

过硫酸盐缓释材料研发及其对水中环丙沙星的氧化

赵 靚¹, 徐佰青², 乔显亮^{*1}

(1. 大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024;

2. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045)

摘要: 为了在一定周期内连续稳定地释放氧化剂, 采用环境友好的膨润土和聚乳酸作为原料, 通过造粒结合包膜的方法制备了一种新型的过硫酸盐缓释材料(CRPM)。研究表明: CRPM 的释放规律符合零级动力学特征, 表明该材料可稳定释放过硫酸盐。通过改变致孔剂 NaCl 含量、颗粒尺寸和包膜层数可以调控 CRPM 的释放速率。该材料的过硫酸盐释放半减期在 4~1 613 d, 可以满足不同污染修复周期的需求。通过 Fe²⁺ 活化 CRPM 降解水中的环丙沙星(CIP), 当 CIP 的浓度较低时, 去除率相对较高。5 次循环氧化 CIP 的去除率比较稳定, 说明 CRPM 可以稳定地释放过硫酸盐。通过傅里叶变换衰减全反射红外光谱法和差示扫描量热法表征说明, 在氧化过程中聚乳酸包膜层的化学结构和热稳定性并未发生显著变化, 具有比较好的稳定性。

关键词: 过硫酸盐; 缓释材料; 释放速率; 环丙沙星

中图分类号: X52

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202302005

0 引言

由于工业、农业等人为生产活动中污染物的排放, 我国部分地区地下水污染较为严重, 其中包括重金属等无机污染和石油烃、抗生素等有机污染^[1-2]。为了降低地下水污染产生的生态和人体健康风险, 需要采取一系列措施对其进行治理修复。化学氧化法由于具有修复效率高、修复周期较短等优势, 是目前使用较多的一类修复技术^[3], 常用的氧化剂包括过硫酸盐、过氧化氢、高锰酸钾、臭氧等^[4]。其中, 过硫酸盐由于氧化能力强、活化方式多样、适用 pH 范围广等优点, 应用较为广泛^[5]。

在进行地下水修复时, 有时会遇到污染物反弹、拖尾等问题^[6], 这一定程度上与氧化剂能否持续稳定释放有关。将氧化剂制成缓释材料可以调控其释放速率, 提升污染修复的效果^[7]。前人已制备出多种过硫酸盐的缓释材料, 包括缓释水泥、缓释蜡烛、缓释壳聚糖-尿素微球等^[8-11], 这些缓释材料具有不同的缓释机制和释放特性, 各有优势和局限。对于缓释材料而言, 释放稳定性和释放周期

是非常关键的参数。目前, 一些缓释材料会表现出初期释放较快, 而后期释放较慢的特点, 这种不稳定性会影响其对污染物去除效果和修复周期的设计^[8-9]。此外, 因缓释材料自身的特点, 其释放周期存在一定局限性, 无法实现灵活调控^[10-11]。

为满足污染修复对氧化剂释放稳定性和不同释放周期的需求^[12-13], 很有必要制备新型的缓释材料。本研究选用环境友好的膨润土和聚乳酸作为原料^[14], 通过造粒结合包膜的方法制备过硫酸盐缓释材料(CRPM)。通过改变致孔剂 NaCl 含量、颗粒尺寸和包膜层数来调控材料的释放周期; 以抗生素环丙沙星(CIP)为目标污染物^[15], 考察 CRPM 对 CIP 的降解效果以及材料的缓释特性。

1 实验方法

1.1 实验药品

二氯甲烷、甲醇(色谱纯)购自 Sigma-Aldrich; 聚乳酸(PLA, 工业级, 相对分子质量为 18×10^4) 购自 NatureWorks; NaCl(纯度 $\geq$

收稿日期: 2022-03-08; 修回日期: 2023-01-31。

基金项目: 中石化(大连)石油化工研究院有限公司委托项目(20-ZC0607-0003)。

作者简介: 赵 靚(1995-), 女, 硕士生, E-mail: zj15312403614@163.com; 乔显亮*(1974-), 男, 博士, 副教授, E-mail: xlqiao@dlut.edu.cn。

99.5%)、KI(纯度 $\geq 99\%$)、 NaHCO_3 (纯度 $\geq 99.5\%$)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$)和 NaOH (纯度 $\geq 96\%$)均购自天津科密欧; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (纯度 $\geq 98\%$)和环丙沙星(纯度 $\geq 98\%$)购自百灵威;膨润土(300目的粉末)购自河北怡然矿厂;实验用水为上海涑科超纯水机所制超纯水。

1.2 CRPM 的制备

CRPM 的制备主要包括造粒和包膜两个步骤。

造粒:将质量比为3:1的过硫酸钠(过60目筛)和膨润土粉末混合均匀,加水搅拌,然后将其放在搓条板上滚成粗细均匀的细条,再将细条横放在搓丸板上滚动制球,最后进行风干。分别制备了直径为5~6 mm和9~10 mm的小球。

包膜:通过浸渍法对小球进行包膜^[16]。首先将15 g聚乳酸溶于100 mL CH_2Cl_2 配制包膜液,按照实验设计向包膜液中加入一定量NaCl颗粒(过100目筛),搅拌使其分布均匀,然后开始包膜。包膜第一层时需将小球浸泡8~10 min,待小球表面不再产生气泡,将其取出置于圆孔模具中。待 CH_2Cl_2 挥发、聚乳酸硬化成膜后,开始包膜下一层,浸泡2~3 s后取出。重复上述步骤,直至将小球完全包覆住,一般需包膜5层。此外,根据实验设计还制备了包膜6层的CRPM。

1.3 CRPM 释放性能的测定

采用周期性换水-静态浸出法测定CRPM的释放速率^[12]。取约1.2 g CRPM放入100 mL的超纯水中,每隔24 h或48 h取样并更换溶液。采用Liang等提出的分光光度法对过硫酸钠的浓度进行测定^[17]。通过累积释放量对材料的释放特性进行表征,计算公式如下:

$$P_n = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \times D \times V \times M}{w} \times 100\%$$

式中: P_n 为材料在第 n 天的累积释放量,%; w 为浸泡材料中过硫酸钠的总量,g; i 为释放的时间,d; c_i 为第 i 天测得的溶液中过硫酸钠的浓度,mol/L; D 为原溶液稀释的倍数; V 为浸泡小球的溶液体积,L; M 为过硫酸钠的摩尔质量,238 g/mol。

1.4 CRPM 的表征

采用扫描电镜(SEM, SU5000, Hitachi)对CRPM的包膜厚度、释放前后的表面形貌进行观察;采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(ATR-FTIR, iS50, Thermo Nicolet)对CRPM的包膜层进行分析以表征其化学结构在氧化前后的变化;

采用差示扫描量热法(DSC, DSC-Q20, TA)对聚乳酸包膜层进行热分析以表征其热稳定性在氧化前后的变化^[18]。

1.5 CRPM 降解水中环丙沙星

按照实验设计,向150 mL锥形瓶中投加一定量的CRPM(制备条件:尺寸5~6 mm,包膜5层,包膜层中NaCl含量20%)、6 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和100 mL一定浓度CIP溶液,以120 r/min反应10 h,反应过程中定时取样。其中,用于分析过硫酸钠浓度的样品直接采用Liang等^[17]提出的分光光度法;用于分析CIP浓度的样品需加入甲醇淬灭,然后用NaOH调节溶液pH至9~10,并使用0.2 μm 滤膜过滤,以消除溶液中铁离子对CIP浓度测定的影响。CIP的浓度采用紫外-可见分光光度计(U-2900, Hitachi)在271 nm下测定,氧化产物采用液相色谱静电场轨道阱质谱仪(LC-Orbitrap-MS, Q Exactive Plus, Thermo)进行测定。分析条件如下:C18色谱柱(1.9 μm , 100 mm $\times$ 2.1 mm),流动相(流动相A:水+0.1%甲酸;流动相B:乙腈+0.1%甲酸)。洗脱梯度为0~20 min:5%B~70%B;20~22 min:70%B~95%B;22~25 min:95%B^[19]。使用ESI正离子模式进行全扫,扫描范围为50~750。

2 结果与讨论

2.1 CRPM 的制备及释放特性

为制备释放速率稳定、周期可调控的缓释材料,本研究采用了造粒和包膜相结合的方法。造粒时,选用了黏结性较好、化学性质稳定且环境友好的膨润土作为黏结剂,将分散的过硫酸盐颗粒黏结并制成球形材料,以便于将来注入地下使用;包膜时,选用了可生物降解、包膜效果较好的聚乳酸作为包膜材料,其在缓释医药、农药和包装等领域均有一定应用^[14,20-22],可对造粒后的过硫酸盐小球进行包膜。通过上述方法,在造粒小球直径9~10 mm、包膜5层、NaCl含量0的条件下,制备了图1(a)所示的缓释材料,该材料为直径约10 mm的球形颗粒,且表面覆有光滑的薄膜。采用周期性换水-静态浸出法对CRPM的释放性能进行测试,结果如图1(b)所示,CRPM的释放规律符合零级动力学特征($R^2 = 0.998$),表明该材料可稳定释放过硫酸盐^[8],释放速率为0.000 3 d⁻¹,对于某些污染场地而言,可能较为缓慢,需对其进行进一步的调控。

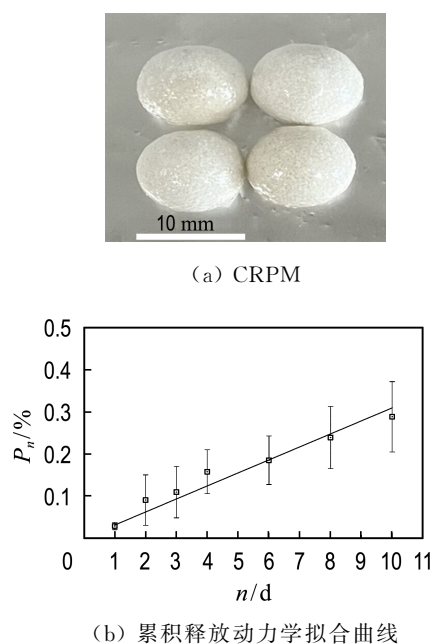


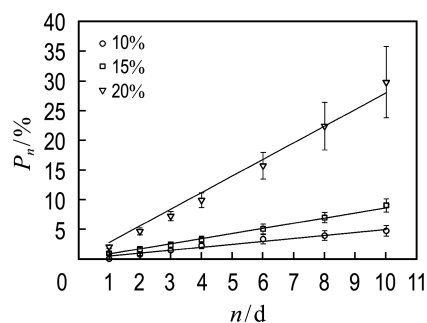
图1 CRPM及其累积释放动力学拟合曲线

Fig. 1 CRPM and its fitted curve for cumulative release kinetics

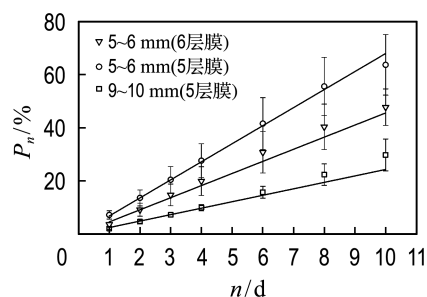
2.2 CRPM 释放速率的调控

为调控 CRPM 的释放速率,对致孔剂 NaCl 含量、颗粒尺寸及包膜层数这些可能影响释放的参数进行了考察^[9,23-25]. 结果如图 2 所示,在调控 CRPM 释放速率的过程中,CRPM 的释放规律并未改变,始终符合零级动力学特征($R^2 > 0.9$),表明该材料仍能保持稳定的释放效果.

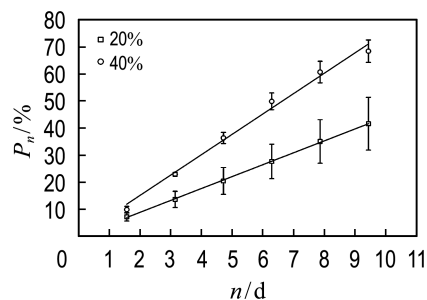
从常用的致孔剂中选择了性质稳定、成本较低的 NaCl^[26],考察其对 CRPM 释放速率的调控效果. 结果如图 2(a)所示,当包膜层中 NaCl 含量从 10% 增至 20% 时,CRPM 的释放速率不断加快,使过硫酸盐释放半减期由 101 d 减为 18 d. 此外,还考察了减小颗粒尺寸和增加包膜层数对 CRPM 释放速率的调控效果,结果如图 2(b)所示,当颗粒的直径由 9~10 mm 减为 5~6 mm 时,释放速率加快,使过硫酸盐释放半减期由 18 d 减为 7 d;当包膜层数由 5 层增至 6 层时,CRPM 释放速率减慢,使过硫酸盐释放半减期由 7 d 增至 11 d. 本研究还考察了直径为 5~6 mm 的 CRPM 包膜层中 NaCl 含量对释放速率的调控效果,结果如图 2(c)所示,将包膜层中 NaCl 含量从 20% 增至 40% 时,过硫酸盐释放半减期由 7 d 减至 4 d. 综上,通过改变 NaCl 含量、颗粒尺寸和包膜层数可以调控 CRPM 的释放速率,使过硫酸盐



(a) 不同 NaCl 含量的 CRPM(9~10 mm)



(b) 不同尺寸和包膜层数的 CRPM



(c) 不同 NaCl 含量的 CRPM(5~6 mm)

图2 不同参数下 CRPM 的累积释放动力学拟合曲线

Fig. 2 The fitted curves for cumulative release kinetics of CRPM with different parameters

释放半减期在 4~1 613 d 变化,说明该材料的释放周期具有较宽的调控范围,可以满足不同污染修复周期的需求. 在实际的地下水污染修复应用中,可以根据修复工程对氧化剂释放速率和修复周期的需求,按照表 1 制备相应的 CRPM^[13].

2.3 CRPM 的表征

为了说明 NaCl 含量和包膜层数影响 CRPM 释放的原因,采用 SEM 对材料的包膜厚度和释放前后的表面形貌进行表征. 结合图 3(a)、(b)可以看出,当包膜层数增加时,包膜的厚度显著增加,这除了会造成水分子进入包膜层内或过硫酸盐溶液向外释放的阻力增加,还会使包膜层的渗透性变差^[12],从而导致 CRPM 的释放速率减慢.

表 1 CRPM 的零级释放动力学常数(K_{sr})和过硫酸盐释放半减期

Tab. 1 Zero-order release kinetic constant (K_{sr}) and release half-lives of persulfate of CRPM

材料尺寸/mm	包膜层中 NaCl 含量/%	包膜层数	K_{sr}/d^{-1}	R^2	过硫酸盐释放半减期/d
9~10	0	5	0.000 3	0.998	1 613
9~10	10	5	0.005 0	0.989	101
9~10	15	5	0.008 6	0.997	58
9~10	20	5	0.024 3	0.990	18
5~6	20	5	0.068 0	0.998	7
5~6	20	6	0.045 6	0.983	11
5~6	40	5	0.116 3	0.998	4

注:过硫酸盐释放半减期是指 CRPM 中过硫酸盐累积释放量达 50%所需的时间。

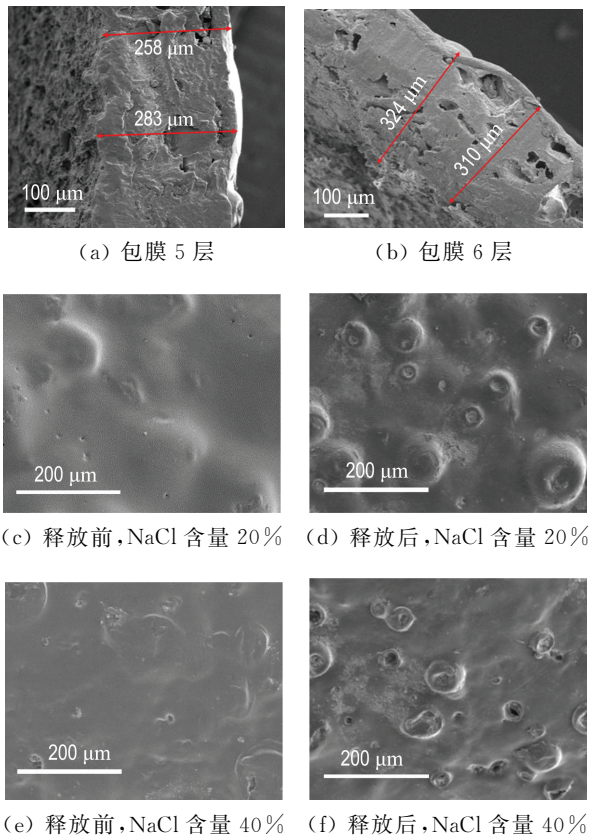


图 3 CRPM 包膜层截面、表面形貌的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of cross section and surface morphology of the coating layer of CRPM

由图 3(c)、(d)和图 3(e)、(f)可以看出,相比释放前,释放后材料的表面出现了孔隙和凹坑,且 NaCl 含量高的材料表面孔隙和凹坑数量更多,表明孔隙和凹坑可能为 NaCl 溶解所致,而孔隙和凹坑的形成会增加包膜层的渗透性,因此向包膜

层中加入 NaCl 会使 CRPM 的释放速率加快. 综上,NaCl 含量和包膜层数主要是通过影响包膜层渗透性来影响材料缓释,后续可以通过其他改变包膜层渗透性的方法来调控 CRPM 的释放速率.

2.4 CRPM 降解水中环丙沙星

考察了 CRPM 的加入量对 Fe^{2+} 活化 CRPM 降解环丙沙星(CIP)的影响,结果如图 4 所示. 当 CRPM 加入量为 0.6、1.2、1.8 g 时,对 10 mg/L CIP 的去除率分别为 46%、62%、59%. 其中,加入量由 1.2 g 增至 1.8 g 时,CIP 的去除率并未进一步增加,表明 Fe^{2+} 活化 CRPM 降解 CIP 时需投加适量的缓释材料,既可以达到较高的污染物去除率,也可以避免过量投加造成的氧化剂浪费.

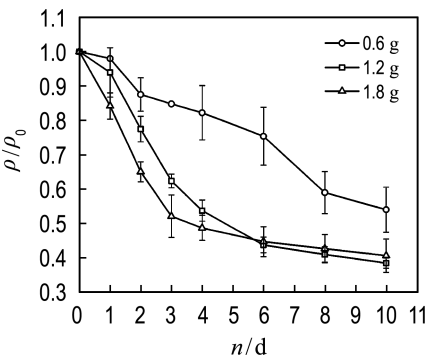
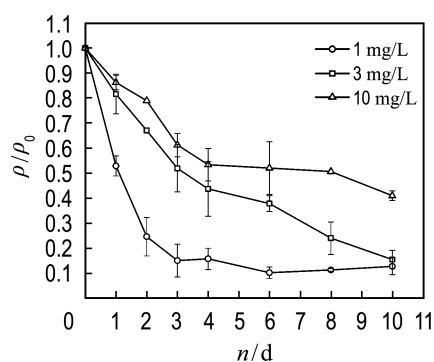


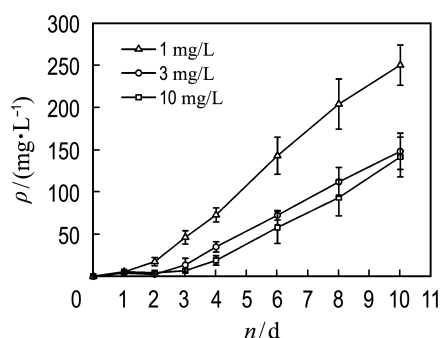
图 4 不同 CRPM 加入量下 CIP 的降解效率
Fig. 4 The degradation efficiency of CIP with different dosages of CRPM

通过上述实验选择合适的 CRPM 加入量后,进一步考察了不同 CIP 浓度下, Fe^{2+} 活化 CRPM 对 CIP 的氧化去除效果以及降解过程中过硫酸钠浓度的变化. 如图 5(a)所示,在 CRPM 加入量为 1.2 g 的条件下,当 CIP 的初始浓度为 1、3 和 10 mg/L 时,CIP 的去除率分别为 87.5%、84.6%和 59.1%. 即 CIP 的初始浓度越低,对其去除率越高. 如图 5(b)所示,反应前期过硫酸钠的浓度很低;反应后期过硫酸钠的浓度开始稳定增加,且 CIP 的初始浓度越低,过硫酸钠越早积累、浓度越高. 由图 5(a)可知,降解过程主要发生在反应前期,会消耗 CRPM 释放的过硫酸钠,导致其浓度很低;而反应后期消耗过的硫酸钠大大减少,过硫酸钠开始积累. 为避免过硫酸钠过度积累造成的氧化剂浪费,实际使用时应根据污染物的浓度调控 CRPM 的释放速率.

CRPM 的释放速率在一定程度上会影响其对污染物的降解效果,如 Kambhu 等发现缓释蜡



(a) CIP 降解效率



(b) 过硫酸钠浓度变化

图5 不同CIP初始浓度下CIP降解效率及过硫酸钠浓度的变化

Fig. 5 The degradation efficiency of CIP and change of sodium persulfate concentration with different initial concentrations of CIP

的释放速率降低会导致其对苯的降解效果降低^[9]. 为进一步验证 CRPM 释放的稳定性, 在 CIP 初始浓度为 10 mg/L、CRPM 加入量为 1.2 g 的条件下, 考察了 Fe^{2+} 活化 CRPM 循环降解 CIP 的效果. 结果如图 6 所示, 5 次循环对 CIP 的去除率分别为 62%、63%、57%、58%、64%, 并无显著差异, 表明 CRPM 的释放速率较为稳定. 释放速率的稳定, 使得 CRPM 在进行污染修复时能实现稳定的修复效果.

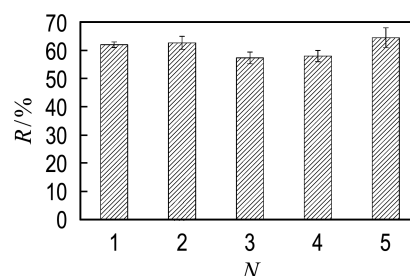
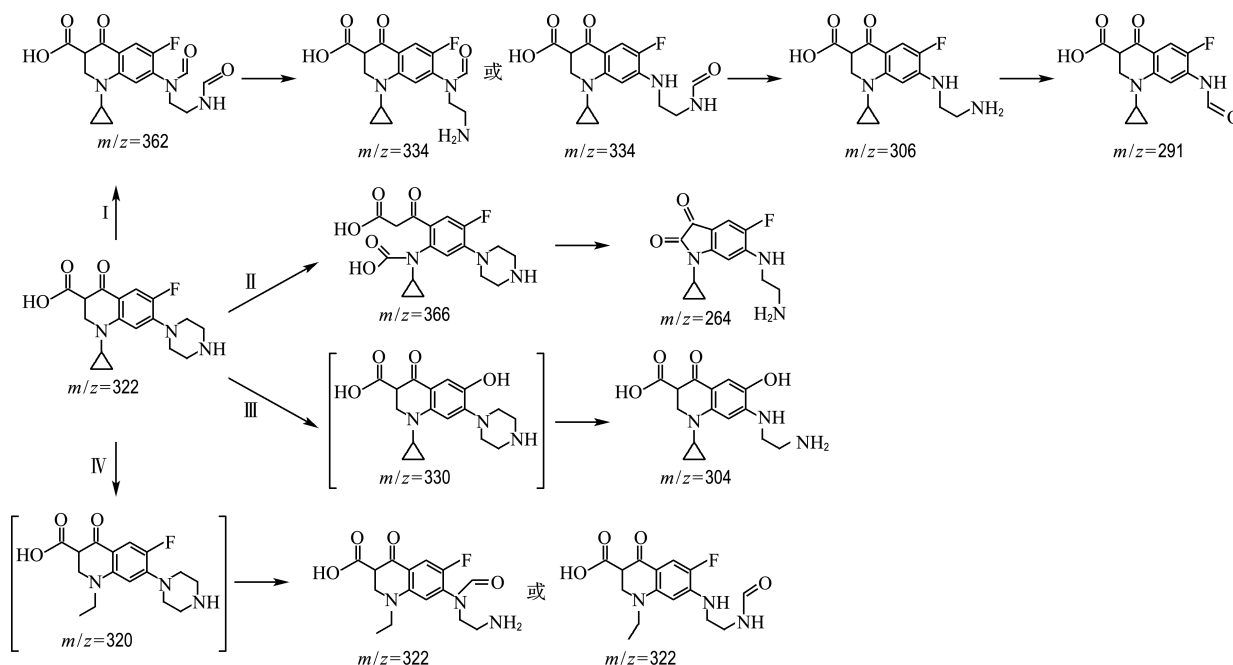


图6 CRPM 循环降解 CIP 的效果

Fig. 6 The cyclic degradation effect of CIP by CRPM

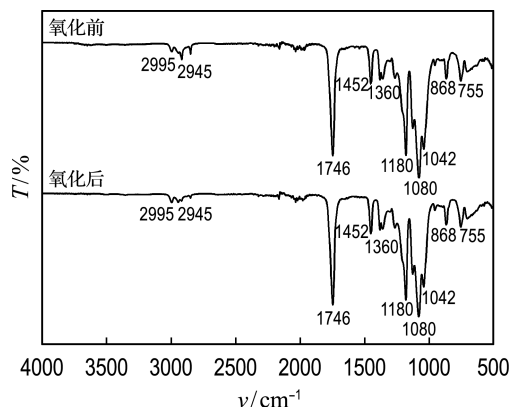
采用 LC-Orbitrap-MS 对 Fe^{2+} 活化 CRPM 氧化 CIP 的中间产物进行检测, 共检测出 8 种产物, 可能的降解途径如图 7 所示. 途径 I 为哌嗪环的裂解, 途径 II 为喹诺酮环羟基化、开环, 途径 III 为 CIP 脱氟, 途径 IV 为环丙烷裂解. 上述结果与

图7 CRPM/ Fe^{2+} 体系降解 CIP 可能的途径Fig. 7 The possible degradation pathway of CIP in CRPM/ Fe^{2+} system

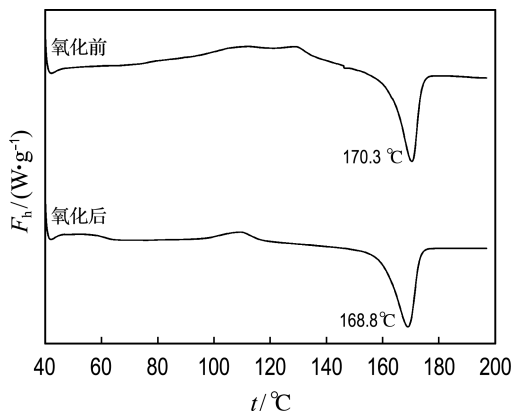
前人研究提出的基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解 CIP 的反应途径相似^[19,27-28],表明 Fe^{2+} 活化 CRPM 氧化 CIP 也是通过活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{OH}^{\cdot}$ 来进行。

2.5 氧化过程对聚乳酸包膜层的影响

通过傅里叶变换衰减全反射红外光谱和差示扫描量热法,对氧化前后聚乳酸包膜层的化学结构和热稳定性进行了表征。从图 8(a)中可以看到,氧化前后聚乳酸包膜层的红外吸收谱峰均属于聚乳酸的特征峰^[29-30],且这些谱峰的吸收强度也未显著变化。如图 8(b)所示,氧化前后聚乳酸包膜层的熔点分别为 $170.3\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $168.8\text{ }^\circ\text{C}$ ^[31],氧化后聚乳酸包膜层的熔点比氧化前略有降低。综上,氧化过程中包膜层的化学结构和热稳定性并未发生显著变化,说明包膜层具有较好的稳定性,可能具有二次回收利用的潜力。



(a) ATR-FTIR 谱图



(b) DSC 谱图

图 8 氧化前后聚乳酸包膜层的 ATR-FTIR 和 DSC 谱图

Fig. 8 The ATR-FTIR and DSC spectra of polylactic acid coating layer before and after oxidation

3 结 论

(1)本研究采用环境友好的膨润土和聚乳酸作为原料,通过造粒结合包膜的方法制备了过硫酸盐缓释材料(CRPM),其释放规律符合零级动力学特征($R^2 > 0.9$),表明该 CRPM 释放过硫酸盐的速率较稳定。通过改变致孔剂 NaCl 含量、颗粒尺寸和包膜层数可以使 CRPM 的过硫酸盐释放半减期在 4~1 613 d 灵活调控,以满足不同污染修复周期的需求。

(2)通过 Fe^{2+} 活化 CRPM 氧化去除水中环丙沙星(CIP)时,CIP 的浓度越低,对其去除率越高,且过硫酸钠的消耗越少;对 CIP 进行 5 次循环氧化的去除率较稳定,进一步体现了 CRPM 释放的稳定性;CIP 的降解途径表明 Fe^{2+} 活化 CRPM 氧化 CIP 也是通过活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{OH}^{\cdot}$ 来进行。此外,氧化过程并不会显著影响聚乳酸包膜层的化学结构和热稳定性。

参考文献:

- [1] 费宇红,刘雅慈,李亚松,等.中国地下水污染修复方法和技术应用展望[J].中国地质,2022,49(2):420-434.
FEI Yuhong, LIU Yaci, LI Yasong, *et al.* Prospect of groundwater pollution remediation methods and technologies in China [J]. **Geology in China**, 2022, 49(2): 420-434. (in Chinese)
- [2] LAPWORTH D J, BARAN N, STUART M E, *et al.* Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence [J]. **Environmental Pollution**, 2012, 163: 287-303.
- [3] ZHANG Xiang, GU Xiaogang, LU Shuguang, *et al.* Enhanced degradation of trichloroethene by calcium peroxide activated with $\text{Fe}(\text{III})$ in the presence of citric acid [J]. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, 2016, 10(3): 502-512.
- [4] ZHANG Tong, LIU Yuanyuan, ZHONG Shan, *et al.* AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: Efficiency, influencing factors and environmental impacts [J]. **Chemosphere**, 2020, 246: 125726.
- [5] ZHOU Zhou, LIU Xitao, SUN Ke, *et al.* Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2019,

- 372: 836-851.
- [6] O'CONNOR D, HOU D, OK Y S, *et al.* Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review [J]. **Journal of Controlled Release**, 2018, **283**: 200-213.
- [7] EVANS P J, DUGAN P, NGUYEN D, *et al.* Slow-release permanganate versus unactivated persulfate for long-term in situ chemical oxidation of 1,4-dioxane and chlorinated solvents [J]. **Chemosphere**, 2019, **221**: 802-811.
- [8] LIANG S H, KAO C M, KUO Y C, *et al.* Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2011, **185**(2/3): 1162-1168.
- [9] KAMBHU A, COMFORT S, CHOKEJAROENRAT C, *et al.* Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater [J]. **Chemosphere**, 2012, **89**(6): 656-664.
- [10] TANG Xuejiao, YU Congya, LEI Yuanyuan, *et al.* A novel chitosan-urea encapsulated material for persulfate slow-release to degrade organic pollutants [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2022, **426**: 128083.
- [11] ABBAS W, ABBAS S, NAWAZ M, *et al.* Development of polystyrene coated persulfate slow-release beads for the oxidation of targeted PAHs: Effects of sulfate and chloride ions [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2021, **416**: 125879.
- [12] 陈方义, 杨 显, 常 明, 等. 过硫酸盐缓释材料释放性能及机理 [J]. 环境科学研究, 2013, **26**(9): 995-1000.
- CHEN Fangyi, YANG Yu, CHANG Ming, *et al.* Release performance and mechanism of the slow-released persulfate materials [J]. **Research of Environmental Sciences**, 2013, **26**(9): 995-1000. (in Chinese)
- [13] 杨 显, 徐祥健, 韩 旭, 等. 双层包覆型缓释材料中过硫酸盐释放性能研究 [J]. 环境科学研究, 2020, **33**(3): 652-658.
- YANG Yu, XU Xiangjian, HAN Xu, *et al.* Release characteristics of persulfate from double layer slow-release materials [J]. **Research of Environmental Sciences**, 2020, **33**(3): 652-658. (in Chinese)
- [14] FARAH S, ANDERSON D G, LANGER R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review [J]. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 2016, **107**: 367-392.
- [15] 葛勇建, 蔡显威, 林 翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星 [J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5116-5123.
- GE Yongjian, CAI Xianwei, LIN Han, *et al.* Base activation of peroxymonosulfate for the degradation of ciprofloxacin in water [J]. **Environmental Science**, 2017, **38**(12): 5116-5123. (in Chinese)
- [16] LI Jiebing, WANG Miao, SHE Diao, *et al.* Structural functionalization of industrial softwood kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer [J]. **Industrial Crops and Products**, 2017, **109**: 255-265.
- [17] LIANG C J, HUANG C F, MOHANTY N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. **Chemosphere**, 2008, **73**(9): 1540-1543.
- [18] DOMÍNGUEZ-ROBLES J, MARTIN N K, FONG M L, *et al.* Antioxidant PLA composites containing lignin for 3D printing applications: A potential material for healthcare applications [J]. **Pharmaceutics**, 2019, **11**(4): 165.
- [19] JI Yuefei, FERRONATO C, SALVADOR A, *et al.* Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics [J]. **Science of the Total Environment**, 2014, **472**: 800-808.
- [20] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research [J]. **Bioresource Technology**, 2010, **101**(22): 8493-8501.
- [21] 郭瑞峰, 黄彬彬, 杨晓伟, 等. 毒死蜱-聚乳酸微球的制备及其性能评价 [J]. 农药学学报, 2011, **13**(4): 409-414.
- GUO Ruifeng, HUANG Binbin, YANG Xiaowei, *et al.* Preparation and characteristics analysis of microspheres of chlorpyrifos and polylactic acid [J]. **Chinese Journal of Pesticide Science**, 2011, **13**(4): 409-414. (in Chinese)
- [22] JAMSHIDIAN M, TEHRANY E A, DESOBRY S. Antioxidants release from solvent-cast PLA film: Investigation of PLA antioxidant-active packaging [J]. **Food and Bioprocess Technology**, 2013, **6**(6): 1450-1463.
- [23] ITO R, GOLMAN B, SHINOHARA K. Controlled release with coating layer of permeable

- particles [J]. **Journal of Controlled Release**, 2003, **92**(3): 361-368.
- [24] ITO R, GOLMAN B, SHINOHARA K. Formation of a sigmoidal release pattern of core particles coated with layers of soluble and permeable particles [J]. **Advanced Powder Technology**, 2004, **15**(3): 377-390.
- [25] DU Changwen, ZHOU Jianming, SHAVIV A. Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers [J]. **Journal of Polymers and the Environment**, 2006, **14**(3): 223-230.
- [26] 殷光中. 聚乳酸或聚己内酯基新型功能材料的制备与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- YIN Guangzhong. Preparation and characterization of novel PLLA or PCL-based functional materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016. (in Chinese)
- [27] 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.
- [28] MAHDI-AHMED M, CHIRON S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2014, **265**: 41-46.
- [29] OLAM M, TOSUN N. 3D-printed polylactide/hydroxyapatite/titania composite filaments [J]. **Materials Chemistry and Physics**, 2022, **276**: 125267.
- [30] BONILLA J, PAIANO R B, LOURENÇO R V, *et al.* Biodegradation of films based on natural and synthetic biopolymers using an aquatic system from active sludge [J]. **Journal of Polymers and the Environment**, 2021, **29**(5): 1380-1395.
- [31] VALAPA R B, PUGAZHENTHI G, KATIYAR V. Hydrolytic degradation behaviour of sucrose palmitate reinforced poly (lactic acid) nanocomposites [J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2016, **89**: 70-80.

Controlled-release persulfate material development for ciprofloxacin oxidation in water

ZHAO Jing¹, XU Baiqing², QIAO Xianliang^{*1}

(1. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. SINOPEC (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China)

Abstract: In order to make oxidant release continuously and stably in a certain period, a novel controlled-release persulfate material (CRPM) is prepared with environmentally friendly bentonite and polylactic acid as raw materials by a method of granulation and coating. The results show that the release of persulfate in CRPM conforms to the zero-order kinetics, indicating that the material can release persulfate stably. The release rate of CRPM can be regulated by changing the content of porogenic agent NaCl, the particle size and the number of coating layers. The release half-lives of persulfate in CRPM are among 4-1 613 d, which can meet the need of different remediation periods. The ciprofloxacin (CIP) in water is degraded by Fe²⁺ activated CRPM. When the concentration of CIP is at lower level, the removal rate of CIP is relatively higher. The removal rate of CIP is relatively stable after 5 cycles of oxidation, which indicates that CRPM can stably release persulfate. The characterization by Fourier transform attenuated total reflectance infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry shows that the chemical structure and thermal stability for the polylactic acid coating do not change significantly during the oxidation process, and have fairly good stability.

Key words: persulfate; controlled-release material; release rate; ciprofloxacin