



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201811191

中图分类号 X703

文献标识码 A

吴丹萍, 李芳芳, 赵婧, 等. 生物炭中溶解性有机质光催化降解罗丹明 B[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2562-2569.
WU Danping, LI Fangfang, ZHAO Jing, et al. Photocatalysis degradation of rhodamine B by dissolved organic matter of biochars[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2562-2569.

生物炭中溶解性有机质光催化降解罗丹明 B

吴丹萍^{1,2}, 李芳芳^{1,2}, 赵婧^{1,2}, 王朋^{1,2}, 吴敏^{1,2,*}

1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500

2. 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明 650500

第一作者: 吴丹萍(1994—), 女, 博士研究生。研究方向: 环境土壤化学。E-mail: 542648022@qq.com

*通信作者: 吴敏(1980—), 女, 博士, 教授。研究方向: 土壤固碳与污染控制。E-mail: minwup@hotmail.com

摘要 为了区分生物炭对有机物降解的因素, 通过控制光照条件、气体氛围、·OH 淬灭等实验对生物炭降解有机染料罗丹明 B(rhodamine-B, RhB) 的过程进行了考察; 采用元素分析、电子顺磁共振、总有机碳分析仪对生物炭颗粒、持久性自由基 (environmental persistent free radicals, EPFRs) 及溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 进行了表征测定; 研究了不同实验条件下, 不同热解温度制备的水稻秸秆生物炭对 RhB 的吸附和降解效果。结果表明: 在 200 °C 和 500 °C 下所制备的生物炭中检测到明显的 EPFRs 信号, 但其强度与 RhB 的降解程度不匹配; 200 °C 制备的生物炭中 DOM 含量显著高于其他温度条件下制备的生物炭; 在光降解实验中, 紫外光能明显促进 200 °C 生物炭对 RhB 降解; 气体氛围实验进一步证明紫外光可诱导 DOM 与生物炭颗粒中 EPFRs 相互作用形成大量的活性氧组分 (主要为 O₂⁻), 进而促进了其对 RhB 的降解。

关键词 生物炭; 罗丹明 B; 自由基; 溶解性有机质; 光催化

生物炭价格低廉、来源广泛, 作为一种良好吸附剂, 其在有机污染物去除方面表现出良好的应用前景, 已经引起了广泛的关注^[1]。土壤中添加少量的生物炭即可对农药的吸附性能提高 40~2 500 倍^[2], 因此, 有学者^[3-4] 针对生物炭吸附性能进行了深入研究。然而, 近期有研究^[5] 发现, 生物炭热解制备过程中会形成相对稳定、寿命较长的环境持久性自由基 (environmental persistent free radicals, EPFRs), 可能与有机污染物存在反应, 导致有机污染物的降解。

通过检测发现热解 (200~700 °C) 生物炭表面存在大量 EPFRs。有研究表明, EPFRs 在与有机污染物相互作用的同时, 还能够活化水分子^[6] 或者溶解氧^[7], 产生一些小分子自由基, 且这些物质能够与有机污染物发生氧化反应, 进而将其降解。此外, 在紫外光照下, 液相中氧气会被生物炭 EPFRs 激发产生单线态氧, 诱导产生活性氧成分 (ROS), 主要包含羟基自由基 (·OH) 和过氧阴离子自由基 (O₂⁻) 等^[8-9]。这些 ROS 是液相中的小分子自由基, 具有寿命短、反应活性强的特点^[10-11], 故能促进有机污染物的降解^[12]。

在水稻秸秆制备的生物炭对 RhB 的吸附实验中, 同样观察到明显的降解现象^[13]。但低温制备 (自由基信号强度弱) 生物炭降解程度略高于中温制备 (自由基信号强) 的生物炭, 这与之前研究中

收稿日期: 2018-11-30; 录用日期: 2019-06-28

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (41473116); 国家自然科学基金重点资助项目 (U1602231); 国家自然科学基金地区资助项目 (41663013)

有机污染物降解程度与生物炭 EPFRs 信号强度呈正比的结果^[5]不一致。因此，生物炭降解可能须考虑更多因素。低温制备的生物炭在制备过程中有机质燃烧不充分，导致在液相环境中会溶出较多的溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM)。DOM 成分主要包括溶解性炭黑等物质，这些物质在光照条件下会产生光化学反应过程。目前也有研究^[14]指出，DOM 对有机污染物降解的贡献。因此，在生物炭-RhB 体系中，RhB 降解程度与自由基信号强度不完全相关，可能还须进一步考虑 DOM 及其与 EPFRs 的相互作用对有机污染物降解的影响。

本研究对不同温度条件下制备生物炭颗粒 (其 EPFRs 强度和 DOM 含量均不同) 对 RhB 吸附和降解进行了定量分析，以区分固相上的吸附与降解，并通过光照与暗反应区分 EPFRs 和 DOM 在生物炭降解 RhB 中的贡献，进一步了解生物炭-有机污染物之间的相互作用机制，以期生物炭处理有机污染物的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

乙腈 (C₂H₃N, 99.9%)、甲醇 (CH₃OH, 99.9%)、高纯氮气 (N₂, 99.999%)、高纯氧气 (O₂, 99.999%)。高效液相色谱仪 (1100HPLC, 美国安捷伦公司); 比表面积分析仪 (JW-BK132F, 微精高博); 总有机碳分析仪 (TOC Select, 德国元素分析系统公司 Vario); 有机元素分析 (Variomicrocube, 德国元素分析系统公司); 电子顺磁共振波谱仪 (A300-6/1EPR, 德国布鲁克拜厄斯宾); 傅里叶红外光谱仪 (Tensor 27, 德国布鲁克拜厄斯宾); 紫外中光灯 UV MID LIGHT (Labino AB MPXL PS135 UV)。

1.2 生物炭的制备

将水稻秸秆置于马弗炉中，先通氮气 30 min (气体流速保持在 50 cm³·min⁻¹)，排净空气，并在不同温度 (标记为 R-0、R-200、R-500、R-1000) 热解过程中始终保持氮气的通入。恒温热解 4 h，自然冷却至室温后，取出生物炭。

1.3 生物炭的表征

采用比表面积分析仪测定不同温度制备的生物炭比表面积；采用总有机碳分析仪测定不同温度生物炭上清液中 TOC 含量；采用有机元素分析测定不同温度生物炭 C、N、O、H、S 元素的含量；采用 EPR 测定不同温度生物炭的自由基信号强度；采用 FT-IR 测定生物炭颗粒官能团种类；采用 HPLC 测定实验过程中上清液 RhB 浓度。

1.4 实验方法

生物炭光降解 RhB 实验：分别称取 40 mg 上述不同温度下的生物炭，按照固液比 1:500 配置溶液，每组实验设置 2 个平行样；将一组样品置于暗反应中 144 h，另一组样品先置于暗反应中 72 h，再置于紫外光照下继续反应 72 h；用高效液相色谱仪测定上清液中 RhB 的浓度，同时设置 RhB 溶液空白对照，排除紫外光对 RhB 降解产生的干扰。

待反应结束后，离心移除上清液，向生物炭固体颗粒中加入 20 mL 乙腈，将剩余固体用乙腈萃取 2 次。通过计算，得出不同温度制备的生物炭对 RhB 的降解量。

不同温度制备生物炭 DOM 降解 RhB 实验：称取 10 g 不同温度制备的生物炭放入洗瓶中，分别加入 500 mL 高纯水，放入摇床振荡 12 h (25 °C、60 r·min⁻¹) 后取出，静置 24 h，取上清液过 0.45 μm 滤膜，用抽滤机进行抽滤，收集滤液，按照生物炭制备温度标记为 S-0、S-200、S-500、S-1000；分别加入 S-0、S-200、S-500、S-1000，使 RhB 溶液浓度定量为 200 mg·L⁻¹，配置 2 组平行，并将 2 组样品分别置于暗、光反应中 72 h。

羟基自由基 (·OH) 淬灭实验：称取 3 组 40 mg 上述温度生物炭，加入摩尔浓度分别为 0、3.7、11.1 mol·L⁻¹ 的叔丁醇 (tert-butanol, TBA)，淬灭液相中的 ·OH。然后按照上述固液比分别加入

40 mg·L⁻¹的RhB溶液,放入摇床中反应72 h(25 °C、60 r·min⁻¹)后,离心取上清液,用HPLC测定,剩余固体用乙腈萃取2次,同时设置RhB溶液加入TBA作为空白对照,排除TBA对RhB降解的干扰。

超氧阴离子自由基(O₂⁻)对照实验:称取2组40 mg R-0、R-200、R-500、R-1000,分别加入80 mg·L⁻¹ RhB溶液,在加入生物炭进行反应之前,将配置好的RhB溶液一组通入N₂,另一组通入O₂,通气时间为30 min;按反应时间2、4、6、12、24、36、72 h取样,测定上清液中RhB的浓度,剩余固体用乙腈萃取2次;同时设置RhB溶液空白对照。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的理化性质

从表1中可以看出,生物炭的比表面积随着温度的升高不断增大^[15],从19.5 m²·g⁻¹上升到136.8 m²·g⁻¹,这说明温度是影响生物炭比表面积的关键因素。C元素的百分含量不断上升,从39.1%升高到52.3%,H/C原子个数比随着温度的增高而减少,从1.62下降到0.52。当热解温度从200 °C增加到1 000 °C,生物炭浸泡后,上清液中的总有机碳(total organic carbon, TOC)含量从370.0 mg·L⁻¹降低到14.6 mg·L⁻¹,这说明热解温度越高,水分和有机组分更容易挥发,导致有机碳逐渐缩合,进而使得上清液TOC含量随温度升高随之减少现象。其中,R-200的TOC含量高于R-0,这可能是由于有机质的不充分燃烧,到最后其在液体中更容易释放。而高温制备生物炭TOC含量迅速下降,因为有机质在热解过程中被逐渐分解,因此,上清液中TOC含量降低。

表1 水稻秸秆生物炭的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of biochar prepared from rice straw pyrolyzation

生物炭	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总有机碳/ (mg·L ⁻¹)	元素含量/%					原子比	
			N	C	H	S	O	H/C	(O+N)/C
R-0	19.50	240.32	0.61	39.12	5.27	0.43	39.56	1.62	0.77
R-200	28.81	369.98	0.76	44.45	5.16	0.34	35.39	1.39	0.61
R-500	97.07	29.17	0.85	52.41	2.32	0.50	13.88	0.53	0.21
R-1000	136.77	14.63	0.87	52.35	2.29	0.49	13.92	0.52	0.21

生物炭表面含有丰富的官能团,其类型可以通过傅里叶红外光谱(FT-IR)来进行测定。图1是不同温度下所制备生物炭的红外光谱。由图1可以看到,随着制备温度的升高,生物炭表面官能团发生了改变。低温生物炭在3 450 cm⁻¹处有吸收峰,普遍认为此处应为—OH官能团,当温度超过200 °C时,此处的吸收峰逐渐减弱^[16]。在波数2 920 cm⁻¹处,普遍认为是脂肪烃和烷烃的—CH₂基团的伸缩振动产生的,该振动在R-200中增强,而在R-500、R-1000中发生明显的减弱,这说明温度升高到200 °C时,大量烷烃基团生成,随着温度的进一步增高,又逐渐被热解^[13]。1 706 cm⁻¹处普遍认为是羧基中C=O键伸缩振动产生,在4种生物炭样品中均存在^[17]。而随着生物炭热解温度的增高,1 060 cm⁻¹处的酯基上C—O伸缩振动增强,此时C、O元素主要以芳香族结合态存在。

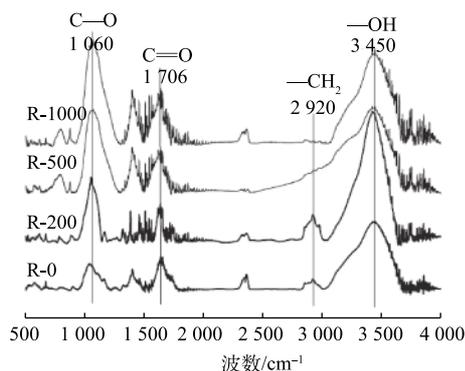


图1 水稻秸秆生物炭傅里叶红外光谱

Fig. 1 Fourier transform infrared spectra of rice straw biochar

2.2 生物炭对 RhB 的吸附降解

从生物炭的性质上看，经过高温裂解后的生物炭孔隙增加，比表面积增大^[18](表 1)，故从理论上讲，增加热解温度会导致生物炭对 RhB 的吸附能力增强，但在生物炭与 RhB 的反应动力学中没有观察到这样的现象(图 2)。本研究从固体颗粒上萃取 RhB，区分吸附与降解的贡献(图 3)。由图 2 可知，在暗反应 72 h 后，后续加光照条件，对 RhB 的去除几乎没有影响。而图 3 显示，紫外光照普遍增大了 RhB 的降解，尤其是 R-200 在光照以后，RhB 的降解程度显著提高。相对而言，光照条件对 R-0、R-500 和 R-1000 体系的降解能力影响不大。值得注意的是，在未添加生物炭的实验组中，RhB 溶液在避光和紫外光照中的降解现象均不显著。因此，观察到的 RhB 降解与生物炭的引入密切相关。

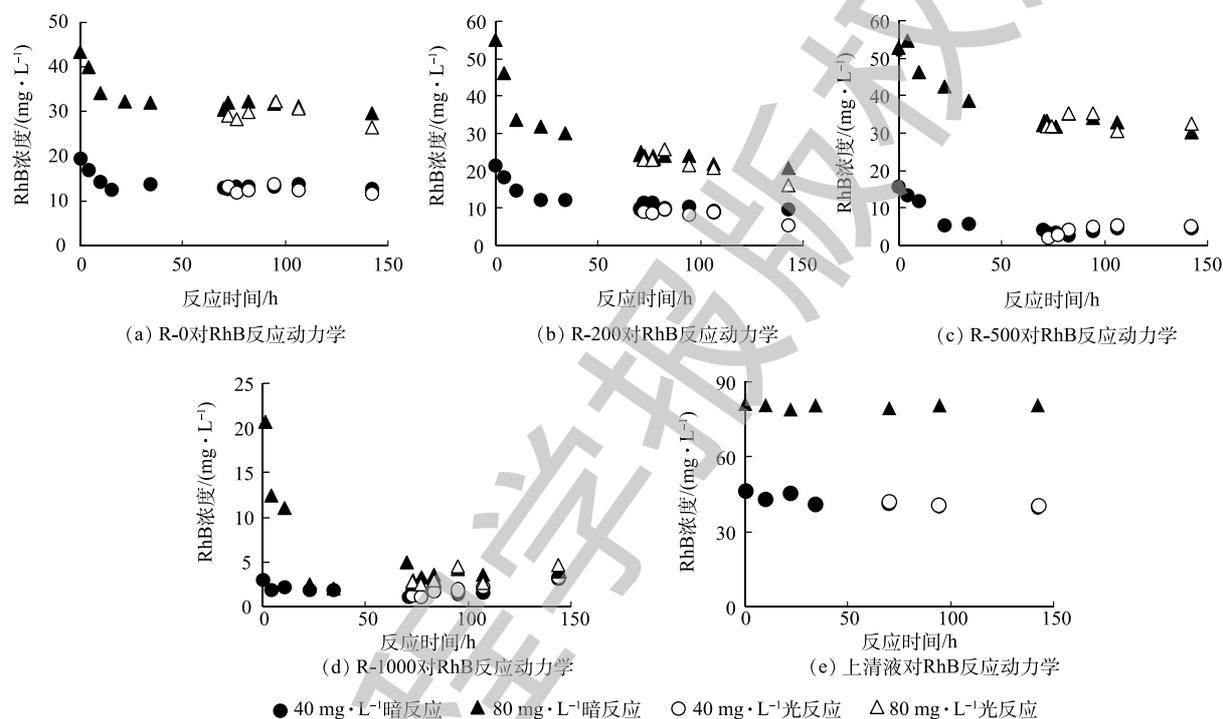


图 2 不同温度制备的生物炭对 RhB 反应动力学

Fig. 2 RhB degradation kinetics on biochar prepared at different temperatures

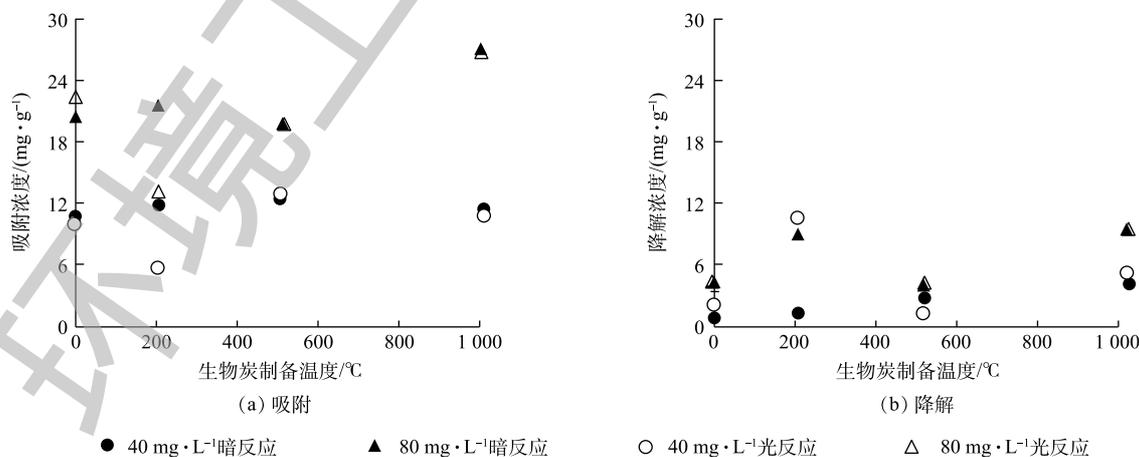


图 3 不同温度下生物炭对 RhB 的吸附与降解

Fig. 3 Adsorption and degradation on biochar prepared at different temperatures

EPFRs 的类型通常以 g 因子值来区别。当 g 因子值大于 2.004 0 时, EPFRs 是以氧为中心自由基; g 因子值小于 2.003 0 时, EPFRs 是以碳为中心自由基; 而当 g 因子值为 2.003 0~2.004 0 时, EPFRs 为以氧为中心和以碳为中心的复合自由基体系。从不同制备温度的生物炭的电子顺磁共振 (EPR) 图谱 (图 4) 来看, 200 °C 生物炭 g 因子值大约为 2.004 08, 故表明是典型的以氧为中心自由基, 500 °C 生物炭 g 因子值大约为 2.003 23。因此, 自由基类型主要为以氧为中心和以碳为中心的自由基存在的复合自由基体系^[18]。原始物质的 EPR 信号相对微弱, 随着热解温度的升高, EPR 信号可在 500 °C 时达到最大, 烧制温度的继续升高, 导致有机质组分的大量损失, EPR 信号急剧减弱, 因此, 在 1 000 °C 烧制温度时, 生物炭检测到的 EPR 信号几乎为 0。本研究中 EPR 信号的变化与 RhB 的降解程度没有显示较好的关联性。虽然 R-500 的 EPR 信号比 R-200 高出 2 个数量级, 然而 R-500 生物炭对 RhB 的降解量却低于 R-200, 因此, 除了 EPFRs 的影响外, RhB 的降解可能须考虑更多的影响因素。

2.3 生物炭 DOM 对 RhB 的降解

DOM 是生物炭中未充分燃烧的可溶性有机组分。有研究^[19]表明, DOM 在光照条件下会诱导产生单线态氧等氧化性物质。因此, 我们猜测, RhB 在生物炭吸附体系中的降解可能包括 2 个过程: 一个是如我们前期研究中指出的, 生物炭上的 EPFRs 与 RhB 接触反应, 发生了在固相颗粒上的降解^[5]; 另一个过程可能与 DOM 的反应活性有关。比如, 紫外光照射后, DOM 受光照激发, 与生物炭颗粒 EPFRs 诱导水分子或者溶解氧产生 ROS($\cdot\text{OH}$ 和 O_2^-)^[7,20], 发生光化学反应, 促使 RhB 在液相的降解。而 R-500 和 R-1000 由于炭化程度较高, DOM 的释放量较少, 导致 RhB 在 R-500 和 R-1000 系统中的低降解, 而 R-0 中 EPFRs 信号强度极弱, 故无法诱导产生 ROS, 产生降解。值得提出的是, 为明确 DOM 在 RhB 降解中的作用, 本研究将不同温度生物炭中的 DOM 与生物炭颗粒分离出来, 在紫外光照条件下进行 DOM 对 RhB 的降解实验, 结果如图 5 所示。分离后 DOM 在光照条件下对 RhB 没有明显的降解效果。

2.4 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 对 RhB 的降解

$\cdot\text{OH}$ 是 ROS 的一个重要组成, 为识别其在 RhB 降解中的贡献, 本研究进行了 $\cdot\text{OH}$ 淬灭的对照实验。实验对不同温度制备的生物炭添加了不同量的叔丁醇 (tert-butanol, TBA), 与未添加 TBA 进行对比, 其对 RhB 的降解量如图 6 所示。随着 TBA 添加量从 $3.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $11.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, RhB 的降解没有被明显地抑制。如果 $\cdot\text{OH}$ 是 RhB 降解的主要因素, TBA 的引入必然会导致 RhB 降解率明显降低。实验结果 (图 6) 表明, 在生物炭-RhB 体系中, $\cdot\text{OH}$ 可能不是 RhB 降解的主要原因。

O_2^- 是 ROS 中的一个重要组成部分^[20]。在生物炭-RhB 体系中通入 O_2 , 可以促进 O_2^- 的形成。为

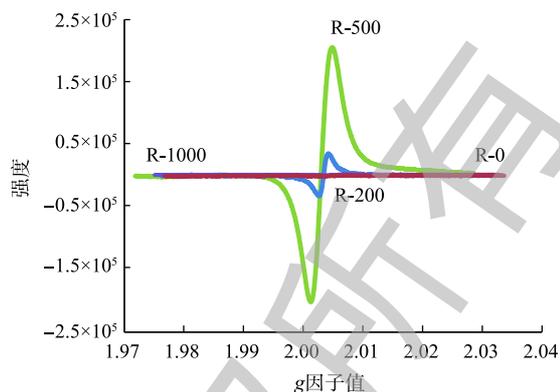


图 4 不同温度制备的生物炭自由基信号

Fig. 4 Free radical signal of biochar prepared at different temperatures

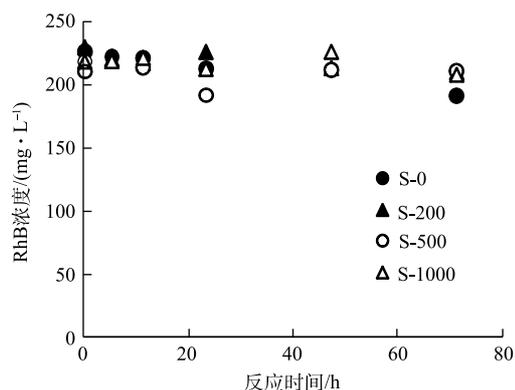


图 5 无生物炭颗粒时 DOM 对 RhB 的降解

Fig. 5 RhB degradation by DOM without biochar particles

进一步验证 O_2 在 RhB 降解中的作用, 在反应体系中分别通入 N_2 和 O_2 。如图 7 所示, 在 2 种条件下, 生物炭对 RhB 的吸附作用没有明显差异, 但是 RhB 的降解程度因为通入气体的不同有显著的差别。在 R-200 体系中, O_2 条件下, RhB 降解效率提高了 50%, 但是在 R-500 和 R-1000 体系中, RhB 的降解程度受气体条件影响不明显。因此, 在 R-0 和 R-200 体系中, O_2 对 RhB 降解作用可能更加显著, 这一结果与 DOM 浓度高低也有很好的相关性。

根据上述实验结果可知, 生物炭体系对有机化学物质的降解可能与生物炭颗粒中的 EPFRs 和溶出的 DOM 的相互作用有关。低温制备的生物炭中溶出 DOM 多, 在紫外光照下, R-200 溶出 DOM 与 EPFRs 相互作用, 诱导产生 ROS 结合产生 O_2^- (水相中的 O_2 通过得到电子形成 O_2^- ^[21]), 促进降解 RhB, 而在 R-0 体系中, 能够检测到的 EPFRs 信号强度极其微弱。因此, 即使上清液中溶出较多的 DOM, 在紫外光照下也无法产生足量的 O_2^- 以降解 RhB。同样, R-500 生物炭中 DOM 含量低, 虽然能检测到的 EPFRs 信号较强, 但是能够诱导产生的 O_2^- 数量较少。因此, 紫外光照对 RhB 降解促进并不明显。

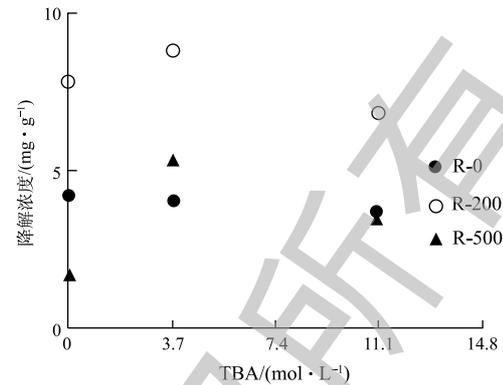


图 6 不同 TBA 的量对生物炭降解 RhB 的抑制

Fig. 6 RhB degradation inhibition on biochar by different amount of TBA

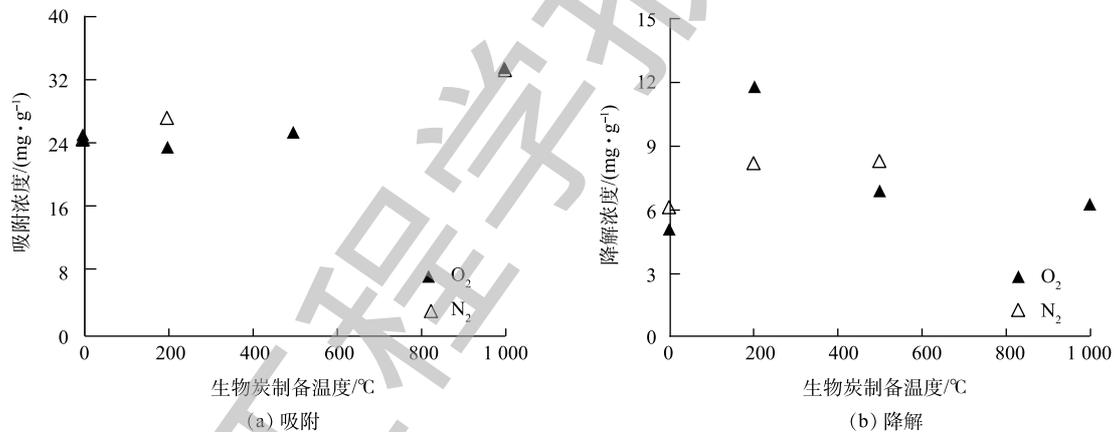


图 7 RhB 在生物炭上吸附与降解 (受氧气的影响)

Fig. 7 Adsorption and degradation of RhB on biochar (influenced by oxygen)

3 结论

1) 随着热解温度的增高, 生物炭比表面积相应增大, 但 RhB 的去除率却未随着比表面积的增加而增大。因此, 在生物炭-RhB 体系中, 不仅存在对 RhB 的吸附作用, 还包括对 RhB 的降解; 但 EPFRs 的存在并不能完全地解释生物炭-RhB 体系中的降解原因。

2) 在光照条件下, 低温制备的生物炭对 RhB 降解效果明显, 但高温制备的生物炭的降解效果并不明显。这是因为, 低温制备的生物炭中 DOM 含量较高, 添加紫外光后, DOM 与 EPFRs 相互作用产生了以 O_2^- 为主要成分的 ROS, 促进了 RhB 的降解, 故 DOM 和 EPFRs 是光催化降解的 2 个必要因素, 缺一不可。

3) 目前, 对生物炭吸附体系中有有机污染物的降解已有初步认识, 但仍需要开展更多研究来区分有机污染物在生物炭固体颗粒上和液相中的降解机制。

参考文献

- [1] KOOKANA R S, SARMAH A K, ZWIETEN L V, et al. Biochar application to soil: Agronomic and environmental benefits and unintended consequences[J]. *Advances in Agronomy*, 2011, 112: 103-143.
- [2] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(3): 287-295.
- [3] LI J, LIANG N, JIN X, et al. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different agricultural wastes[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 66-73.
- [4] GHAFAR A, GHOSH S, LI F, et al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 502-509.
- [5] YANG J, PAN B, LI H, et al. Degradation of p-nitrophenol on biochars: Role of persistent free radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 694-700.
- [6] FANG G, GAO J, LIU C, et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: Implications to organic contaminant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1902-1910.
- [7] FANG G, ZHU C, DIONYIOU D D, et al. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 210-217.
- [8] VELASCO L F, FONSECA I M, PARRA J B, et al. Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation[J]. *Carbon*, 2012, 50(1): 249-258.
- [9] VELO-GALA I, LOPEZ-PENALVER J J, SANCHEZ-POLO M, et al. Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142(10): 694-704.
- [10] WEN G, WANG S J, MA J, et al. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275(2): 193-199.
- [11] JIANG B, DAI D, YAO Y, et al. The coupling of hemin with persistent free radicals induces a nonradical mechanism for oxidation of pollutants[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 9566-9569.
- [12] F UH, LIU H, MAO J, et al. Photochemistry of dissolved black carbon released from biochar: Reactive oxygen species generation and phototransformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(3): 1218-1226.
- [13] 李丹, 金修齐, 王朋, 等. 水稻秸秆生物炭对罗丹明B的吸附与降解[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(9): 5195-5200.
- [14] ZHOU Z, CHEN B, QU X, et al. Dissolved black carbon as an efficient sensitizer in the photochemical transformation of 17 β -estradiol in aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10391-10399.
- [15] WARNOCK D L, JOHANNES, KUYPER T W, et al. Mycorrhizal responses to biochar in soil: Concepts and mechanisms[J]. *Plant & Soil*, 2007, 300: 9-20.
- [16] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 9-19.
- [17] CHEN B L, ZHOU D D, ZHOU L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by

- biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(14): 5137-5143.
- [18] CRUZ A L N D, COOK R L, LOMNICKI S M, et al. Effect of low temperature thermal treatment on soils contaminated with pentachlorophenol and environmentally persistent free radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 5971-5978.
- [19] FANG G, LIU C, WANG Y, et al. Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl phthalate degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 214: 34-45.
- [20] CHEN N, HUANG Y, HOU X, et al. Photochemistry of hydrochar: Reactive oxygen species generation and sulfadimidine degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11278-11287.
- [21] CHONGM N, JIN B, CHOW C, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. *Water Research*, 2010, 44(10): 2997-3027.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Photocatalysis degradation of rhodamine B by dissolved organic matter of biochars

WU Danping^{1,2}, LI Fangfang^{1,2}, ZHAO Jing^{1,2}, WANG Peng^{1,2}, WU Min^{1,2,*}

1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

2. Yunnan Key Lab of Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming 650500, China

*Corresponding author, E-mail: minwup@hotmail.com

Abstract In order to identify the factors affecting the degradation of organic pollutants on biochar, the process of photocatalytic degradation of biochar-rhodamine B (RhB) system was investigated through controlling illumination conditions, gas atmosphere, and $\cdot\text{OH}$ quenching. The biochar composition, environmental persistent free radicals (EPFRs) and dissolved organic matter (DOM) of biochar were characterized by the elemental analysis (EA), electron paramagnetic resonance (EPR), and total organic carbon analyzer (TOC), respectively. The RhB adsorption and degradation effect on the rice straw biochar prepared at different pyrolysis temperatures were studied under different experimental conditions. The results showed that significant EPFRs signals could be detected in biochars prepared at 200 °C and 500 °C, but their intensities didn't match the degradation degree of RhB. The DOM content in biochar prepared at 200 °C was significantly higher than other types of biochar. In the photodegradation experiment, UV light could significantly promote the RhB degradation by biochar prepared at 200 °C. The gas atmosphere experiments further confirmed that UV light could induce the interaction between DOM and EPFRs in biochar particles and the formation a large amount of active oxygen components (mainly were O_2^-), which promoted the RhB degradation.

Keywords biochars; rhodamine-B; free radical; dissolved organic matter; photocatalysis