 共掺杂碳材料(NPCs-X),随着 P 含量的增加,对四环素的吸附能力增强(图 3(a)),从而有效活化 PDS,提高对四环素的去除率(图 3(b)).

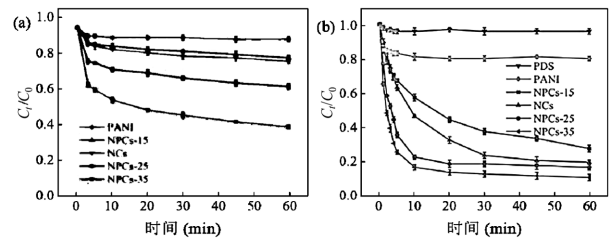


图3 N/P 掺杂碳的吸附和活化 PDS 去除四环素的性能^[19]
Fig.3 Adsorption properties of N/P-doped carbon and removal of tetracycline by activated PDS^[19]

表 1 非金属掺杂碳材料的制备及其活化 PS 降解抗生素的性能

Table 1 Preparation of non-metal doped carbon materials and their performance in activating PS-degraded antibiotics

掺杂元素	制备方法	催化剂	初始反应条件	降解性能(%)	参考文献
N	柚皮、碳酸氢钠和三聚氰胺,在 N ₂ 气氛下,不同温度碳化 2h	N 掺杂生物炭	[催化剂]= 0.1g/L, [PMS]= 0.5mmol/L, [SMX]= 10mg/L.	30min,95	[21]
	海带在 N ₂ 气氛下,500 °C 碳化 1.5h	N 掺杂海带生物炭	[催化剂]= 0.4g/L, [PMS]= 2mmol/L, [氧氟沙星]= 40mg/L.	60min,100	[22]
O	尿素、脱水草酸,在 550 °C 煅烧 1h	O-g-C ₃ N ₄ 纳米薄片	[催化剂]= 0.4g/L, [PMS]= 0.8mmol/L, [SMX]= 0.04mmol/L, pH= 3, [温度]= 25 °C.	240min,93.5	[23]
P	碳纤维、植酸,在 Ar 气氛下,400 °C 煅烧 2h	P 掺杂碳纤维	[催化剂]= 1.5g/L, [PMS]= 2mmol/L, [SMX]= 20mg/L, pH= 5.5, [温度]= 25 °C.	15min,90	[24]
B	小麦秸秆、硼酸,超声 1h,在 N ₂ 气氛下 900 °C 煅烧 2h	B 掺杂生物炭	[催化剂]= 0.1g/L, [PDS]= 1mmol/L, [SMX]= 20mg/L, pH= 6.3, [温度]= 25 °C.	120min,89	[16]
S	硫脲、g-C ₃ N ₄ ,超声 8h	S 掺杂 g-C ₃ N ₄	[催化剂]= 0.80g/L, [PDS]= 6.0mmol/L, [舒必利]= 0.03mmol/L, pH= 7.5, [温度]= 25 °C.	100min,91	[25]
N/S	硫脲、无水葡萄糖,在 N ₂ 气氛下,700 °C 热解 2h	N/S 共掺杂 g-C ₃ N ₄ 纳米片	[催化剂]= 0.2g/L, [PDS]= 5.0mmol/L, [TC]= 20mg/L, [温度]= 25 °C.	60min,94.5	[18]
	葡萄糖和 L-半胱氨酸,在 N ₂ 气氛下,900 °C 热解	N/S 共掺杂碳球	[催化剂]= 50mg/L, [PDS]= 3mmol/L, [土霉素]= 15mg/L, pH= 4.0, [温度]= 25 °C.	60min,95.9	[26]
N/B	麦秸粉、尿素、硼酸在 N ₂ 下 700 °C 热解 1h	N/B 共掺杂生物炭	[催化剂]= 0.2g/L, [PDS]= 1mmol/L, [TC]= 30mg/L, [温度]= 25 °C.	180min,85.5	[20]
N/O	科琴炭黑、乙二胺四乙酸、双氧胺,在 Ar 气氛下热解	N/O 共掺杂碳	[催化剂]= 0.1g/L, [PDS]= 0.18mmol/L, [四环素]= 10mg/L, [温度]= 25 °C.	10min,100	[27]

1.2 金属掺杂

常用钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)和铜(Cu)等过渡金属掺杂碳材料,可以通过化学试剂衍生、金属有机骨架衍生(MOFs)和生物质衍生等合成金属掺杂的碳材料^[28-29].金属掺杂碳材料的制备方法,及其活化 PS 降解抗生菌的性能详见表 2.由于金属盐的刻蚀,金属掺杂可以促进微孔结构的形成,进而加速污染物和 PS 之间的传质.如 Fe 和 Cu 掺杂生物炭的总孔隙体积分别为 0.413 和 0.410cm³/g,明显高于生物炭(0.396cm³/g)^[30].更重要的是,金属掺杂在碳材料中的金属位点主要以纳米颗粒(NPs)、原子团和单原子的形式存在,通过金属价态转化激活 PS.在 Fe 掺杂碳材料中,通过傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构(FT-EXAFS)光谱表明 Fe 以 Fe-O、Fe-Fe 和 Fe-N 配位,价态主要以 Fe(II)和 Fe(III)形式存在(图 4(a)和 4(b)).由于 Fe(III)活化 PS

的速率较慢,主要由 Fe(II)主导活化 PS 生成 Fe(III),同时,Fe(III)被 PMS 还原为 Fe(II),实现了 Fe(III)/Fe(II)氧化还原循环和 ROS 生成.同时,碳材料中的 C=O 增加过渡金属的电子密度,加速反应体系的氧化还原反应^[30].

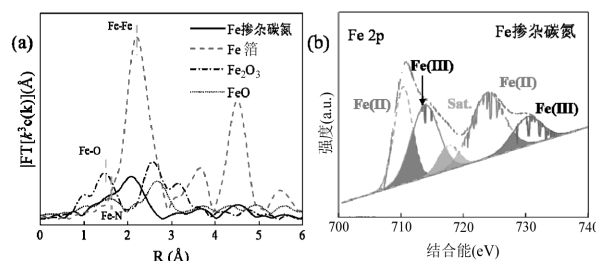


图 4 Fe 掺杂碳氮的 K3 加权 K-edge EXAFS 光谱的傅里叶变换和 XPS Fe 2p 光谱^[38]

Fig.4 Fourier transform and XPS Fe 2p spectra of K3-weighted K-edge EXAFS spectra of Fe-doped carbon and nitrogen^[38]

表 2 金属掺杂碳材料的制备及其活化 PS 降解抗生菌的性能

Table 2 Preparation of metal-doped carbon materials and their performance in activating PS-degraded antibiotics

掺杂元素	制备方法	催化剂	初始反应条件	降解性能(%)	参考文献
Cu	将牛粪、硝酸铜混合物和双氧胺按质量比 1:10 研磨,在管式炉中 550 °C 热解 1h,950 °C 热解 1h	Cu 掺杂生物炭	[催化剂]= 0.05g/L, [PMS]= 1.2mmol/L, [SMX]= 15mg/L.	60min, 89.8	[30]
Fe	葡萄糖、g-C ₃ N ₄ 和硝酸铁,在 N ₂ 气氛下,不同温度热解 3h	Fe 掺杂碳氮	[催化剂]= 0.1g/L, [PMS]= 0.4mmol/L, [SMX]= 5mg/L.	20min,96.73	[38]
Fe	2-甲基咪唑、硝酸锌、硫酸铁、甲醇,在 35 °C 下持续搅拌 4h,在 N ₂ 气氛下,900 °C 热解 2h	Fe、N 共掺杂介孔材料	[催化剂]= 0.4g/L, [PDS]= 0.15mmol/L, [TC]= 40mg/L.	120min,90.5	[31]
Co	硝酸钴、2-甲基咪唑、甲醇,离心、干燥,在 N ₂ 气氛下,900 °C 热解 2h	Co 原子锚定氮掺杂碳材料	[催化剂]= 0.08g/L, [PMS]= 0.5mmol/L, [磺胺嘧啶]= 40mg/L.	60min,100	[35]
Fe、Cu	铜粉、硝酸锌、硝酸铁、甲醇,在 35 °C 下持续搅拌 4h,在 N ₂ 气氛下,900 °C 热解 2h	Fe-Cu/N 共掺杂 ZIFs 衍生材料	[催化剂]= 0.4g/L, [PDS]= 0.3mmol/L, [TC]= 40mg/L.	120min,90.5	[32]
Fe、Co	N,N'-二甲基甲酰胺、氯化铁、硝酸钴、对苯二甲酸混合,150 °C 水热 3h 获得前驱体,将前驱体与三聚氰胺混合,600 °C 热解 3h	FeCoNC	[催化剂]= 0.3g/L, [PMS]= 2mmol/L, [TC]= 80mg/L.	30min,92	[37]

由于过渡金属可以与 N 形成稳定配位键,过渡金属-氮共掺杂碳材料(M-N-C,其中 M 为 Fe,Cu,Co 等)含有 C、N 和金属位点,具有较高的反应性和稳定性,已广泛用于激活 PMS^[31-32].随着研究的不断深入,发现过渡金属掺杂量低的碳材料显示出更高的反应速率常数,充分发挥了金属位点的活性^[33].传统的 M-N-C 催化剂存在金属位点利用率偏低的问题.当催化剂中的过渡金属以孤立原子形式存在时,可以最大程度的原子利用率和高反应活性.如锚定在

四吡咯大环上的 Co 原子对 PMS 的催化活性比 Co²⁺和 Co₃O₄ 高出 2~4 个数量级^[34].通常,单原子 M-N-C 的催化活性受结构、金属中心、配位环境、金属-支撑相互作用影响^[35].不同单原子金属(Fe、Co、Mn、Ni 和 Cu)和 N 共掺杂碳材料(M-N/C)对 PMS 的催化活性为 Fe-N/C > Co-N/C > Mn-N/C > Ni-N/C > Cu-N/C^[36].此外,为进一步提升单原子催化剂的稳定性和催化活性,研究者设计了两个相邻的原子,优化 M-N/C 催化剂的电子结构和内在配位构型,从而

实现协同催化.用低电负性且原子半径相近的 Fe 原子部分取代 Co 原子,可以调控整体的电子结构和配位行为,进而实现 $N_3-Fe-Co-N_3$ 双原子位点的协同效应.密度泛函理论计算表明 Co-N/C 和 Fe-Co 双金属单原子材料(FeCo-N/C)上相应的吸附能(E_{ads})为 -0.96 和 -1.70 eV,表明 FeCo-N/C 更易吸附 PMS.由于 FeCo-N/C 具有较低的反应壁垒,在 PMS 活化和降解四环素方面表现出更强的催化活性和稳定性,与 Co-N/C 相比,其催化效果提高了 13.5 倍^[37].综上,金属掺杂碳材料的催化活性不仅依赖于材料的结构和金属价态,还受到配位环境和掺杂量的影响,这些因素决定了金属位点与 PS 之间的氧化还原电位和结合能.

1.3 碳基复合材料

为了提升碳材料的催化活性,同时解决金属材料在反应过程中金属浸出的问题,研究者采用碳材料作为载体负载金属材料(单金属、金属氧化物和多金属氧化物等),碳基复合材料的制备方法及其活化 PS 的性能见表 3^[10,39].一方面,可以有效防止金属的浸出和团聚.碳包覆的 Fe_3O_4 复合材料避免了 Fe_3O_4 的团聚,大大减少了 Fe 的浸出,Fe 的浸出由 Fe_3O_4 的 10mg/L 降低至复合材料的 0.9mg/L^[40].另一方面,可以通过金属材料与碳基催化剂组分之间的电子相互作用,调整碳骨架的电子结构,提高碳基催化剂的催化活性和稳定性^[41].Xiong 等^[42]通过浸渍和碳化制备了生物炭负载羟基氧化钴(BC-CoOOH)复合材

料(图 5(a)),显著提高活化 PMS 的性能,BC/PMS、CoOOH/PMS 和 BC-CoOOH/PMS 对 SMX 去除率分别为 49%、71%和 96%(图 5(b)).BC-CoOOH 的催化活性源于 Co(II)/Co(III)的相互转化以及碳基质中含氧官能团的电子转移.碳材料负载 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、FeOOH、CoO 和 Co_2O_3 等金属氧化物也具有类似的催化活性和反应机制^[43-50].通过将 d 带中心(自旋向上和向下)移至费米能级和减少带隙(自旋向下),可以提高复合材料的催化效率^[51].对于碳材料负载零价金属(纳米零价铁(nZVI)、纳米零价铜(nZVC)等),首先被 O_2 和 PS 氧化成中间价离子(Fe(II)、Cu(I)),然后通过金属的氧化还原反应,活化 PS^[52-53].总之,碳基复合材料结合了金属和碳基材料的优点,通过协同作用提升其催化活性,并具有良好的循环稳定性和低金属浸出率.

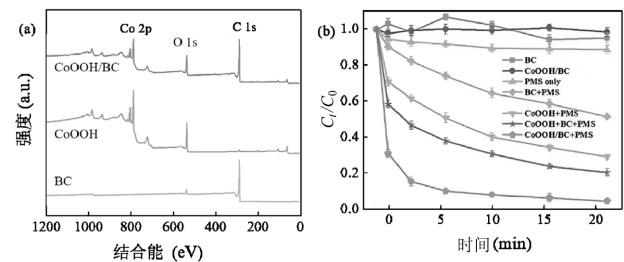


图 5 BC、CoOOH 和 CoOOH/BC 复合材料的 XPS 光谱及其活化 PMS 降解 SMX^[42]

Fig.5 XPS spectra of BC, CoOOH and CoOOH/BC composites and their activation for PMS degradation of SMX^[42]

表 3 碳基复合材料的制备及其活化 PS 降解抗生素的性能

Table 3 Preparation of carbon-based composites and their performance in activating PS-degraded antibiotics

催化剂	制备方法	初始反应条件	降解性能(%)	参考文献
磁性 $ZnFe_2O_4/C$ 复合材料	乙酰丙酮铁、硝酸锌、对苯二甲酸、聚乙烯吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和乙醇混合 700 °C 热解 1h	[催化剂]= 0.2g/L, [PMS]= 1.63mmol/L, [TC]= 40mg/L.	90min,92	[41]
CoOOH/生物炭复合材料	油菜秸秆、氯化锌混合搅拌 12h,600 °C 热解 2h 获得生物炭.将生物炭和硝酸钴混合,加入 H_2O_2 ,在 50 °C 下保持 5h	[催化剂]= 0.3g/L, [PMS]= 0.33mmol/L, [SMX]= 40mg/L.	20min,96	[42]
$Fe_3O_4@C/CDs-Ag$ 纳米复合材料	二茂铁、 H_2O_2 搅拌 30min,在 200 °C 下水热反应 48h,然后加入 $AgNO_3$ 并 1h	[催化剂]= 0.2g/L, [PDS]= 5mmol/L, [青霉素]= 16.7mg/L.	60min,100	[56]
S-nZVI/BC	黄芪残渣在 N_2 气氛下,400 °C 热解 3h 得到生物炭.将生物炭溶解在氯化铁,在 N_2 下,搅拌 2h,然后滴加 $NaBH_4$ 和连二亚硫酸盐	[催化剂]= 0.4g/L, [PDS]= 1.0mmol/L, [环丙沙星]= 10mg/L.	125min,89.8	[57]
$FeSe_{2-x}@C$ 纳米立方体	氯化铁和油酸钠 85 °C 陈化 3h,然后加入硫酸钠,合成三维 $Fe_3O_4@C$ 纳米复合材料.将复合材料与 Se 粉混合,在 H_2/Ar 气氛下,360 °C 热解 8h	[催化剂]= 0.2g/L, [PMS]= 1.5mmol/L, [磺胺甲基嘧啶]= 20mg/L.	20min,100	[58]

由于多金属的协同作用,碳基多金属催化剂通

常比碳基单金属催化剂的性能更优.如在含 FeS 的

N-GO 复合材料上负载 Cu^0 活化 PS 中具有更高的催化活性^[54].用其他过渡金属取代金属氧化物中的部分活性位点制得多金属负载碳材料,由于过渡双金属之间不同标准氧化还原电位,可以加速双过渡金属在活化 PS 中的循环.Zhang 等^[8]研究表明 Fe、Cu 双金属掺杂活性炭(Fe-Cu/AC)可以协同活化 PDS,其中,AC 不仅用于支撑金属,还可以激活 PDS;Cu 可以作为保护层,防止 Fe^0 的进一步氧化,从而保持了 Fe 的催化性能.由此可见,使用双金属催化剂不仅能综合两种单金属催化剂的优点,还能加快不同金属价态之间的循环,最终实现过硫酸盐的高效活化.此外,富氧空位也可以显著促进不同价态金属之间的氧化还原循环,为设计高效催化剂提供了新思路^[55].

2 降解机制

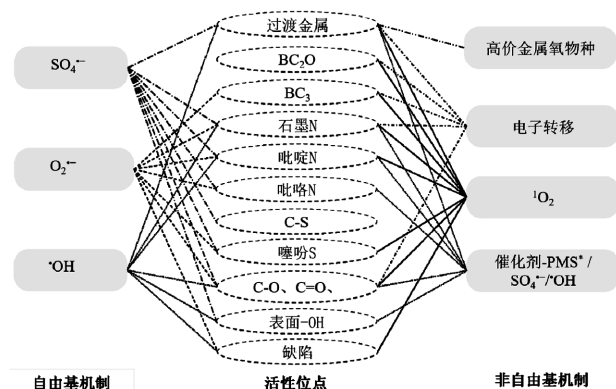


图6 非金属掺杂碳材料中的主要活性位点及其活化 PS 产生 ROS 的相关性

Fig.6 Major active sites in non-metal doped carbon materials and their relevance for ROS generation by activated PS

由于碳材料具有高比表面积,不可避免通过孔隙填充、表面络合、静电、疏水、氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用吸附有机物,与随后的氧化具有协同作用.氧化是去除有机物的主要机制,活性位点直接影响其活化 PS 产生 ROS 的种类,图 6 为非金属掺杂碳材料主要活性位点与其活化 PS 产生 ROS 的相关性.石墨 N、吡啶 N 和 C=O 周围主要为负电位区,具有较强的电子吸收能力,可以从周围的 C 原子中提取电子,带正电的 C 原子可以激活 PS 产生自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和超氧阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$))或非自由基(单线态氧($^1\text{O}_2$))、电子转移、催化剂-PS*/ $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$),吡咯 N、

噻吩 S、缺陷和表面-OH 倾向于活化 PS 产生自由基,而 BC_2O 、 BC_3 则更倾向于活化 PS 产生非自由基^[59-60].

2.1 自由基

N 掺杂碳材料的静电势分析表明 C=O 中 O 原子周围形成负电位区(图 7(a)),与 O 原子相连的 C 原子周围的电子密度明显降低,进而激活 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$.同样,碳球负载的 nZVI 通过 Fe(III)/Fe(II)的氧化还原,促进 PDS 和催化剂之间的电子转移产生自由基(图 7(b)). $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基可以氧化大多数有机物,其中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 适用的 pH 值范围更广.此外,自由基的种类随着溶液 pH 值的变化而改变,在 pH 值为 2~7 时主要 ROS 为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$;由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[61],因此,在 pH 值为 7~10 范围,反应系统 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共存.此外,碳材料表面的 O_2 可以通过电子还原为 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 也可以与有机物发生歧化反应、还原反应等.研究者还发现当溶解氧存在时, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 可以通过各种方式重组形成 $^1\text{O}_2$ ^[62].通过淬灭实验和电子顺磁共振(EPR)技术可以定性识别反应体系自由基.甲醇、乙醇常用于淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,叔丁醇(TBA)为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂.对苯醌(*p*-BQ)、4-羟基-TEMPO(TEMPOL)和超氧歧化酶(SOD)常用作 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 淬灭剂.EPR 分析,使用自旋捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯烷 N-氧化物(DMPO)以进一步确认 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基.通过以硝基苯(NB)、苯甲酸(BA)作为探针化合物进行竞争动力学探针实验,用于定量计算自由基的稳态浓度.

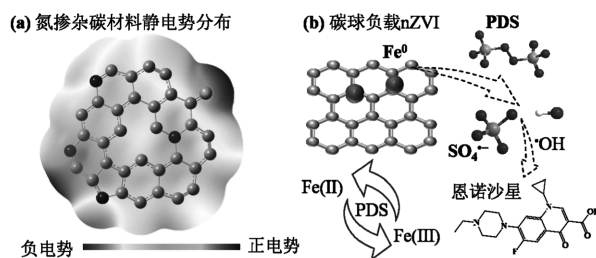


图7 氮掺杂碳材料的静电势分布(ESP)及碳球负载 nZVI 活化 PDS 降解恩诺沙星^[5,63]

Fig.7 Electrostatic potential (ESP) distribution of nitrogen-doped carbon materials and degradation of enrofloxacin by carbon sphere-loaded nZVI-activated PDS^[5,63]

2.2 单线态氧

如图 5 所示,碳材料表面的 C=O、吡啶 N 和石

墨 N 等活性位点活化 PS 产生 $^1\text{O}_2$ ^[27], $^1\text{O}_2$ 通过亲电加成和电子夺取氧化不饱和有机物. 此外, PS 自分解也可以产生 $^1\text{O}_2$ ($k=4.7\sim 5.9\times 10^{-2}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), 醌类化合物或碱性条件可以加速 PS 自分解^[64]. Guo 等^[65]通过高温热解聚乙二醇和石墨氮化碳制得新型氮掺杂碳催化剂(CN), 其活化 PMS 产生自由基和非自由基, 其中 $^1\text{O}_2$ 对 SMX 降解的贡献约 91.58%(图 8), 其反应速率高于其他碳材料以及部分碳基负载的金属催化剂. 已有研究表明, 通常 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 作为中间体, 可通过重组形成 $^1\text{O}_2$ ^[66]. $^1\text{O}_2$ 中的 O 可能来源于催化剂活化 PMS 产生, 还可能来源于催化剂对水中溶解氧的电子转移产生^[67]. 通过淬灭实验和电子顺磁共振(EPR)可以定性识别反应体系 $^1\text{O}_2$, 常用的淬灭剂包括 NaN_3 、L-组氨酸、糠醇(FFA)或 β -胡萝卜素. 其中, FFA 还可以作为探针化合物, 用于定量确定非自由基的稳态浓度. 通过 EPR 分析, 使用自旋捕获剂 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TEMP)以进一步验证 $^1\text{O}_2$.

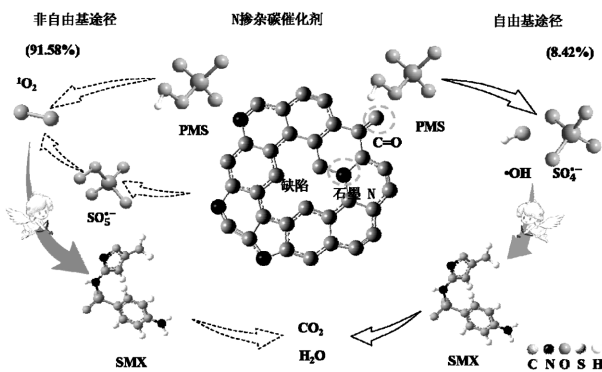


图 8 N 掺杂碳催化剂活化 PMS 主要通过 $^1\text{O}_2$ 降解 SMX^[5]
Fig.8 Degradation of SMX by N-doped carbon catalysts activated PDS mainly through $^1\text{O}_2$ mechanism^[5]

2.3 电子转移

碳材料还可以作为电子转移的介质, 介导电子从污染物(电子供体)转移到 PS(电子受体). 碳材料表面的 C=O、石墨 N、 BC_2O 、 BC_3 等可促进电子转移. Liu 等^[16]依据电化学测量证实了 B 掺杂石墨多孔生物炭(B-KBC)活化 PDS 通过电子转移, 而不是 $^1\text{O}_2$ 降解 SMX(图 9). 此外, 催化剂表面的羟基(-OH)、氮空位等可以调整邻近碳原子上的电子, 从而与 PMS 形成表面络合的复合物(催化剂-PMS*), 该复合物从富电子的 SAs 中接受电子形成表面络合的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (催化剂 $\cdot\text{OH}$ 和催化剂 $\cdot\text{SO}_4^{\cdot-}$), 同时将 SAs 氧

化分解成小分子^[68]. 如 Dou 等^[20]制备的 N/B 共掺杂生物炭作为导电桥, 促进电子从四环素迁移到表面受限的生物炭-PDS*复合物. 反应体系电子转移机制可以通过预混合实验, 将催化剂和 PS 预混合一定时间, 然后加入污染物. 如果系统仅存在电子转移机制, 那么预混合对污染物降解的影响不大, 因为没有污染物, PMS 则不会被消耗. 此外, 通过 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 捕获反应体系电子, 电化学阻抗谱分析(EIS)、循环伏安曲线(CV)、开路电位(OCP)、安培曲线(i-t 曲线)及电耦合氧化系统(GOS)等电化学实验进一步验证反应体系的电子转移. 通过原位拉曼测试识别反应过程形成的催化剂-PMS*, 当催化剂与 PMS 同时存在时位于 834cm^{-1} 左右的特征峰即为催化剂-PMS*.

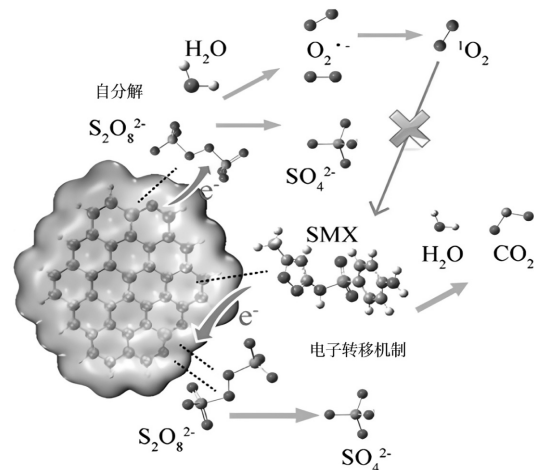


图 9 B 掺杂石墨多孔生物炭活化 PDS 通过电子转移机制降解 SMX^[16]

Fig.9 Degradation of SMX by B-doped graphite porous biochar activated PDS via electron transfer mechanism^[16]

2.4 高价金属氧化物种

高价金属氧化物种(Cu(III)、Cu(IV)、Fe(IV)、Fe(V)和 Mn(V)等)因其高选择性和抗干扰性, 以及对富电子有机物的高效氧化能力, 成为当前研究的热点之一. 通过催化剂的金属位点吸附 PMS 中的过氧化物键, 形成不稳定的过氧化物中间体, 进而生成高价金属氧化物种. 如 PMS 中的氧原子与锰修饰氮化碳(LMCN)中的 Mn-N 位点中的 Mn(III)配位, 形成 Mn(III)OOSO₃ 复合物, 然后 Mn(III)OOSO₃ 复合物中的 O-O 键断裂形成 Mn(V)=O(图 10(a))^[69]. Guo 等^[38]研究表明 Fe 掺杂的碳氮材料中 C=O 和 Fe-N₄ 为活化 PMS 的主要活性位点, C=O 易产生 $^1\text{O}_2$, Fe-N₄ 促

进高价铁氧物种的生成(图 10(b)).

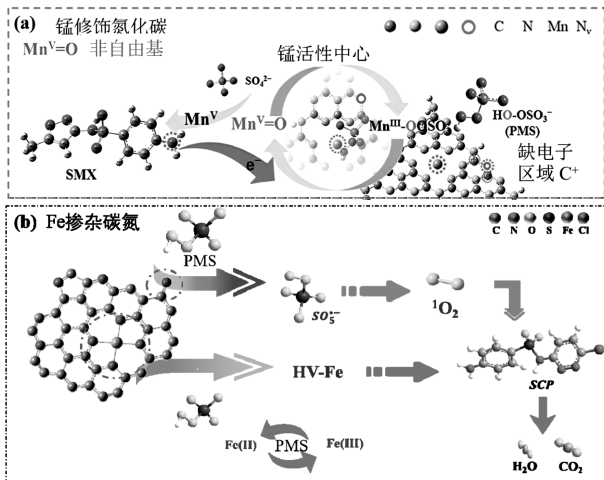


图 10 复合材料活化 PMS 通过高价金属氧物种降解 SMX 的机制^[38,69]

Fig.10 Mechanism of SMX degradation by composite-activated PMS via high-valent metal-oxygen species^[38,69]

通常甲基苯基亚砷(PMSO)、二甲基亚砷(DMSO)用于淬灭高价金属氧物种.由于高价铁物种可以将 PMSO 氧化为甲基苯基砷(PMSO₂),PMSO 还可以作为探针,通过 PMSO 氧化为 PMSO₂ 的动力学

来确定高价铁物种的稳态浓度.此外,由于草酸盐和柠檬酸盐等螯合剂可与高价金属发生螯合反应,形成稳定的金属-羧基复合物,也常用于确定反应体系中的高价金属氧物种.

3 降解抗生素的应用

常用的抗生素有四环素类(TCs)、磺胺类(SAs)、喹诺酮类(FQs)、β-内酰胺类和大环内酯类抗生素.其中活化 PS 技术多用于降解 TCs、SAs 和 FQs,降解 β-内酰胺类和大环内酯类抗生素的研究相对较少.

3.1 四环素类抗生素

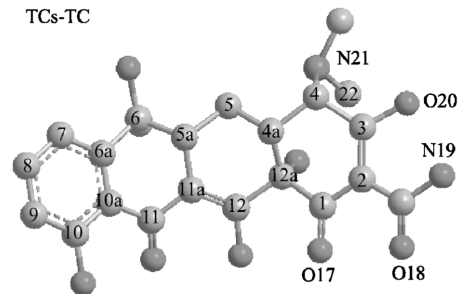


图 11 TC 的分子结构

Fig.11 Molecular structure of TC

表 4 碳材料活化 PS 降解四环素类抗生素的应用

Table 4 Application of carbon-based material activated PS for degradation of tetracycline antibiotics

碳材料	抗生素	反应条件	降解效率(%)	参考文献
炭黑	N、O 共掺杂科琴黑	TC	[催化剂]= 0.1g/L, [PDS]= 0.18mmol/L, [四环素]= 10mg/L, [温度]= 25℃.	10min,100 [27]
	炭黑	TC、OTC、DTC	[催化剂]= 0.05g/L, [PDS]= 4.8mmol/L, [TC]=[OTC]=[DTC]= 50mg/L, pH= 5.0, [温度]= 25℃.	40min,52、60、87 [72]
类石墨烯	还原氧化石墨(rGO)	TC	[催化剂]= 0.02g/L, [PDS]= 0.2mmol/L, [TC]= 5mg/L, pH= 10.	40min,95 [73]
	羰基改性的 g-C ₃ N ₄	TC	[催化剂]= 0.2g/L, [PMS]= 0.65mmol/L [TC]= 10mg/L, [温度]= 25℃.	60min,98.69 [74]
生物炭	杨木和松木锯末基生物炭	TC、CTC、DTC	[催化剂]= 3.0g/L, [PMS]= 3mmol/L, [TC]=[CTC]=[DTC]= 20mg/L, pH= 7.	40min,92.42、92.11、91.49 [4]
	浒苔生物炭	TC	[催化剂]= 0.2g/L, [PMS]= 0.65mmol/L, [CTC]= 50mg/L, pH= 5.45, [温度]= 25℃.	60min,90 [75]
	改性污泥基生物炭	TC	[催化剂]= 0.2g/L, [PDS]= 5mmol/L, [TC]= 60mg/L, pH= 4.25.	120min,99.72; [76]

TCs 包含四环素(TC)、土霉素(OTC)、金霉素(CTC)及半合成衍生物强力霉素(DTC)等,其结构均含并四苯基本骨架.TCs 的 C=C、C-C 和 C-N 键被活化 PS 产生的自由基或非自由基攻击进行一系列的羟基化、去甲基化和脱羰基化转化为中间体,最后

矿化为 CO₂ 和 H₂O.通过 DFT 计算可以预测 TCs 的降解路径.根据福井函数的亲电(f^-)、自由基(f^0)和亲核(f^+)值在理论上揭示 TCs 的易感位点.¹O₂ 容易攻击 f^- 值高的位点.结合已有研究,¹O₂ 容易攻击 TC 分子结构中具有高 f^- 值的 O17、O18、N19 和 C2 位点

(图 11)^[70].具有较大 f^0 值的 C、N 和 O 原子更易受到自由基($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)的攻击,其中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 倾向于攻击 4(C)-21(N)、C6 官能团.具有高 f^0 值的 2(C)-3(C)和 11a(C)-12(C)易发生羟基化反应^[71].由于 Fe(IV)=O 可以接受电子被还原成 Fe(III) .因此, Fe(IV)=O 更易攻击给电子官能团的 21(N)-22(C)和 O20 位点^[71].目前炭黑、类石墨烯、生物炭等用于 TCs 的降解(表 4),由表 2 可以看出不同种类碳材料活化 PS 降解 TCs 的性能有明显的区别,类石墨烯活化 PS 降解四环素类抗生素的性能优于生物炭.

3.2 磺胺类抗生素

SAs 包含 SMX、SCP、磺胺嘧啶(SDZ)和磺胺二甲嘧啶(SMT),其结构均含对氨基苯磺酰胺骨架.表 5 总结了类石墨烯、生物炭、炭黑、活性炭常用于活化 PS 降解 SAs,磺胺类抗生素的降解主要涉及硝化、羟基化、S-N 和 S-C 键的断裂等^[77],具体路径与反应体系的活性物种密切相关.由于福井(Fukui)函数 f^+ 、 f^- 和 f^0 分析有机物的亲核、亲电和自由基攻击位点,其正值越大越易受到相应类型活性物种攻击. $^1\text{O}_2$ 具有未被占用的 π 2p 分子轨道,主要通过亲电加成和电

子捕获与不饱和有机物发生反应.根据已有研究 Fukui 函数和双重描述符, $^1\text{O}_2$ 易攻击 SMX 分子结构中的亲电位点(N14、N11 和 N13)(图 12),较难与具有较强亲电位点的 C1、C3、C5 和 C6 饱和碳原子发生反应^[33]. $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和高价铁物种易攻击 15(S)-13(N)、8(C)-9(C)位点, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 易攻击 1C-H、5(C)-H 和 3(C)-15(S)位点. $\text{O}_2^{\cdot-}$ 易攻击 14N-H,表面络合的 $\cdot\text{OH}$ 倾向于攻击 11(N)-12(O)和 6(C)-11(N)位点^[71].因此,根据活性物种的种类和 SAs 易感位点的预测,进而确定 SAs 的降解路径.

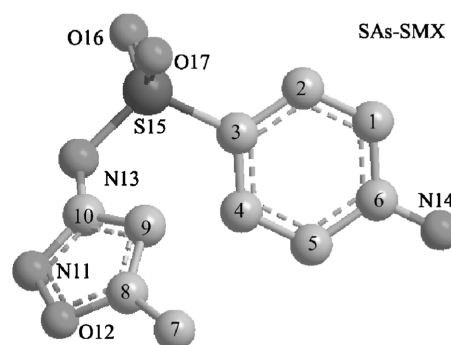


图 12 SMX 的分子结构

Fig.12 Molecular structure of SMX

表 5 碳基材料活化 PS 降解磺胺类抗生素的应用

Table 5 Application of carbon-based material activated PS for degradation of sulfonamide antibiotics

碳材料	抗生素	反应条件	降解效率(%)	参考文献
类石墨烯	N 掺杂还原氧化石墨	[催化剂]= 0.2g/L, [PMS]= 6.5mmol/L, [SCP]= 20mg/L, [温度]= 25℃.	180min,82	[78]
	N 掺杂石墨烯	[催化剂]= 0.5g/L, [PMS]= 0.8mmol/L, [SMX]= 10mg/L, pH = 3.4, [温度]= 25℃.	240min,91.7	[79]
生物炭	污泥衍生生物炭	[催化剂]= 1g/L, [PDS]= 2.2mmol/L, [SDZ]= 10mg/L.	4h,100	[80]
	浒苔基生物炭	[催化剂]= 0.05g/L, [PDS]= 4mmol/L, [SMX]= 5mg/L.	90min,95	[81]
	废咖啡渣生物炭	[催化剂]= 0.2g/L, [PDS]= 4.2mmol/L, [SMX]= 0.5mg/L.	75min,100	[82]
炭黑	乙炔黑	[催化剂]= 0.3g/L, [PDS]= 0.05mmol/L, [SMX]= 1.27mg/L, pH= 7.0, [温度]= 25℃.	15min,100	[83]
活性炭	活性炭	[催化剂]= 0.1g/L, [PDS]= 0.5mmol/L, [SMX]= 0.5mg/L, pH= 7.2, [温度]= 25℃.	80min,91.2	[84]

3.3 氟喹诺酮类抗生素

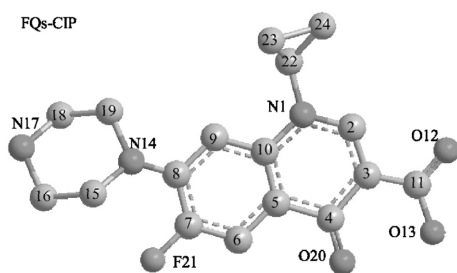


图 13 CIP 的分子结构

Fig.13 Molecular structure of CIP

FQs 可细分为环丙沙星(CIP)、诺氟沙星(NOR)、左氧氟沙星(LVF)和氧氟沙星(OFL)等,其基本骨架均为氮(杂)双并环结构.表 6 总结了类石墨烯、生物炭活化 PS 降解 FQs,其降解路径也与反应体系的活性物种的类型相关.根据已有研究 Fukui 函数的 f^+ 、 f^- 和 f^0 值分析 ROS 攻击 CIP 分子的位点. $^1\text{O}_2$ 可能攻击 O20、C3、N1、C7 和 C5 位点(图 13), $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 倾向于攻击 O20、C3、N1、C6、C4、C9 和 C8 位点,由于 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 较难攻击饱和键原子^[85],

$^1\text{O}_2$ 更易攻击 C15 和 C16,使哌嗪开环。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 倾向于攻击 C15、C16 和 8(C)-14(N)位点,发生羟基化反应。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 易攻击 11(C)-3(C),发生脱羧反应^[71]。

表 6 碳基材料活化 PS 降解氟喹诺酮类抗生素的应用

Table 6 Application of carbon-based material activated PS for degradation of fluoroquinolone antibiotics

碳材料	抗生素	反应条件	降解率(%)	参考文献
聚苯胺-磁性氧化石墨烯纳米复合材料	CIP	[催化剂]= 1g/L, [PDS]= 0.74mmol/L, [CIP]= 50mg/L.	60min,97	[86]
碳纳米洋葱改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$	NOR	[催化剂]= 1g/L, [PMS]= 0.7mmol/L, [NOR]= 10mg/L.	120min,87	[87]
氮掺杂海带生物炭	OFL	[催化剂]=0.4g/L, [PMS]= 2mmol/L, [NOR]= 40mg/L.	60min,100	[22]
植物残渣生物炭	CIP	[催化剂]= 0.1g/L, [PDS]= 5mmol/L, [CIP]= 80mg/L, pH= 7.04.	30min,100	[88]
椰子壳、桉树叶和核桃壳生物炭	CIP、OFL、NOR	[催化剂]= 3g/L, [PDS]= 5mmol/L, [CIP]= [OFL]= [NOR]= 50mg/L, [温度]= 25 $^\circ\text{C}$.	120min,88.87, 95.88, 91.2	[89]

3.4 其他类抗生素

碳基活化 PS 降解 β -内酰胺类、大环内酯类抗生素的研究相对较少。 β -内酰胺类为临床应用最多、最广的一类抗生素, β -内酰胺类分为青霉素和头孢菌素,青霉素常用的有阿莫西林和氨苄西林等;头孢菌素常

用头孢噻肟和头孢氨苄等;大环内酯类抗生素临床常用的有红霉素、阿奇霉素等.这类抗生素研究较少,如表 7 所示,仅有类石墨烯和生物炭活化 PS 降解内酰胺类抗生素.今后该技术应侧重对目前临床应用最多的 β -内酰胺类和大环内酯类抗生素的应用研究.

表 7 碳基材料活化 PS 降解其他类抗生素的应用

Table 7 Application of carbon-based material activated PS for degradation of other antibiotics

碳材料	抗生素	反应条件	降解率(%)	参考文献
类石墨烯 缺陷 $g\text{-C}_3\text{N}_4$	阿莫西林、头孢噻肟、美罗培南	[催化剂]= 1g/L, [PDS]= 2mmol/L, [阿莫西林]= [美罗培南]= [头孢噻肟]= 10ppm.	25min,100	[90]
生物炭 稻壳生物炭	氨苄青霉素	[催化剂]= 0.1g/L, [PDS]= 2.1mmol/L, [氨苄青霉素]= 0.5mg/L.	有效去除	[91]

4 结语

本文重点总结了提升碳基材料催化活性和稳定性的策略,及其激活 PS 的主要活性位点.还总结了碳基材料活化 PS 降解抗生素的机制.最后分析了不同类型抗生素的易感位点,及其与活性物种之间的联系.尽管碳基材料作为绿色催化剂在活化 PS 中表现出色,但仍需要在活性位点作用机制、实际废水处理应用以及降解特定抗生素等方面进行更深入的研究,以实现更高效、更经济处理含抗生素废水.

尽管多数研究已经识别了碳基材料的活性位点(如结构缺陷和含氧官能团等)和活性物种,但活性位点与 PS 的作用机制,以及与产生活性物种之间机制尚不完全清晰.因此,有待深入探讨不同活性位点在 PS 活化过程中的具体作用,以便精准控制反应性活性位点及其数量,从而达到高效地降解抗生素.

碳基材料活化 PS 技术,反应过程中会产生硫酸

根,需要额外技术去除.此外,反应过程易受 pH 值、温度、共存离子等因素影响.因此,有待依据实际废水和抗生素的特性,设计具有相应活性位点的高效碳基催化剂,以减少 PS 使用量,同时产生具有选择性的活性物种.

目前的研究主要集中在四环素类、磺胺类及氟喹诺酮类抗生素的降解,对于现临床应用最多的 β -内酰胺类和大环内酯类抗生素的研究相对较少.因此,碳基材料活化 PS 应侧重于降解 β -内酰胺类和大环内酯类抗生素的研究,以更好地应对特定抗生素的处理需求.

参考文献:

- [1] 王 冉,刘铁铮,王 恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性 [J]. 生态学报, 2006,(1):265-270.
Wang R, Liu T Z, Wang T. The fate of antibiotics in environment and its ecotoxicology: A review [J]. Acta Ecologica Sinica, 2006,(1): 265-270.

- [2] 魏志雄,刘丹丹,蓝明雄,等. 东江东莞城区段水体中抗生素的含量与污染特征研究 [J]. 实用预防医学, 2020,27(1):42-45.
Wei Z X, Liu D D, Lan M X, et al. Concentration and pollution characteristics of antibiotics in Dongguan urban section of the Dongjiang River [J]. Practical Preventive Medicine, 2020,27(1):42-45.
- [3] Deng J, Shao Y, Gao N, et al. CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,262: 836-844.
- [4] Zhang Y, Xu M, Liang S, et al. Mechanism of persulfate activation by biochar for the catalytic degradation of antibiotics: Synergistic effects of environmentally persistent free radicals and the defective structure of biochar [J]. Science of the Total Environment, 2021,794:148707.
- [5] Guo Y, Guo Z, Wei J, et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by a peroxymonosulfate system activated by g-C₃N₄@polyethylene glycol-derived carbon-nitrogen nanosheets: The key roles of N and O groups [J]. Separation and Purification Technology, 2024,337:126267.
- [6] Ye F, Shi Y, Sun W, et al. Construction of adsorption-oxidation bifunction-oriented carbon by single boron doping for non-radical antibiotic degradation via persulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,454:140148.
- [7] Choong Z Y, Gasim M F, Lin K Y A, et al. Unravelling the formation mechanism and performance of nitrogen, sulfur codoped biochar as peroxymonosulfate activator for gatifloxacin removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451:138958.
- [8] Zhang C, Tian H, Wang Z, et al. Degradation of PAHs in soil by activated persulfate system with activated carbon supported iron-based bimetal [J]. Science of The Total Environment, 2023,866: 161323.
- [9] Shi H, He Y, Li Y, et al. 2D MOF derived cobalt and nitrogen-doped ultrathin oxygen-rich carbon nanosheets for efficient Fenton-like catalysis: Tuning effect of oxygen functional groups in close vicinity to Co-N sites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,443:130345.
- [10] Farajollahi A, Poursattar Marjani A, Noroozi Pesyan N, et al. Efficient degradation of crystal violet by GO/CuMn₂O₄ nanocomposite via peroxymonosulfate activation [J]. Applied Surface Science, 2023,622: 156903.
- [11] Xiong M, Sun Y, Chai B, et al. Efficient peroxymonosulfate activation by magnetic CoFe₂O₄ nanoparticle immobilized on biochar toward sulfamethoxazole degradation: Performance, mechanism and pathway [J]. Applied Surface Science, 2023,615:156398.
- [12] Sun P, Liu H, Feng M, et al. Strategic combination of N-doped graphene and g-C₃N₄: Efficient catalytic peroxymonosulfate-based oxidation of organic pollutants by non-radical-dominated processes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,272:119005.
- [13] Tang X, Ma S, Xu S, et al. Effects of different pretreatment strategies during porous carbonaceous materials fabrication on their peroxydisulfate activation for organic pollutant degradation: Focus on mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451:138576.
- [14] 王青,倪静旋,高原. 生物炭孔径结构-氮缺陷与四环素降解的相关性 [J]. 中国环境科学, 2022,42(7):3370-3377.
- [15] Kang J, Zhou L, Duan X, et al. Catalytic degradation of antibiotics by metal-free catalysis over nitrogen-doped graphene [J]. Catalysis Today, 2020,357:341-349.
- [16] Liu B, Guo W, Wang H, et al. B-doped graphitic porous biochar with enhanced surface affinity and electron transfer for efficient peroxydisulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396:125119.
- [17] Ntzoufra P, Vakros J, Frontistis Z, et al. Effect of sodium persulfate treatment on the physicochemical properties and catalytic activity of biochar prepared from spent malt rootlets [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(2):105071.
- [18] Zhu K, Shen Y, Hou J, et al. One-step synthesis of nitrogen and sulfur co-doped mesoporous graphite-like carbon nanosheets as a bifunctional material for tetracycline removal via adsorption and catalytic degradation processes: Performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,412:128521.
- [19] Cheng M, Zhang Y, Lai B, et al. Nitrogen and phosphorus co-doped porous carbons (NPCs) for peroxydisulfate (PDS) activation towards tetracycline degradation: Defects enhanced adsorption and non-radical mechanism dominated by electron transfer [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,455:140615.
- [20] Dou J, Cheng J, Lu Z, et al. Biochar co-doped with nitrogen and boron switching the free radical based peroxydisulfate activation into the electron-transfer dominated nonradical process [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,301:120832.
- [21] Wang W, Chen M. Catalytic degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate activation system composed of nitrogen-doped biochar from pomelo peel: Important roles of defects and nitrogen, and detoxification of intermediates [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022,613:57-70.
- [22] Huang Y M, Li G, Li M, et al. Kelp-derived N-doped biochar activated peroxymonosulfate for ofloxacin degradation [J]. Science of the Total Environment, 2021,754:141999.
- [23] Wang S, Xu L, Wang J. Enhanced activation of peroxymonosulfate through exfoliated oxygen-doping graphitic carbon nitride for degradation of organic pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,428:131066.
- [24] Liu X, Rao L, Yao Y, et al. Phosphorus-doped carbon fibers as an efficient metal-free bifunctional catalyst for removing sulfamethoxazole and chromium (VI) [J]. Chemosphere, 2020,246: 125783.
- [25] She S, Wang Y, Chen R, et al. Ultrathin S-doped graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced sulphide degradation via visible-light-assisted peroxydisulfate activation: Performance and mechanism [J]. Chemosphere, 2021,266:128929.
- [26] An N, Zhao M, Zheng X, et al. Synergistic oxytetracycline adsorption and peroxydisulfate-driven oxidation on nitrogen and sulfur co-doped porous carbon spheres [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424: 127444.
- [27] Zuo S, Zhu S, Wang J, et al. Boosting Fenton-like reaction efficiency by co-construction of the adsorption and reactive sites on N/O co-doped carbon [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,301: 120783.
- [28] Zhang X, Wei J, Wang C, et al. Recent advance of Fe-based bimetallic

- persulfate activation catalysts for antibiotics removal: Performance, mechanism, contribution of the key ROSs and degradation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,487:150514.
- [29] 闫新龙,黄志刚,胡清勋,等.Cu/Co 掺杂多孔炭活化过硫酸盐降解水中硝基酚研究 [J]. *化工学报*, 2023,74(3):1102-1112.
- Yan X L, Huang Z G, Hu Q X, et al. Catalytic nitrophenol degradation via peroxymonosulfate activation over Cu/Co doped porous carbon [J]. *CIESC Journal*, 2023,74(3):1102-1112.
- [30] Wang C, Dai H, Liang L, et al. Enhanced mechanism of copper doping in magnetic biochar for peroxymonosulfate activation and sulfamethoxazole degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,458:132002.
- [31] 占 鹏,朱建华,彭小明,等.Fe、N 共掺杂材料的制备以及高效降解四环素 [J]. *高校化学工程学报*, 2021,35(6):1090-1098.
- Zhan P, Zhu J H, Peng X M, et al. Removal of tetracycline from water by activation of persulfate with Fe, N co-doped mesoporous materials [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2021, 35(6):1090-1098.
- [32] 占 鹏,胡锋平,朱建华,等.Fe-Cu/N 共掺杂的 ZIFs 衍生材料活化过硫酸盐降解四环素 [J]. *环境科学学报*, 2022,42(3):187-196.
- Zhan P, Hu F P, Zhu J H, et al. 2022. ZIFs derived carbon-based materials activate persulfate to degrade organic pollutants [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022,42(3):187-196.
- [33] Zheng J, Lin Q, Liu Y, et al. Peroxymonosulfate activation by Mg-introduced Fe-N carbon nanotubes to accelerate sulfamethoxazole degradation: Singlet oxygen-dominated nonradical pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,452:139233.
- [34] Chu C, Yang J, Zhou X, et al. Cobalt single atoms on tetrapyrromacrocyclic support for efficient peroxymonosulfate activation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(2): 1242-1250.
- [35] Wu S, Yang Z, Zhou Z, et al. Catalytic activity and reaction mechanisms of single-atom metals anchored on nitrogen-doped carbons for peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,459:132133.
- [36] Ma C, Guo Y, Zhang D, et al. Metal-nitrogen-carbon catalysts for peroxymonosulfate activation to degrade aquatic organic contaminants: Rational design, size-effect description, applications and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,454:140216.
- [37] Zhang B, Li X, Bingham P A, et al. Carbon matrix with atomic dispersion of binary cobalt/iron-N sites as efficient peroxymonosulfate activator for organic pollutant oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,451:138574.
- [38] Guo Y, Guo Z, Wei J, et al. Iron anchored carbon-nitrogen catalyst for enhanced activation performance of peroxymonosulfate: Synergy of $^1\text{O}_2$ and high-valent iron [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025,353:128381.
- [39] 陈思良,孙 雯,洪耀良.氮掺杂生物炭负载 CuS 活化过硫酸盐去除橙黄 G [J]. *中国环境科学*, 2024,44(5):2483-2494.
- Chen S L, Sun W, Hong Y L. Removal of Orange G by nitrogen-doped biochar loaded with CuS activated persulfate [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(5):2483-2494.
- [40] Zhang Y, Zhang B T, Teng Y, et al. Heterogeneous activation of persulfate by carbon nanofiber supported Fe_3O_4 @carbon composites for efficient ibuprofen degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,401:123428.
- [41] Yu Y, Quan H, Zhang Z X, et al. Nonradical pathway dominated activation of peroxymonosulfate by $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ composites to eliminate tetracycline hydrochloride: Insight into the cycle of Zn/Fe and electron transfer [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,322:124336.
- [42] Xiong M, Chai B, Fan G, et al. Immobilization CoOOH nanosheets on biochar for peroxymonosulfate activation: Built-in electric field mediated radical and non-radical pathways [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023,638:412-426.
- [43] Thanh Binh N, Doong R A, Huang C P, et al. Activation of persulfate by CoO nanoparticles loaded on 3D mesoporous carbon nitride (CoO@meso-CN) for the degradation of methylene blue (MB) [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,675:531-541.
- [44] Hu P, Long M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016,181:103-117.
- [45] Su S, Cao C, Zhao Y, et al. Efficient transformation and elimination of roxarsone and its metabolites by a new $\alpha\text{-FeOOH@GCA}$ activating persulfate system under UV irradiation with subsequent As(V) recovery [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,245:207-219.
- [46] Yu Y, Guo H, Zhong Z, et al. Fe_3O_4 loaded on ball milling biochar enhanced bisphenol a removal by activating persulfate: Performance and activating mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,319:115661.
- [47] Ma W, Zhang S, Chen Y, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO@Lignite}$ activated coke activated persulfate advanced treatment of phenolic wastewater from coal chemical industry [J]. *Environmental Research*, 2022,213:113601.
- [48] Deng J, Ye C, Cai A, et al. S-doping $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ induced efficient electron-hole separation for enhanced persulfate activation toward carbamazepine oxidation: Experimental and DFT study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,420:129863.
- [49] Hu L, Wang P, Liu G, et al. Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe_3O_4 as a persulfate activator under microwave irradiation [J]. *Chemosphere*, 2020,240:124977.
- [50] 李文璇,张佩琴,孙建富,等.氮掺杂碳负载氧化钴纳米团簇活化过一硫酸盐 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(5):2341-2346.
- Li W X, Zhang P Q, Sun J F, et al. Nitrogen-doped carbon supported cobalt oxide clusters for peroxymonosulfate activation [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(5):2341-2346.
- [51] Wang X, Li W, Yang L, et al. Phytic acid-modulated iron phosphide/biochar catalyst activates persulfate for rapid sulfamethoxazole removal: Synergy between iron phosphides and biochar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,472:144897.
- [52] Xie J, Yang C, Li X, et al. Generation and engineering applications of sulfate radicals in environmental remediation [J]. *Chemosphere*, 2023, 339:139659.
- [53] Li Z, Wang J, Chang J, et al. Insight into advanced oxidation processes for the degradation of fluoroquinolone antibiotics: Removal, mechanism, and influencing factors [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,857:159172.

- [54] Lei J, Han Y, Zhao C, et al. Activation behavior of $\text{Cu}^0/\text{FeS}/\text{N}$ -graphene derived from waste soybean residue for peroxymonosulfate: Performance and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,324:124591.
- [55] Wang X, Liu X, Tong Y, et al. Oxygen vacancies-dominated reactive species generation from peroxymonosulfate activated by MoO_{3-x} for pollutant degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,458:131798.
- [56] Zhang Y, Zhang B T, Teng Y, et al. Activation of persulfate by core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{CDs}-\text{Ag}$ nanocomposite for the efficient degradation of penicillin [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,254.
- [57] Gao J, Han D, Xu Y, et al. Persulfate activation by sulfide-modified nanoscale iron supported by biochar (S-nZVI/BC) for degradation of ciprofloxacin [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,235.
- [58] Zhong Q, Sun Y, Wu S, et al. Uniformed core-shell $\text{FeSe}_{2+x}/\text{C}$ nanocube superlattices for Fenton-like reaction: Coordinative roles of cation and anion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023,325:122357.
- [59] Wang J, Duan X, Dong Q, et al. Facile synthesis of N-doped 3D graphene aerogel and its excellent performance in catalytic degradation of antibiotic contaminants in water [J]. *Carbon*, 2019,144:781-790.
- [60] Zhou X, Zhuo T Z, Zeng G, et al. Insight into the mechanism of persulfate activated by bone char: Unraveling the role of functional structure of biochar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,401:126127.
- [61] Ushani U, Lu X, Wang J, et al. Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the-art review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,402:126232.
- [62] Pi Z, Hou K, Yao F, et al. In-situ regeneration of tetracycline-saturated hierarchical porous carbon by peroxydisulfate oxidation process: Performance, mechanism and application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,427:131749.
- [63] 赵乐依,朱雪强,刘健,等.碳球负载纳米零价铁活化过硫酸盐降解水中恩诺沙星的性能研究 [J]. *生态环境学报*, 2024,33(5):757-770. Zhao L Y, Zhu X Q, Liu J, et al. Study on the performance of carbon sphere-supported nano zero-valent iron activated persulfate for degradation of enrofloxacin in water [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2024,33(5):757-770.
- [64] Li J, Zhu J, Fang L, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation by supported microporous carbon for degradation of tetracycline via non-radical mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,240:116617.
- [65] Liu S, Zhao C, Wang Z, et al. Urea-assisted one-step fabrication of a novel nitrogen-doped carbon fiber aerogel from cotton as metal-free catalyst in peroxymonosulfate activation for efficient degradation of carbamazepine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,386:124015.
- [66] Tan J, Wang J, Tan Z, et al. Efficient activation of peroxydisulfate by a novel magnetic nanocomposite lignin hydrogel for contaminant degradation: Radical and nonradical pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,451:138504.
- [67] Xu K, Lin Q, Fan X, et al. Enhanced degradation of sulfamethoxazole by activation of peroxydisulfate with red mud modified biochar: Synergistic effect between adsorption and nonradical activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,460:141578.
- [68] Xin Q, Liu S, Lu S, et al. Surface-bound sulfate radical-dominated degradation of sulfamethoxazole in the $\text{CuFeAl-LDH}/\text{peroxymonosulfate}$ system: The abundant hydroxyl groups enhancing efficiency mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,471:144453.
- [69] Hu Y, Guo J, Wang W, et al. Unveiling different antibiotic degradation mechanisms on dual reaction center catalysts with nitrogen vacancies via peroxymonosulfate activation [J]. *Chemosphere*, 2023,332:138788.
- [70] Wu W, Wang R, Chang H, et al. Rational electron tuning of magnetic biochar via N, S co-doping for intense tetracycline degradation: Efficiency improvement and toxicity alleviation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,458:141470.
- [71] Li N, Ye J, Dai H, et al. A critical review on correlating active sites, oxidative species and degradation routes with persulfate-based antibiotics oxidation [J]. *Water Research*, 2023,235:119926.
- [72] Chen Y, Yin R, Zeng L, et al. Insight into the effects of hydroxyl groups on the rates and pathways of tetracycline antibiotics degradation in the carbon black activated peroxydisulfate oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,412:125256.
- [73] Tran D T, Nguyen V N. rGO/persulfate metal-free catalytic system for the degradation of tetracycline: effect of reaction parameters [J]. *Materials Research Express*, 2020,7(7):075501.
- [74] Shi Y, Li J, Wan D, et al. Peroxymonosulfate-enhanced photocatalysis by carbonyl-modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for effective degradation of the tetracycline hydrochloride [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,749:142313.
- [75] Tang R, Gong D, Deng Y, et al. pi-pi stacking derived from graphene-like biochar/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with tunable band structure for photocatalytic antibiotics degradation via peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,423:126944.
- [76] Wei J, Liu Y, Zhu Y, et al. Enhanced catalytic degradation of tetracycline antibiotic by persulfate activated with modified sludge bio-hydrochar [J]. *Chemosphere*, 2020,247:125854.
- [77] Zhou C, Zhou H, Yuan Y, et al. Coupling adsorption and in-situ Fenton-like oxidation by waste leather-derived materials in continuous flow mode towards sustainable removal of trace antibiotics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,420:130370.
- [78] Kang J, Duan X, Zhou L, et al. Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,288:399-405.
- [79] Wang S, Xu L, Wang J. Nitrogen-doped graphene as peroxymonosulfate activator and electron transfer mediator for the enhanced degradation of sulfamethoxazole [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,375:122041.
- [80] Pei X, Peng X, Jia X, et al. N-doped biochar from sewage sludge for catalytic peroxydisulfate activation toward sulfadiazine: Efficiency, mechanism, and stability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,419:126446.
- [81] Qi Y, Ge B, Zhang Y, et al. Three-dimensional porous graphene-like

- biochar derived from *Enteromorpha* as a persulfate activator for sulfamethoxazole degradation: Role of graphitic N and radicals transformation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,399:123039.
- [82] Lykoudi A, Frontistis Z, Vakros J, et al. Degradation of sulfamethoxazole with persulfate using spent coffee grounds biochar as activator [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020,271: 111022.
- [83] Nimai S, Zhang H, Wu Z, et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by acetylene black activated peroxydisulfate [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020,31(10):2657–2660.
- [84] Liang J, Xu X, Zaman W Q, et al. Different mechanisms between biochar and activated carbon for the persulfate catalytic degradation of sulfamethoxazole: Roles of radicals in solution or solid phase [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,375:121908.
- [85] Li N, Li R, Duan X, et al. Correlation of active sites to generated reactive species and degradation routes of organics in peroxymonosulfate activation by co-loaded carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(23):16163–16174.
- [86] Nodeh M K M, Soltani S, Shahabuddin S, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of magnetic polyaniline/graphene oxide based nanocomposites for ciprofloxacin removal from water [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2018,28(3):1226–1234.
- [87] Jiang Q, Gan H, Huang Y, et al. Peroxymonosulfate activation on carbon nano-onions modified graphitic carbon nitride via light-tuning radical and nonradical pathways [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(6):106592.
- [88] Ding D, Zhou L, Kang F, et al. Synergistic adsorption and oxidation of ciprofloxacin by biochar derived from metal-enriched phytoremediation plants: Experimental and computational insights [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020,12(48):53788–53798.
- [89] Zhang Y, Xu M, Liu X, et al. Regulation of biochar mediated catalytic degradation of quinolone antibiotics: Important role of environmentally persistent free radicals [J]. *Bioresource Technology*, 2021,326:124780.
- [90] Gao B, Dou M, Wang J, et al. Efficient persulfate activation by carbon defects g-C₃N₄containing electron traps for the removal of antibiotics, resistant bacteria and genes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426:131677.
- [91] Avramiotis E, Frontistis Z, Manariotis I D, et al. On the performance of a sustainable rice husk biochar for the activation of persulfate and the degradation of antibiotics [J]. *Catalysts*, 2021,11:1303.

作者简介：郭艳菲(1988-),女,河南新乡人,中国矿业大学(北京)博士研究生,主要从事水污染控制技术研究.发表论文 8 篇.guoyanfeide@163.com.