

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024082501

CSTR:32061.14.hjhx.2024082501

庄玲玲, 姜瑞瑾, 陈斯, 等. 锰氧化物/碳活化过硫酸盐选择性生成单线态氧降解水中氟苯尼考[J]. 环境化学, 2025, 44(2): 712-720.

ZHUANG Lingling, JIANG Ruijin, CHEN Si, et al. Research on the selective generation of singlet oxygen from manganese oxide/carbon activated persulfate for the degradation of florfenicol in water[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (2): 712-720.

锰氧化物/碳活化过硫酸盐选择性生成单线态氧 降解水中氟苯尼考^{*}

庄玲玲^{1,2} 姜瑞瑾¹ 陈 斯¹ 黄连杨^{1,2} 张梦露^{1,2}
刘常青^{1,2} 郑育毅^{1,2} 张伟芳^{1,2} **

(1. 福建师范大学环境与资源学院, 福州, 350007; 2. 福建省高校城市废物资源化技术与管理工程研究中心, 福州, 350007)

摘 要 为实现养殖废水中的新污染物氟苯尼考 (FLO) 的高效降解, 本研究制备了锰氧化物/碳材料 (MnO/C) 用于活化过一硫酸盐 (PMS) 去除 FLO. 首先, 考察了 PMS 用量、MnO/C 用量、溶液 pH 值等对水中 FLO 去除的影响. 结果表明, 在 PMS 浓度为 0.3 mmol·L⁻¹、MnO/C 用量为 0.2 g·L⁻¹、FLO 浓度为 10 mg·L⁻¹, pH 值为 7 时, 15 min 内降解了 8.5 mg·g⁻¹ ($k_{\text{value}}=23.83 \text{ min}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 FLO. 并通过自由基淬灭实验及电子顺磁共振测试 (EPR) 分析表明, MnO/C-PMS 体系中主要以单线态氧 (¹O₂) 的非自由基路径催化降解 FLO, 液质分析结果可知, MnO/C-PMS 对 FLO 的降解机理主要包括脱卤和氧化. 且该体系对磺胺类的磺胺甲氧嘧啶 (SDM)、大环内酯类的红霉素 (ERY) 和喹诺酮类的氧氟沙星 (OFL) 等典型新污染物均具有良好的降解效果 (均>83%). 因此, MnO/C 在活化 PMS 上表现出对新污染物良好的降解能力, 具有潜在应用性.

关键词 氟苯尼考, 锰氧化物/碳复合材料, 过一硫酸盐, 非自由基路径, 高级氧化.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Research on the selective generation of singlet oxygen from manganese oxide/carbon activated persulfate for the degradation of florfenicol in water

ZHUANG Lingling^{1,2} JIANG Ruijin¹ CHEN Si¹ HUANG Lianyang^{1,2}
ZHANG Menglu^{1,2} LIU Changqing^{1,2} ZHENG Yuyi^{1,2} ZHANG Weifang^{1,2} **

(1. School of Environment and Resources, Fujian Normal University, Fuzhou, 350007, China; 2. Fujian University Urban Waste Resource Utilization Technology and Management Engineering Research Center, Fuzhou, 350007, China)

Abstract In order to efficiently degrade the new pollutant florfenicol (FLO) in aquaculture wastewater, this study prepared carbon-coated manganese oxide materials (MnO/C). Firstly, the effects of PMS concentration, MnO/C concentration, solution pH value on the removal of FLO were discussed, respectively. The degradation rate of FLO was 8.5 mg·g⁻¹ in 15 min ($k_{\text{value}}=23.83 \text{ min}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), under the experimental conditions: FLO concentration was 10 mg·L⁻¹, PMS concentration was 0.3 mmol·L⁻¹, MnO/C concentration was 0.2 g·L⁻¹ and pH = 7. It was

2024 年 8 月 25 日收稿 (Received: August 25, 2024).

* 国家自然科学基金 (22006017) 和省市级项目 (2024R011, 2023J01291) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22006017) and Provincial and Municipal Projects (2024R011, 2023J01291).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: wfzhang@fjnu.edu.cn

demonstrated by radical scavenger experiment, electron paramagnetic resonance (EPR) tests, and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) analysis. The non-radical pathways ($^1\text{O}_2$ oxidation) dominated in the MnO/C-PMS and FLO are primarily dehalogenation and oxidized. Subsequently, The system also demonstrates effective degradation of typical emerging contaminants such as sulfamethoxypyridazine (SDM), erythromycin (ERY), and ofloxacin (OFL), with degradation rates all exceeding 83%. Therefore, MnO/C exhibits strong potential for the activation of PMS and degradation of organic pollutants, showing promising application prospects.

Keywords florfenicol, manganese oxide/carbon composite material, persulfate, non-radical pathway, advanced oxidation.

近年来,新污染物在水环境中频繁检出,对水生态和人类健康造成了很大的威胁^[1-2]。其中,作为一种广谱类抗生素药物,氟苯尼考(FLO)被广泛应用于水产养殖业中^[3],未经有效处理直接排放等都将造成水体污染,文献报道其在河流等水体中被检出^[4]。由于新污染物 FLO 化学结构稳定、生物降解性差导致传统水处理工艺难以高效降解去除^[5],因此开发安全高效的去除抗生素的废水处理技术十分关键。

高级氧化技术(AOPs)能够产生高氧化活性的自由基,从而将目标污染物转化为小分子,以实现大多数有机污染物的降解^[6]。而基于活化过一硫酸盐(PMS)的 AOPs,由于效率、活性高等特点引起研究者的广泛关注^[7]。其具有的稳定化学性能、易于储存和运输等优点,可显著降低废水处理的成本^[8]。而单独的 PMS 对于抗生素污染物的降解能力通常有限^[9],可通过过渡金属离子等均相反应来高效活化 PMS^[10]。同时,相较于均相体系,以过渡金属氧化物作为催化剂的非均相体系更具有可回收性、较高的热稳定性等优势,被广泛研究^[11]。具有多种价态的金属元素锰,在各种过渡金属氧化物中,其锰氧化物(MnO_x)是一种高反应活性的金属氧化物,被应用于处理污染物,但是 MnO_x 易团聚可能抑制其催化活性^[12]。为克服这一缺点,目前已有研究将 MnO_x 负载到活性炭、生物炭、碳纳米管等材料上,用于提高 MnO_x 的分散性、稳定性、和催化活性^[13-14]。海藻酸钠(SA)作为一种天然多糖,可以与多种金属阳离子(如铁离子,锰离子等)交联形成性能稳定的凝胶^[15],将其作为煅烧前驱体,形成的碳复合材料可以有效避免金属氧化物的团聚^[16],促进金属氧化物颗粒的稳定分散^[17],有效提高了催化活性。

因此,本研究采用海藻酸钠与锰离子交联,煅烧制备了锰氧化物/碳(MnO/C)材料,并对其进行 X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)表征,将其应用于活化 PMS 降解 FLO。同时,分别考察了 MnO/C 材料和 PMS 的投加量,以及 FLO 溶液的 pH 值对其降解 FLO 性能的影响,并通过淬灭实验、电子顺磁共振(EPR)测试来分析体系中存在的自由基种类,利用液相色谱-质谱联用(LC-MS)技术解析 FLO 的降解路径。最后,将其应用于降解大环内酯类的红霉素(ERY)、磺胺类的磺胺甲恶唑(SMX)和磺胺甲氧嘧啶(SDM)以及喹诺酮类的氧氟沙星(OFL)等典型抗生素以检查其适用性。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

实验中所用的四水合氯化锰、海藻酸钠、盐酸普萘洛尔、氟苯尼考、组氨酸、盐酸羟胺、磺胺甲恶唑、2,2,6,6-四甲基哌啶、二氧化锰、一氧化锰、红霉素、磺胺甲氧嘧啶、氧氟沙星均购自上海麦克林生化股份有限公司,甲醇、乙腈、乙酸铵、过硫酸氢钾复合盐、氢氧化钠、硫酸、叔丁醇均由西陇科学股份有限公司提供。实验过程所有用水均为超纯水,所用试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

将海藻酸钠粉分散在去离子水中,均匀搅拌直至透明黏状,得到 2% W/V 的海藻酸钠溶液。将其均匀滴加至浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四水合氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶液中,交联形成海藻酸锰水凝胶小球,固化水凝胶小球 24 h 后用纯水洗净,在 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下冷冻,得到海藻酸锰气凝胶(Mn-SA)。将 Mn-SA 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 氮气氛围中以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率煅烧 1 h,冷却至室温后,研磨得到 MnO/C 材料。另外,将 Mn-SA 在空气氛围下煅烧 1 h 得到对比材料 MnO,并将购入的 MnO 和 MnO_2 命名为 MnO-B 和 $\text{MnO}_2\text{-B}$

作为锰氧化物的性能对比材料。

1.3 分析方法

在 D8 ADVANCE 上进行 X 射线粉末衍射 (XRD) 测试, 操作电压与电流分别为 40 mA 和 40 kV, 扫描速度为 $5 (^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.02° , 衍射角范围 $2\theta = 10^{\circ} - 80^{\circ}$; 采用场发射扫描电镜 (SEM, Regulus 8100) 观察形貌; 以 2,2,6,6-四甲基哌啶 (TEMP) 和 5,5-二甲基-1 吡咯啉 (DMPO) 为捕获剂, 在 MS 5000X 上进行电子顺磁共振 (EPR) 测试, 鉴定体系中存在的自由基种类, 其中测定超氧自由基时采用甲醇作为体系溶剂, 使用有机元素分析仪 (EA) 在氧气和氮气条件下对材料中碳的含量进行测定。

样品均采用高效液相色谱法 (LC1260, Agilent) 检测目标污染物中 FLO 的残余浓度, 配备紫外检测器和 Agilent Zorbax SB-C18 色谱柱 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), 其中紫外检测波长为 224 nm, 以甲醇和超纯水 (4:6) 为流动相, 进样量为 $10 \mu\text{L}$, 柱温为 30°C 。磺胺甲氧嘧啶 (SDM)、红霉素 (ERY)、氧氟沙星 (OFL)、磺胺甲恶唑 (SMX) 均以乙腈和乙酸铵 (3:7) 为流动相, 进样量为 $10 \mu\text{L}$, 柱温为 35°C , 其中, SDM、ERY、OFL、SMX 的检测波长分别为: 270 nm、210 nm、294 nm、270 nm。

FLO 降解的中间产物的鉴定是在超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS) 系统 (AB Sciex TripleTOF 5600) 上进行的, 该系统配备了负离子扫描模式下的四极飞行时间 (QTOF) 检测器。分析物的分离是在反相 C18 柱上以 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速进行的, 流动相为甲醇和水, 二者的比例为 3:7。最后, 使用 Qualitative Analysis 10.0 软件分析确认降解产物。

进行数据分析时, 使用修正后的动力学速率常数 (k_{value}) 对活化 PMS 去除 FLO 的降解动力学进行评价^[18]。通过将拟合后的有机污染物的速率常数 (k) 除以催化剂的剂量 (d) 和氧化剂浓度 (C_1), 再乘以有机污染物浓度 (C_0), 计算出修正 k_{value} , 计算公式如下:

$$k_{\text{value}} = (k \times C_0) / (d \times C_1)$$

1.4 催化降解实验

在 FLO 溶液中加入一定量的催化剂和一定浓度的 PMS 在室温条件下进行降解反应, 并在相同条件下探究溶液 pH 对降解体系的影响, 通过降解不同抗生素以证明该体系具有普适性。实验过程中, 每隔一段时间 (0、5、10、15、30、45、60 min), 提取 1 mL 溶液经过 $0.22 \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯过滤器过滤后, 立即加入盐酸羟胺终止反应, 待测。

具体实验条件为: 在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ FLO、 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PMS、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MnO/C、溶液 pH = 7 条件下探究其降解 FLO 的性能; 在实验条件为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MnO/C、溶液 pH = 7 的条件下, 将 PMS 浓度设置为 0.1、0.2、0.3、 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以探究 PMS 的最优条件; 在 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PMS、溶液 pH = 7 的条件下, 分别向体系中投加 0、0.1、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MnO/C 材料, 用于研究材料用量对降解 FLO 的影响; 除此之外, 在 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PMS、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MnO/C 的条件下, 用稀硫酸和氢氧化钠调节体系溶液 pH 值, 分别为 3、5、7、9、11, 以探究溶液 pH 值对降解污染物的影响; 在实验条件为: $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MnO/C、 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PMS、溶液 pH = 7 的条件下探究其对不同抗生素的降解效果, 使用的抗生素浓度均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。淬灭实验中采用分别添加 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的组氨酸 (His) 和叔丁醇 (TBA) 对 MnO/C-PMS 体系进行淬灭。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 材料的表征分析

制备的材料 XRD 表征结果如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可见, MnO/C 和 MnO 在 $2\theta = 34.20^{\circ}$ 、 39.69° 、 57.39° 、 68.52° 和 72.03° 均出现了明显的衍射峰, 分别对应 MnO (PDF 标准卡片 ICDD 065-0638) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面。在 MnO/C 的 XRD 图谱上观察到在 $2\theta = 24^{\circ}$ 出现鼓包峰, 这可能是因为 MnO/C 材料中存在无定形碳^[19]。通过有机元素分析仪 (EA) 测定其可能的元素组分, 其中碳在 MnO/C 的占比为 35.7%, 证明该材料中含有碳。图 1(b) 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品 MnO/C 的形貌, 发现 MnO/C 材料为细碎颗粒状, 大小不一, 表面粗糙不平, 这可能使得其具有更大的反应面积和更密集的接触面积有利于提供反应活性位点^[20]。

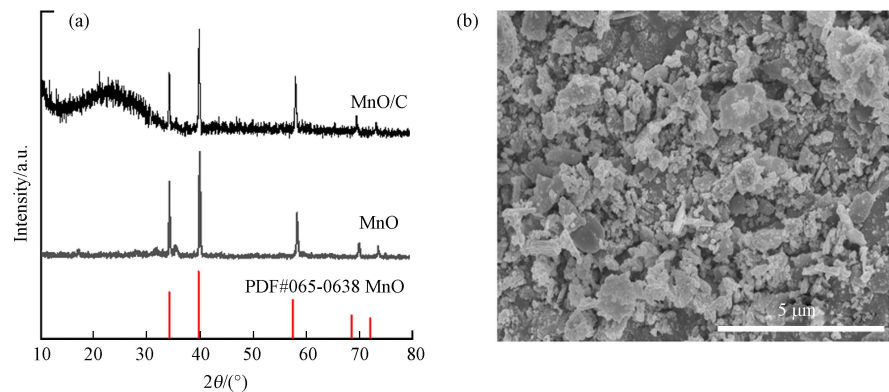


图 1 MnO/C 和 MnO 的 X 射线衍射图谱(a)和 MnO/C 的 SEM 图(b)

Fig.1 XRD patterns of MnO/C and MnO (a) and SEM images of MnO/C (b)

2.2 不同体系降解 FLO 的效果对比

首先, 探究 MnO/C 是否能够活化 PMS 降解 FLO. 如图 2(a)所示, 仅 PMS 体系对 FLO 的降解效果不理想, 60 min 时仅为 2%. 在仅 MnO/C 体系下, 15 min 时 FLO 的去除效率达到 34%, 60 min 时提高至 69%, 这可能是由于 MnO/C 复合材料具有较大的比表面积($361.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 其对污染物具有一定的吸附能力^[14]. 而在 PMS 和 MnO/C 共存的体系中, FLO 去除的速率显著提升, 15 min 内达到了 70%, 并达到平衡.

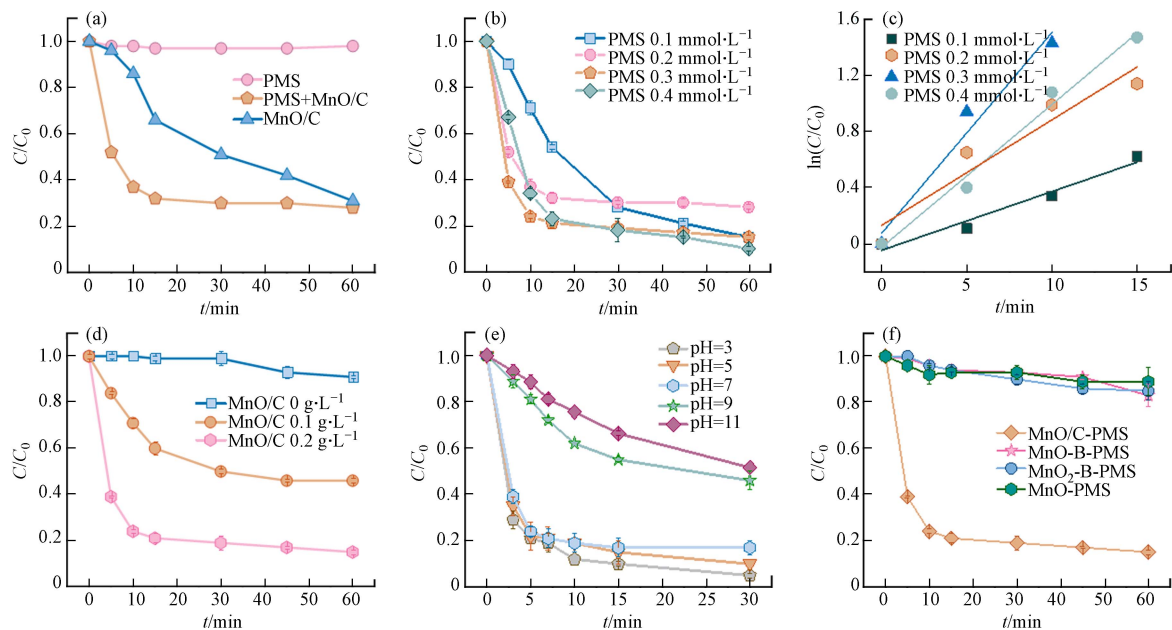


图 2 MnO/C-PMS 反应体系降解 FLO(a)、不同 PMS 浓度 FLO 降解效率的影响(b)及其拟合结果(c)、MnO/C 用量对 FLO 降解效率的影响(d)、溶液 pH 对 FLO 降解效率影响(e)、不同材料降解 FLO 的性能(f)

Fig.2 Degradation of FLO in the MnO/C-PMS system (a); Effect of different PMS concentrations on FLO degradation efficiency (b) and its fitting results(c); Effect of MnO/C dosage on FLO degradation efficiency (d); Effect of initial pH on FLO degradation efficiency (e); Performance of different materials in FLO degradation (f)

探究 PMS 浓度对 MnO/C 性能的影响. 如图 2(b)所示, 当 PMS 浓度由 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时反应速率明显增加, 并在 15 min 时迅速达到平衡. 对不同 PMS 浓度体系进行拟合, 对应的反应速率常数如图 2(c)所示, 分别为: $k_{0.3}(0.143\text{ min}^{-1}) > k_{0.4}(0.102\text{ min}^{-1}) > k_{0.2}(0.075\text{ min}^{-1}) > k_{0.1}(0.042\text{ min}^{-1})$, 在 PMS 为 $0.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下, 其去除 FLO 的速率最快, 当 PMS 的浓度超过该浓度后, 体系去除 FLO 的效率不再提升. 这可能是因为吸附在 MnO/C 材料表面的 PMS 分子趋于饱和^[21], 过量将不再提高 FLO 的降解率. 因此, 选用 $0.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS 作为实验的最佳用量. 进一步探究 MnO/C 用量对 FLO 降解效率的影响, 由图 2(d)可知, 未投加 MnO/C 的体系中, 相较于图 2(a), PMS 从 $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

提升至 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, FLO 去除效率仅提高 3%, 少量去除可能是因为 PMS 自身分解生成的活性氧化物种增加所致^[22]. 而在 PMS 和 MnO/C 共存的体系中, MnO/C 用量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其降解 FLO 的速率和效率明显优于 MnO/C 用量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 15 min 内降解 85% 的 FLO. 这可能是由于随着 MnO/C 的用量提升, 可供激活 PMS 的活性位点也在增加^[23], 从而提升了 FLO 的降解效率. 因此, 选择 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MnO/C 用量作为实验最佳用量.

溶液 pH 值对污染物的去除具有重要影响, 因此, 探究不同 pH 值对 MnO/C-PMS 体系降解 FLO 的影响. 如图 2(e) 所示, 体系的 pH 值会对 MnO/C 催化剂降解 FLO 的实验产生较大的影响. 在 MnO/C-PMS 体系中, pH 值为 7 时反应 15 min 降解了 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 FLO, 经计算其 k_{value} 值为 $23.83 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 同时, 在酸性条件下 (pH 值为 3 和 5 时), MnO/C 也高效活化了 PMS, 30 min 内 FLO 的降解率均可达 85% 以上. 在碱性条件下, FLO 的降解效率和速率虽仍有效果, 但显著下降, 在 30 min 内去除率仅为 50% 左右. 实验结果表明, 反应速率随着反应体系 pH 的升高而下降, 这可能是由于锰氧化物的催化效果受 pH 的影响较大. 以 Mn^{2+} 形式存在的锰在酸性环境下更容易被氧化成 Mn^{3+} ^[24]. 该转化过程可能有利于促进水分子与 Mn^{3+} 反应产生单线态氧 ($^1\text{O}_2$), 从而提高催化活性. 而在碱性条件下, 锰离子的氧化还原反应可能受到抑制, 这可能是由于 Mn^{2+} 在碱性环境中会形成氢氧化锰沉淀, Mn^{2+} 的浓度下降影响了 Mn^{3+} 的生成, 从而导致活性氧的生成效率降低^[25]. 综上, MnO/C-PMS 体系能够在 pH 范围为 3—7 的条件下有效活化 PMS, 实现对 FLO 的高效去除. 结合实际水体条件以及 MnO/C 的性能测试, 选用 pH = 7 用于后续机理研究.

为了判别所制备 MnO/C 材料的优异性能, 进一步对比同等反应条件下, MnO (空气煅烧 Mn-SA 制得, 作为同条件下制的未含碳的 MnO)、MnO/C-B 及 MnO_2 -B 活化 PMS 降解 FLO 的效果, 结果如图 2(f) 所示, MnO-B-PMS 体系、 MnO_2 -B-PMS 和 MnO-PMS 体系对 FLO 几乎没有去除效果, 在 60 min 内降解率均低于 17%, 这可能是因为单一金属氧化物颗粒团聚, 使锰氧化物体系降解污染物效率不高^[14,26]. 表明了以水凝胶作为前驱体制备的 MnO/C 材料, 在煅烧碳化过程中, 金属可以有效分散在碳上. 该锰与碳相结合的策略可以有效提高锰氧化物的催化活性. 进一步对比已报道的催化剂活化 PMS 去除 FLO 研究可知, 相较于 LaMBC ($k_{\text{value}} = 0.41 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[27]、 Co_3O_4 -BC ($k_{\text{value}} = 0.99 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[28], 本文的 k_{value} 值达到了 $23.83 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnO/C 展现出了较大的性能优势, 表明该材料能够在较低的材料用量 ($0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 PMS 浓度 ($0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下高效活化 PMS 降解 FLO.

2.3 MnO/C 降解 FLO 机理及路径探究

通过 EPR 的测试鉴定体系中的活性氧化物种, 结果如图 3(a、b) 所示, 以 DMPO 为捕获剂时, 未检测到 $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ 、 $\text{DMPO} \cdot \text{SO}_4^-$ 和 $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^-$ 的特征信号峰, 表明该体系过程中可能产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 SO_4^- 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 较少或极易被转化而未检测到. 而以 TEMP 为捕获剂时, 该体系检测到 $^1\text{O}_2$, 说明催化剂 MnO/C 活化 PMS 过程中生成了 $^1\text{O}_2$. 因此, 认为 $\cdot\text{OH}$ 、 SO_4^- 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 并不是该体系中的主要活性自由基, 而生成的 $^1\text{O}_2$ 在去除 FLO 的过程中可能发挥主要作用^[27]. 为进一步探究 MnO/C 催化剂活化 PMS 的机理, 进行自由基的淬灭实验. 其中, 叔丁醇 (TBA) 用于淬灭体系中可能存在的 $\cdot\text{OH}$ 和 SO_4^- ^[29], 其结果如图 3(c) 所示. TBA 的引入使 FLO 的降解速率下降, k 值由 0.143 min^{-1} 变化为 0.049 min^{-1} , 但在 60 min 内仍保持 85% 的去除效率. 这可能是由于反应过程中生成少量的 $\cdot\text{OH}$ 和 SO_4^- , 对反应有一定影响, 但并不是影响 FLO 去除的主要活性自由基. 将作为 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂的组氨酸^[30] 引入到体系中, 在 60 min 时 FLO 的降解率仅为 13%. 对比未加入淬灭剂的体系 (85%), 组氨酸的引入显著抑制了 FLO 的降解. 因此, 结合 EPR 的测试结果 (图 3(a)), 认为在 MnO/C-PMS 体系中, $^1\text{O}_2$ 可能是主导 FLO 降解过程的主要活性物种.

综上所述, 以 Mn-SA 为前驱体煅烧制备的 MnO/C 复合材料中锰作为催化活性中心, 能够有效激活 PMS (反应方程式 1、2), 形成的 SO_5^- 能够与水反应进一步生成 $^1\text{O}_2$ (反应方程式 3), 形成的 $^1\text{O}_2$ 用于降解 FLO 等新兴有机污染物. 另外, 过程中形成的 SO_4^- 会与水作用, 转变为其他物质 (反应方程式 4)^[31]. 对比不同的锰氧化物和已报道的文献可知, Mn-SA 作为煅烧前驱体可以有效促进金属氧化物颗粒稳定分散在碳上, 该复合材料提高了 MnO 的催化活性, 更有利于活化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$, 具体机理如图 4 所示.

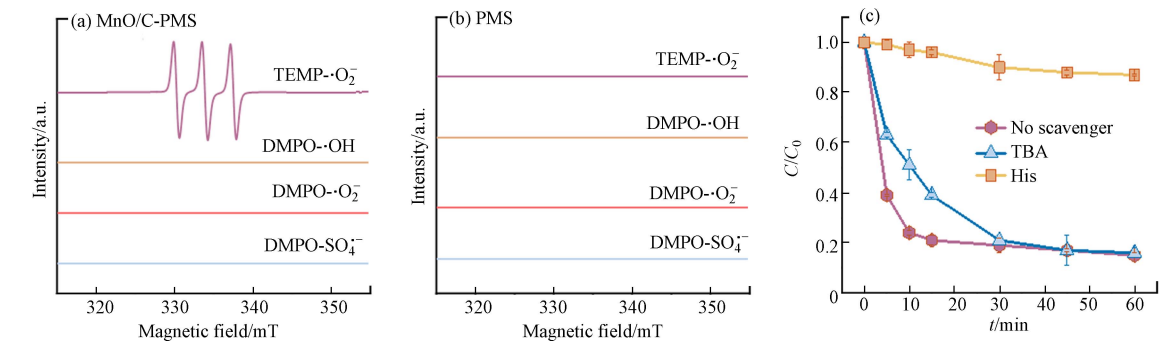


图 3 MnO/C-PMS 和 PMS 体系的 EPR 图谱(a、b); His 和 TBA 对 MnO/C-PMS 体系降解 FLO 的影响(c)
Fig.3 The EPR spectra of MnO/C-PMS and PMS system (a, b);Effect of FLO removal with the addition of TBA and His in the MnO/C-PMS system (c)

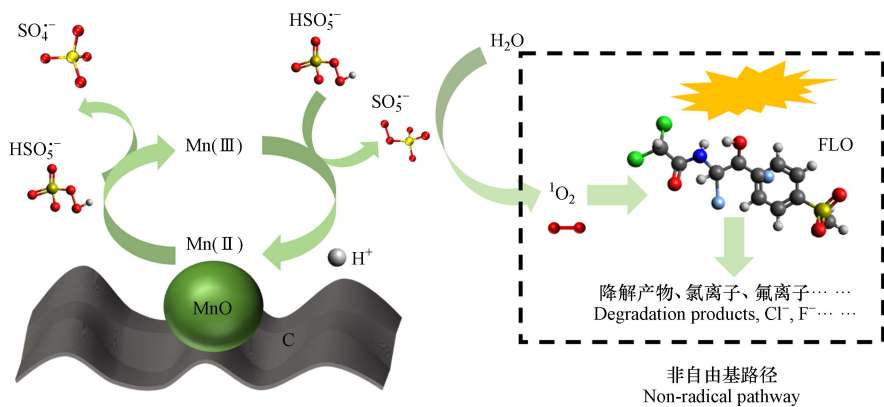
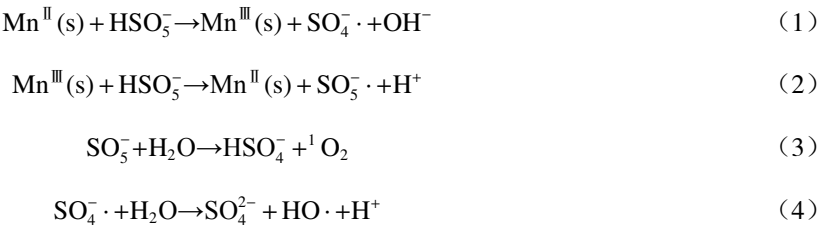


图 4 MnO/C-PMS 降解 FLO 机理
Fig.4 Mechanism of MnO/C-PMS system degradation of FLO



测定反应过程生成的中间产物可以进一步分析 FLO 的降解路径, 本文采用 LC-MS 检测 MnO/C-PMS 体系中, FLO 降解生成的中间产物. 反应过程中, 除了 FLO 之外, 分别检出了 R1、R2、R3、R4、R5、R6 等 6 种物质(图 5), 进一步推测 FLO 的降解路径, 如图 5 所示. FLO 的降解路径包括水解、羟基化、脱氟、脱氯氧化^[32-35]. 其中, 路径 1 是通过活性氧的作用实现脱氯、氧化, 产生小分子产物及氯离子^[32], 而在路径 2 中, R2-R3 的过程是由于 C—S 键受到攻击断裂, 而后实现脱氯氧化, 进一步促进脱氟, 形成分子量更小的产物^[33]. 路径 3 中, C—C 键先行断裂, 产生 R4, 而后进一步脱氯产生 R5^[34]. 从 R5 到 R6 的过程主要是由于 FLO 完全脱氯后产生的自发水解反应, 使得产物进一步的分解^[35]. 该实验结果证明, MnO/C-PMS 体系选择性产生的¹O₂可以有效帮助 FLO 进行脱卤和氧化, 产生分子量更小的产物.

2.4 MnO/C-PMS 的适用性探究

为了测试 MnO/C-PMS 体系对不同污染物的降解效果, 选取了大环内酯类的 ERY(红霉素)、磺胺类的 SMX(磺胺甲恶唑)和 SDM(磺胺甲氧嘧啶)以及喹诺酮类的 OFL(氧氟沙星)作为不同种类的抗生素进行 MnO/C 活化 PMS 性能测试研究. 如图 6 所示, 该体系对 SDM、SMX 均有较好的去除效果, 降解效率均达到了 100%, ERY 的降解率为 90%, OFL 的降解率为 83%. 由结果可知, 该体系对新污染物均具有良好的降解效果(均>83%), 能够满足不同类型的抗生素的处理要求, 对新污染物的去除具有良好的应用潜力和适用性.

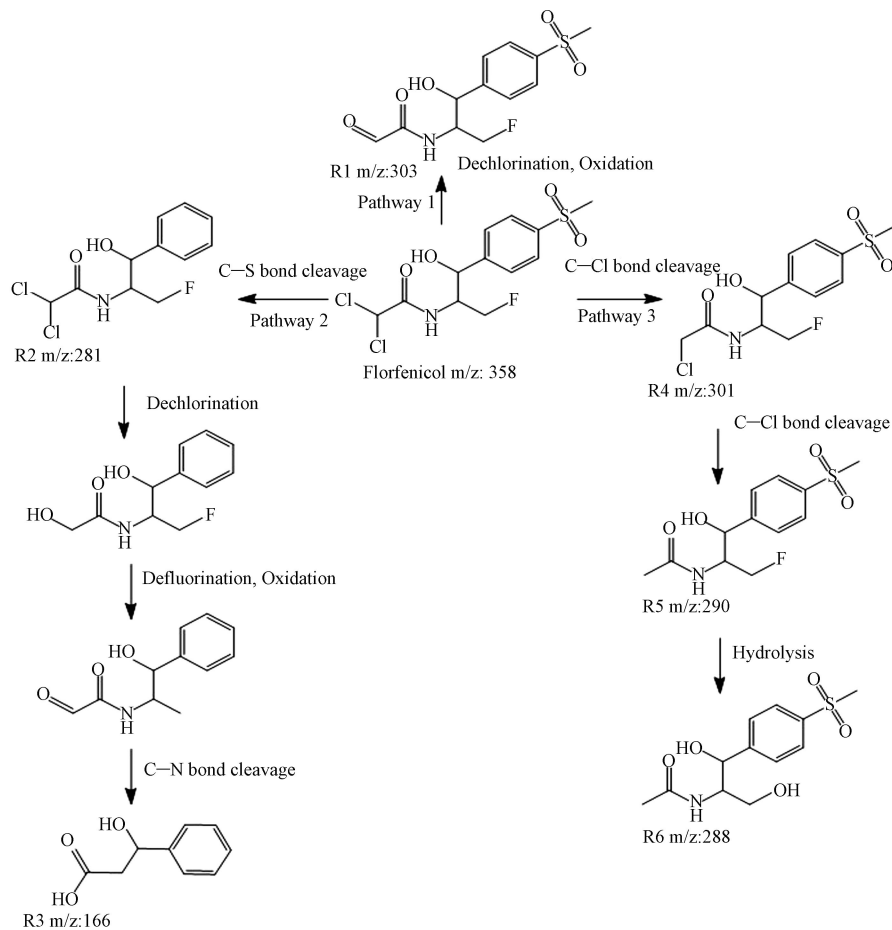


图 5 MnO/C-PMS 体系降解 FLO 路径
Fig.5 The degradation pathway of FLO in the MnO/C-PMS system

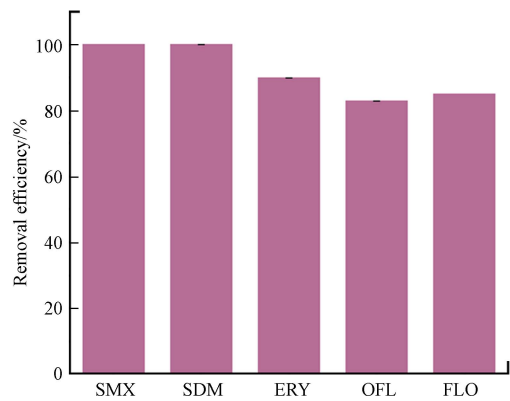


图 6 MnO/C-PMS 体系下不同抗生素的去除率
Fig.6 Removal efficiency of different antibiotics in MnO/C-PMS system

3 结论(Conclusion)

采用绿色环保的海藻酸锰水凝胶小球作为前驱体,并冷却干燥煅烧衍生制备碳负载一氧化锰(MnO/C)的复合材料,可以有效将 MnO 分散在碳上,使其表现出较高的催化活性,通过活化 PMS 可以高效去除抗生素等新污染物. MnO/C-PMS 体系在 15 min 内降解了 $8.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($k_{\text{value}}=23.83\text{ min}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 FLO. 其机理主要为选择性生成¹O₂ 的非自由基路径实现降解,对 FLO 的降解机理主要包括脱卤和氧化过程. 同时,该体系对磺胺类的磺胺甲氧嘧啶(SDM)、大环内酯类的红霉素(ERY)和喹诺酮类的氧氟沙星(OFL)等典型新污染物均具有良好的降解效果. 本文中的金属锰与海藻酸钠交联煅烧形成的 MnO/C 复合材料为高级氧化水处理的绿色过程提供了策略,具有潜在的应用价值.

参考文献 (References)

- [1] YU L H, ZHENG S, GAO Q. Government environmental regulation strategy for new pollutants control in mariculture[J]. *Marine Policy*, 2023, 150: 105545.
- [2] CABELLO F C. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment[J]. *Environmental Microbiology*, 2006, 8(7): 1137-1144.
- [3] ORLANDO E A, COSTA ROQUE A G, LOSEKANN M E, et al. UPLC-MS/MS determination of florfenicol and florfenicol amine antimicrobial residues in Tilapia muscle[J]. *Journal of Chromatography B*, 2016, 1035: 8-15.
- [4] OLIVEIRA A S, ALVES M, LEITÃO F, et al. Bioremediation of coastal aquaculture effluents spiked with florfenicol using microalgae-based granular sludge—a promising solution for recirculating aquaculture systems[J]. *Water Research*, 2023, 233: 119733.
- [5] ESMAILI Z, CHESHMBERAH F, SOLAIMANY NAZAR A R, et al. Treatment of florfenicol of synthetic trout fish farm wastewater through nanofiltration and photocatalyst oxidation[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(16): 2040-2047.
- [6] BABU PONNUSAMI A, SINHA S, ASHOKAN H, et al. Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques[J]. *Environmental Research*, 2023, 237: 116944.
- [7] XIAO S, CHENG M, ZHONG H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123265.
- [8] ZHAO X, AN Q D, XIAO Z Y, et al. Seaweed-derived multifunctional nitrogen/cobalt-codoped carbonaceous beads for relatively high-efficient peroxymonosulfate activation for organic pollutants degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 746-759.
- [9] ANJORIN E O, ALFRED M O, SOTUNDE B, et al. Overview of the mechanism of degradation of pharmaceuticals by persulfate/peroxy sulfate catalysts[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2024, 11(4): e202300079.
- [10] YANG Y Y, ZHANG P P, HU K S, et al. Sustainable redox processes induced by peroxymonosulfate and metal doping on amorphous manganese dioxide for nonradical degradation of water contaminants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119903.
- [11] LIN K Y, CHEN Y C, LIN Y F. LaMO₃ perovskites (M=Co, Cu, Fe and Ni) as heterogeneous catalysts for activating peroxymonosulfate in water[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 160: 96-105.
- [12] WANG Y X, XIE Y B, CHEN C M, et al. Synthesis of magnetic carbon supported manganese catalysts for phenol oxidation by activation of peroxymonosulfate[J]. *Catalysts*, 2017, 7(1): 3.
- [13] ORGE C A, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M F R. Composites of manganese oxide with carbon materials as catalysts for the ozonation of oxalic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213: 133-139.
- [14] 李珏秀, 施启旭, 赵锐, 等. 锰基催化剂用于活化过硫酸盐降解有机废水的研究进展 [J]. *环境化学*, 2023, 42(11): 3861-3877.
- [15] LI J X, SHI Q X, ZHAO R, et al. Research progress on manganese based catalysts for activating persulfate degradation of organic wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(11): 3861-3877 (in Chinese).
- [16] LIU L, LIU Z, CHEN Y, et al. In-situ synthesis of manganese oxide-carbon nanocomposite and its application in activating persulfate for bisphenol F degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 772: 144953.
- [17] DO S H, KWON Y J, BANG S J, et al. Persulfate reactivity enhanced by Fe₂O₃-MnO and CaO-Fe₂O₃-MnO composite: Identification of composite and degradation of CCl₄ at various levels of pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 72-80.
- [18] DIAO Z H, QIAN W, GUO P R, et al. Photo-assisted degradation of bisphenol A by a novel FeS₂@SiO₂ microspheres activated persulfate process: Synergistic effect, pathway and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 683-693.
- [19] ZHOU Q X, SONG C L, WANG P F, et al. Generating dual-active species by triple-atom sites through peroxymonosulfate activation for treating micropollutants in complex water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2023, 120(13): e2300085120.
- [20] 郑佳慧, 王嘉妮, 柯佳琪, 等. 碳氮包覆纳米 Fe₃O₄ 的非自由基光催化去除养殖废水中四环素的机制研究 [J]. *环境科学研究*, 2023, 36(7): 1306-1316.
- [21] ZHENG J H, WANG J N, KE J Q, et al. Mechanism of tetracycline removal from aquaculture wastewater by carbon nitrogen coated nano-Fe₃O₄ via non-free radical photocatalysis[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023, 36(7): 1306-1316 (in Chinese).
- [22] LING C Y, QIN X Z, JIANG L J, et al. Investigation of the Effect of Manganese Oxides on the Reduction of Hexavalent Chromium by Sodium Alginate-Dispersed Nano-Zero-Valent Iron and the Mechanism[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2023, 234(3): 187.
- [23] HUANG G X, WANG C Y, YANG C W, et al. Degradation of Bisphenol A by peroxymonosulfate catalytically activated with Mn_{1.8}Fe_{1.2}O₄ nanospheres: Synergism between Mn and Fe[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12611-12618.
- [24] HU P D, LONG M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [25] YAO J Y, WU N N, TANG X S, et al. Methyl phenyl sulfoxide (PMSO) as a quenching agent for high-valent metal-oxo species in peroxymonosulfate based processes should be reconsidered[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 12: 100378.
- [26] DENG J, GE Y J, TAN C Q, et al. Degradation of ciprofloxacin using α -MnO₂ activated peroxymonosulfate process: Effect of water

- constituents, degradation intermediates and toxicity evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 1390-1400.
- [25] HUANG J Z, ZHONG S F, DAI Y F, et al. Effect of MnO_2 Phase Structure on the Oxidative Reactivity toward Bisphenol A Degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11309-11318.
- [26] XU H D, ZHANG Y C, LI J J, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a biochar-supported Co_3O_4 composite for efficient degradation of chloramphenicols[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113610.
- [27] PENG Y F, XUE C J, LUO J Y, et al. Lanthanum-doped magnetic biochar activating persulfate in the degradation of florfenicol[J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 916: 170312.
- [28] ZHAO Y, LI B, LI Y, et al. Synergistic activation of peroxymonosulfate between Co and MnO for bisphenol A degradation with enhanced activity and stability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 775-786.
- [29] CHEN J S, LUO H Y, LUO D Y, et al. New insights into the degradation of nitrobenzene by activated persulfate with sulfidated nanoscale zero-valent iron: Synergistic effects of reduction and reactive oxygen species oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 322: 124252.
- [30] XU A L, WU D H, ZHANG R, et al. Bio-synthesis of Co-doped FeMnO_x and its efficient activation of peroxymonosulfate for the degradation of moxifloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134695.
- [31] CHEN M J, YANG T X, ZHAO L Y, et al. Manganese oxide on activated carbon with peroxymonosulfate activation for enhanced ciprofloxacin degradation: Activation mechanism and degradation pathway[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 645: 158835.
- [32] ZHANG Y, LI J H, ZHOU L, et al. Aqueous photodegradation of antibiotic florfenicol: kinetics and degradation pathway studies[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(7): 6982-6989.
- [33] WANG X Y, LUO X Y, LI R, et al. Boosting peroxymonosulfate activation over partial Zn-substituted Co_3O_4 for florfenicol degradation: Insights into catalytic performance, degradation mechanism and routes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 152197.
- [34] TANG Z, KONG Y F, QIN Y, et al. Performance and degradation pathway of florfenicol antibiotic by nitrogen-doped biochar supported zero-valent iron and zero-valent copper: A combined experimental and DFT study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132172.
- [35] CHEN Z H, CHEN J D, TAN S D, et al. Dechlorination Helps Defluorination: Insights into the Defluorination Mechanism of Florfenicol by S-nZVI and DFT Calculations on the Reaction Pathways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(5): 2542-2553.