

程 亚,张笑笑,曲木果洱,等.过硫酸钠强化活性锰氧化物滤料去除 BPA:NH₄⁺,Mn²⁺的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):1176-1184.

Cheng Y, Zhang X X, Qu-Mu G E, et al. Sodium persulfate enhanced active manganese oxide filter material to remove BPA:influence of NH₄⁺, Mn²⁺ [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):1176-1184.

过硫酸钠强化活性锰氧化物滤料去除 BPA:NH₄⁺,Mn²⁺的影响

程 亚^{1,2,3},张笑笑^{1,2,3},曲木果洱^{1,2,3},文 刚^{1,2,3},黄廷林^{1,2,3*} (1.西安建筑科技大学,西北资源环境与生态教育部重点实验室,陕西 西安 710055; 2.西安建筑科技大学,陕西省环境工程重点实验室,陕西 西安 710055; 3.西安建筑科技大学,陕西省水污染控制与水质安全保障协同创新中心,陕西 西安 710055)

摘要: 活性锰氧化物(MnO_x)滤料在去除水中氨氮和锰污染物方面表现出高效催化氧化性能,但在去除双酚 A(BPA)方面稳定性不足,且其与其他无机污染物相互作用机理尚不明确.采用过硫酸钠(NPS)增强活性滤料(FM)去除 BPA,实验发现,0.1mmol/L NPS 即可将去除率提升至 80%以上,且随着 NPS 浓度增加,去除效率进一步提升,可达 100%.NH₄⁺和 Mn²⁺的加入分别通过促进电子转移和提供电子,增加活性物质产生,从而提高 BPA 去除效率.循环实验显示,虽然 FM 稳定性较好,但连续使用 11 次后去除率降至 48%,而加入 NPS 后去除率可维持在 65%以上.自由基淬灭和 EPR 实验以及 X 射线光电子能谱(XPS)分析证实,滤料/NPS 体系中的主要活性物质为 SO₄⁻、·OH 和 ¹O₂,Mn(III)在催化氧化去除 BPA 过程中起关键作用,NPS 的加入有助于 Mn(III)的形成,促进 BPA 去除.

关键词: 过硫酸钠; 氧化锰; BPA 去除; 滤料

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-1176-09

Sodium persulfate enhanced active manganese oxide filter material to remove BPA:influence of NH₄⁺, Mn²⁺. CHENG Ya^{1,2,3}, ZHANG Xiao-xiao^{1,2,3}, QU-MU Guo-er^{1,2,3}, WEN Gang^{1,2,3}, HUANG Ting-lin^{1,2,3*} (1.Northwest Key Laboratory of Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2.Shaanxi Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3.Shaanxi Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Quality Safety, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 1176~1184

Abstract: The active manganese oxide (MnO_x) filter media was found to exhibit efficient catalytic oxidation performance in removing ammonia nitrogen and manganese pollutants from water, but it was lacking in stability for the removal of bisphenol A (BPA), and the interaction mechanism with other inorganic pollutants remained unclear. In this study, sodium persulfate (NPS) was used to enhance the effect of the activated filter material (FM) on the removal of BPA. The experiment revealed that the removal rate could be increased to over 80% with the addition of just 0.1mmol/L of NPS, and the removal efficiency was further improved as the NPS concentration increased, ultimately reaching 100%. The addition of NH₄⁺ and Mn²⁺ was found to increase the production of reactive species by promoting electron transfer and providing electrons, respectively, thus enhancing the removal efficiency of BPA. The cycling experiment demonstrated that, while the FM exhibited good stability, the removal rate dropped to 48% after 11 consecutive uses; however, this rate could be maintained above 65% with the addition of NPS. Free radical quenching and EPR experiments, along with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, confirmed that the primary reactive species in the filter material/NPS system were SO₄⁻, ·OH, and ¹O₂, with Mn(III) playing a crucial role in the catalytic oxidation process for removing BPA. The addition of NPS facilitated the formation of Mn(III), thereby promoting the removal of BPA.

Key words: sodium persulfate; manganese oxide; BPA removal; filter material

近年来,水资源环境问题日益严峻,其中新兴污染物,特别是 BPA,2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,作为一种典型的环境内分泌干扰物(EDCs),引起了广泛关注^[1].BPA 广泛用于塑料制品以提高其抗冲击性,尤其是在塑料和食品包装中,因此成为环境中常见的微污染物之一^[2-3].BPA 对人体健康具有潜在危害,可能导致内分泌失调,影响生长、发育和繁殖^[4-5].因此,

开发有效的 BPA 去除技术成为当务之急.

目前,去除水中 BPA 的方法主要包括吸附法、膜处理法、生物降解法和化学氧化法.吸附法因操作

收稿日期: 2024-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(52000145);陕西省重点科技创新团队(2023-CX-TD-32);陕西省教育厅重点科学研究计划项目(22JY035);陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20230447)

* 责任作者, 教授, huangtinglin@xauat.edu.cn

简便、成本低廉而受到重视^[6-7],但存在吸附饱和以及二次污染等风险.膜技术具有占地面积小、出水水质稳定等优点^[8],但膜污染问题限制了其应用^[9].生物法通过微生物降解 BPA^[10],具有良好的净化效果和较低的处理成本,但微生物培育过程复杂、周期长^[11],且对环境条件要求严格.化学氧化法,如光化学氧化、电化学氧化、臭氧氧化和催化氧化,能有效去除有机物且无二次污染^[12-13],其中锰氧化物催化氧化法因其高效性和稳定性而备受关注^[14-15].

先前研究表明,通过在进水中添加高锰酸钾和氯化锰,在石英砂滤料(FM)表面形成活性氧化锰(MnO_x)膜,可高效去除氨、锰、铁等污染物^[16].然而,对于 BPA 的去除效果有限,且易受其他无机污染物干扰.过硫酸钠(NPS)作为一种潜在的绿色水处理氧化剂,具有高稳定性和在酸性介质中的高还原潜力能够产生硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和氧气(O_2).过去的研究主要关注锰氧化物去除有机物^[17-18],活化 NPS 单独降解 BPA 的情况^[19-20],尚未将二者结合在 NH_4^+ 、 Mn^{2+} 存在下进行研究,想要实现水中 BPA 的高效去除,需深入了解其作用机制.

本文将活性锰氧化物的滤料的催化氧化性和 NPS 的强氧化性相结合,提高 FM 对 BPA 的去除效率和稳定性.重点研究了 NPS 对 MnO_x 催化氧化 BPA 效率的提升作用,以及连续去除 BPA 的稳定性.同时,探讨了 NH_4^+ 和 Mn^{2+} 与 BPA 共存时的相互作用机理.通过 FM 的微观结构分析和反应体系中主要活性物质的鉴定,揭示了 NPS 增强 MnO_x 对 BPA 去除的机理.

1 材料与方法

1.1 材料

在本研究中,活性 MnO_x 过滤介质是在西安市北郊的一家地下水厂中试过滤系统中制备的,该系统已挂膜成熟并运行超过 1 年.通过氧化还原法,将粒径为 0.75~1.2mm 的洁净、均匀石英砂滤料填充至滤柱内,并在进水中按一定比例加入高锰酸钾和氯化锰.随着滤柱反应的进行,产生 MnO_x 并负载至石英砂表面,形成一层黑色、多孔的层状膜^[21],如图 1 所示.实验中使用的 BPA(化学式为 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$)购自上海麦克林公司,色谱级乙腈(CH_3CN)和甲醇(CH_3OH)购自 Thermo 公司.超纯水

作为溶剂,无水乙醇(EtOH)、叔丁醇(TBA, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、糠醇(FFA)和氯仿(CHCl_3)购自 Kermel 公司.所有实验溶剂均在超纯水中配制使用.

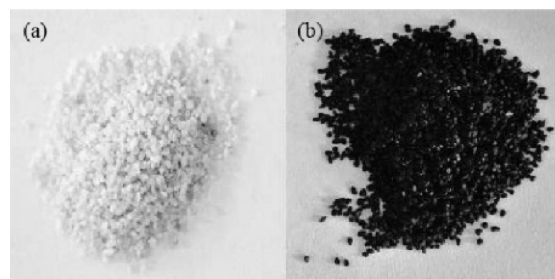


图 1 两种滤料 (a) 原始石英砂滤料 (b) 活性锰氧化物滤料
Fig.1 Two filter materials (a) original quartz sand filter material (b) active manganese oxide filter material

1.2 水质参数

实验用水取自西安北郊某地下水厂进水,具体水质参数如表 1 所示.

表 1 水质参数表

Table 1 Water quality parameters

水质参数	去离子水	地下水
pH 值	7.7~7.9	7.8~8.3
温度($^{\circ}\text{C}$)	18~20	18~25
溶解氧(mg/L)	8.5~9.5	6.0~8.0
NH_4^+ (mg/L)	<0.001	0.05~0.18
NO_2^- (mg/L)	<0.001	0.002~0.007
NO_3^- (mg/L)	<0.001	0.053~0.096
Mn^{2+} (mg/L)	<0.001	0.09~0.16
总铁(mg/L)	<0.001	0~0.135
Ca^{2+} (mg/L)	0.11	11.09
Mg^{2+} (mg/L)	0.01	14.68

1.3 实验方法

实验在 500mL 烧杯中进行,反应体系为 200mL.配置浓度为 10mmol/L 的 BPA 储备液,在烧杯中加入 20g 活性滤料和 50 $\mu\text{mol/L}$ BPA,以对比不同氧化剂在相同浓度(0.1mmol/L、0.5mmol/L、1mmol/L)下对活性锰氧化物滤料去除 BPA 的效果.在取得较好的反应条件后,进一步在氧化剂浓度 0.5mmol/L、BPA 浓度 50 $\mu\text{mol/L}$ 、滤料质量 20g 体系下,进而研究单独氨氮或单独锰存在时和 BPA 的相互影响,反应过程中用搅拌器对溶液进行连续搅拌(200r/min),在设定的时间间隔(0、10、30、60、120、180、240、300min)取 1mL 的样,样品用 0.22 μm 尼龙注射器过滤,并立

即放入装有淬灭剂的液相小瓶中定量分析,最后使用高效液相色谱仪检测剩余 BPA 的浓度。

为了评估活性滤料(FM)去除有机物的可重复使用性,以及氧化剂对滤料重复利用性的影响,在 500mL 烧杯中,一组只加入 20g 滤料、50 μ mol/LBPA,另外一组额外加入 0.5mmol/L 过硫酸钠,重复上述实验 11 次.每次反应结束后,用超纯水重复洗涤活性滤料 3 次,回收的滤料在相同的实验条件下用于后续的催化氧化运行.在 11 个周期反应结束的滤料洗涤之后,进一步评估其去除 NH_4^+ 、 Mn^{2+} 污染物的能力。

1.4 分析方法

实验过程中使用高效液相色谱仪(HPLC,U3000)检测有机物(BPA,PMSO,PMSO₂)浓度.HPLC 使用的色谱柱规格为 C15(4.6mm \times 250mm,5 μ m),设置的详细信息如表 2 所示,用紫外-可见分光光度计定量测定 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 Mn^{2+} .X 射线光电子能谱(XPS,Thermo SCIENTIFIC ESCALAB Xi+)对样品的表面成分进行了研究.使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物(DMPO)捕获体系中羟基自由基和硫酸根自由基的信号,6,6-四甲基-4-哌啶酮(TEMP)作为捕获剂捕获单线态氧的信号,然后采用电子顺磁共振(EPR,jesfa200,JEOL)对自由基进行分析。

表 2 HPLC 的设定参数
Table 2 HPLC set parameters

有机物	检测波长	流速	进样量	流动相及比例
双酚 A(BPA)	275nm	1mL/min	20 μ L	25% 纯水 65% 甲醇
甲基苯基亚砷 (PMSO)	215nm	1mL/min	10 μ L	80% 纯水 20% 甲醇
甲基苯基砷 (PMSO ₂)	235nm	1mL/min	10 μ L	80% 纯水 20% 甲醇

2 结果与讨论

2.1 NPS 对 FM 去除 BPA 的增强作用

在 BPA 初始浓度为 50 μ mol/L 的条件下,考察不同浓度的 NPS(0.1mmol/L,0.5mmol/L,1.0mmol/L)对 BPA 的去除效果,结果如图 2 所示.在单独的 NPS 体系中,尽管加入 1.0mmol/L 的 NPS,300min 时对 BPA 的去除效率也仅达到 10%左右.这是因为在常温常压下,NPS 单独存在时并不足以活化产生足够的自

由基参与污染物的降解过程^[22].而单独滤料存在时对 BPA 的去除能到达 60%左右,在之前的研究中已经证明过,活性滤料可以通过吸附与氧化的共同作用去除 BPA^[23],但对 BPA 的去除有限.加入 NPS 后,60min 的去除率从 30%上升到了 70%,到 120min 时,3 个体系中的去除率都趋于平稳.与单独使用 FM 相比,加入 0.1mmol/L 的 NPS 后对 BPA 的去除率就能到达 80%以上,并且随着 NPS 浓度增加,BPA 的去除效率也同样增加(83%、99.5%),远高于单独的活性滤料或单独的 NPS 体系.说明体系中的活性滤料能通过活化 NPS,产生了新的活性物质,从而提高了对 BPA 的去除效率.已有研究证明,在锰氧化物活化 PMS 的体系中,由于 MnO_x 中的强 Mn-O 键使得 Mn 离子的浸出量很小,因此活化 NPS 产生自由基的活性位点一般来源于催化剂表面的 Mn(II)、Mn(III),而不是溶液中的 Mn 离子^[22].虽然随着 NPS 的浓度增加会提高活性滤料对 BPA 的去除率,但是 NPS 浓度的增加也会引起硫酸根副产物的增多,考虑到硫酸根会影响饮用水口感以及会对管网产生腐蚀这一方面,所以在接下来的实验研究中均选用 0.5mmol/L 的 NPS 浓度。

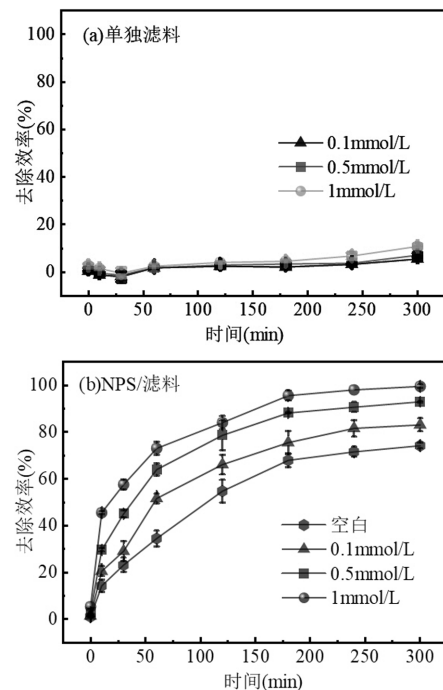
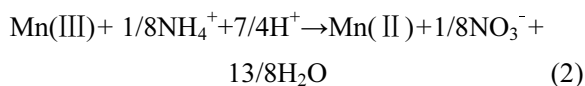
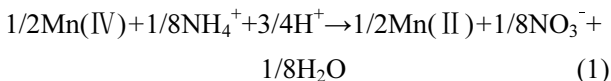


图 2 不同体系对 BPA 的去除效率

Fig.2 The removal efficiency of BPA in different systems

2.2 NPS/FM 体系中 NH_4^+ / Mn^{2+} 与 BPA 的相互作用

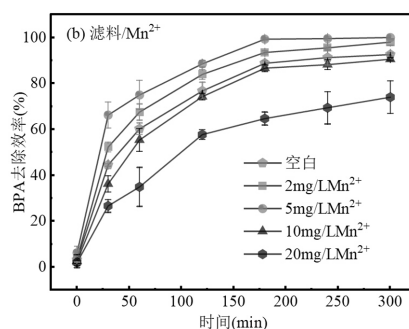
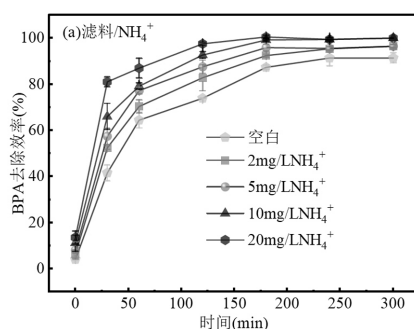
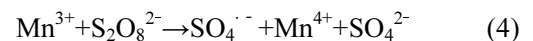
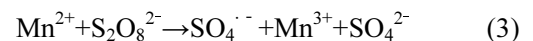
2.2.1 NPS/FM 体系中 NH_4^+ 与 BPA 的交互作用 为了探究氨污染物存在时对氧化剂强化活性锰氧化物滤料去除 BPA 的影响, 研究不同初始 NH_4^+ 浓度 (0, 2, 5, 10, 20 mg/L) 对 BPA (控制 BPA 的初始浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$) 去除的影响. 如图 3(a) 所示, 虽然经过 300 min 的后, 对 BPA 最终的去除率都能达到 90% 左右, 但是加入 20 mg/L NH_4^+ 后反应 30 min 时 BPA 的去除率达到 81.1%, 与空白 (41.5%) 相比, 对 BPA 的去除率能提高 40% 左右. 说明在一定范围内, 滤料/NPS 对 BPA 的去除率和去除速率会随着体系中 NH_4^+ 浓度的增加而提高. 已经证明氨氮与 SO_4^{2-} 的反应活性非常弱, 对 SO_4^{2-} 降解有机物的影响极小^[24], 因此可以排除 NH_4^+ 通过与 NPS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 来促进 BPA 的降解. 活性锰氧化物滤料催化氧化去除 NH_4^+ 主要通过两个步骤, 如公式 (1)、(2), 在此过程中能产生 Mn(II) 和 NO_3^- 作为氧化还原产物^[25]. 另外有研究表明, 由于降解 NO_3^- 的过程中产生活性氧, 会对有机物的降解产生意想不到的作用^[21]. 因此猜测 NH_4^+ 通过与活性锰氧化物滤料反应, 加快不同价态锰之间的电子转移作用, 促进 NPS 产生更多的活性物质, 从而提高体系中 BPA 的去除效率.



与 BPA 的去除结果不同, 在 5 mg/L NH_4^+ 浓度下, 对比了单独 NH_4^+ (图 3(c)) 以及 NH_4^+ 、BPA 共存时 (图 3(d)) 活性锰氧化物滤料对 NH_4^+ 的去除效果. 可以看出加入 BPA 后, NH_4^+ 的去除率从 34% 下降到 26%, NO_3^- -N 的转化也略有下降, 而加入 BPA 后使 NH_4^+ 去除率下降的现象与 Zhuo 等^[26] 的发现相似. 已证明活性锰氧化物滤料对 NH_4^+ 的去除主要由三个步骤

组成^[20]: (1) 表面吸附, (2) MnO_x 的催化氧化作用, (3) 反应产物的解吸^[27]. 因此猜测 NH_4^+ 去除率下降的原因是 BPA 与 NH_4^+ 竞争活性锰氧化物滤料表面的吸附位点和活性物质, 与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等离子相互作用生成络合物, 覆盖在活性滤料表面, 占据 NH_4^+ 的活性氧化位, 从而导致 NH_4^+ 的去除率下降.

2.2.2 NPS/FM 体系中 Mn^{2+} 与 BPA 的交互作用 为了进一步研究 Mn^{2+} 在 NPS/FM 体系中的存在对 BPA 去除的影响, 在初始 BPA 浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$ 时, 比较不同 Mn^{2+} 浓度 (0, 2, 5, 10 和 20 mg/L) 对滤料/NPS 体系中去 BPA 的影响. 如图 3(b) 所示, 随着 Mn^{2+} 的浓度从 0 mg/L 增加到 5 mg/L, 反应 30 min 时 BPA 的去除率从 44% 提高到 66%, 300 min 的去除率能达到 100%. 然而随着 Mn^{2+} 浓度的进一步升高, BPA 去除率下降, 当加入 20 mg/L 的 Mn^{2+} 时, 反应 300 min 的去除率仅为 74%. 之前的研究已证明, 在 5 mg/L Mn^{2+} 浓度下, 由于 2 种污染物相互竞争活性位点, 单独活性滤料对 BPA 的去除表现出抑制作用^[28]. 然而在加入 NPS 后, 这种抑制作用被削弱, 这说明加入 NPS 有利于体系中产生更多的活性物质, 对 BPA 有良好的降解效果. 如式 (3) 和式 (4) 所示, 加入的 Mn^{2+} 可以向 NPS 提供电子, Mn(III) 提供额外的单电子活化 NPS. 随后, 高价态的 Mn 被 HSO_5^- 还原, 不同价态锰之间的氧化还原有利于催化活化 NPS^[29]. 但在高 Mn^{2+} 浓度下, Mn^{2+} 会与 BPA 竞争 NPS 与活性滤料表面活性位点生成不溶性锰氧化物, 因此高 Mn^{2+} 浓度不利于体系中 BPA 的去除. 由图 3(e) 可知, 在有无 BPA 的条件下, 活性滤料对 Mn^{2+} 的去除并无明显变化, 由此可知在 NPS/滤料体系中 BPA 对 Mn^{2+} 去除的影响较小.



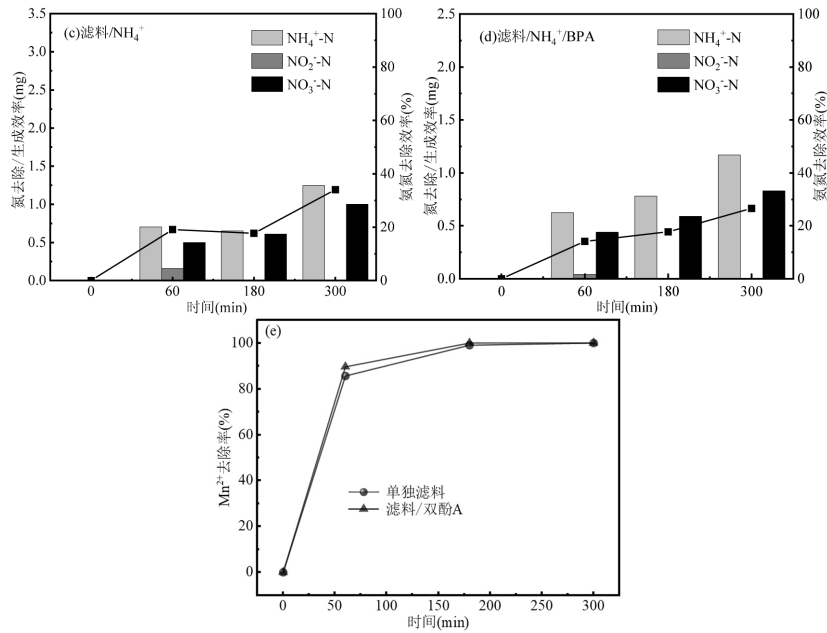


图3 不同体系中 $\text{NH}_4^+/\text{Mn}^{2+}$ 与 BPA 的相互影响

Fig.3 Interaction between $\text{NH}_4^+/\text{Mn}^{2+}$ and BPA in different systems

反应条件: $[\text{BPA}]_0=50\mu\text{mol/L}$, $[\text{NPS}]_0=0.5\text{mmol/L}$, $[\text{NH}_4^+]_0=5\text{mg/L}$, $[\text{Mn}^{2+}]_0=5\text{mg/L}$

2.3 NPS 对活性滤料去除 BPA 稳定性的影响

2.3.1 NPS 的可重用性 在相同的实验条件下,连续运行 11 个循环,以检验 FM 在 NPS 系统中持续去除 BPA 的稳定性.结果如图 4 所示,通过比较存在和不存在 NPS 时两种体系对 BPA 的去除效果,可以看出经过 5 个循环后,空白滤料体系对 BPA 的去除率从 81% 下降到 74%,滤料/NPS 体系对 BPA 的去除率由 98% 下降到 91%,两种体系对 BPA 的去除效率仅下降了 7% 左右,对 BPA 的去除仍保持良好的活性,说明活性氧化锰滤料具有优异的稳定性和可重复使用性.随着反应继续进行到第 11 次循环,两种体系的去除率分别下降到了 48% 和 66%,表明 NPS 对 BPA 的去除率随着循环次数的增加而降低.一方面是由于活性滤料对 BPA 达到吸附饱和,而 BPA 被氧化后生成的物质堵塞了 FM 的孔隙结构,而这些降解产物在洗涤过程中难以被彻底清楚,从而导致滤料表面的活性位点减少;另一方面则是可以观察到在运行过程中部分氧化膜的脱落,以及在洗涤、过滤过程中不可避免的 Mn 离子的流失,造成活性物质的损失,从而降低了滤料对 BPA 的去除活性^[30].另外还可以观察到,NPS/滤料体系去除率下降程度明显低于空白滤料.主要是因为加入 NPS 后会加快不同价态锰之间的循环,不断形成新的活性物质负载到活性滤料表面,减少滤

料循环使用所造成的表面膜脱落,活性物质流失的问题.以上结果表明,在连续去除 BPA 的过程中,NPS 的加入可以增强 FM 的稳定性,从而增加滤料去除 BPA 的重复使用性.

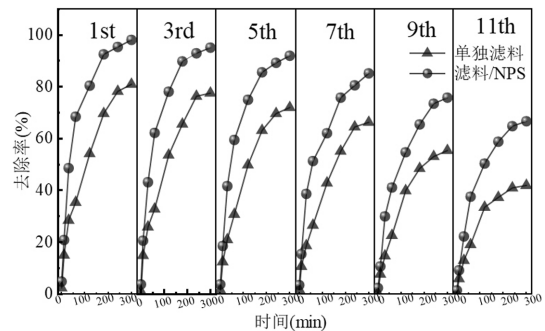


图4 NPS 对活性滤料重复使用 11 个周期降解 BPA 的影响

Fig.4 Effect of NPS on the degradation of bisphenol A after repeated use of active filter material for 11 cycles

2.3.2 活性滤料长期去除 BPA 后对除氨/锰效能的影响 前期研究结果表明,活性锰氧化物滤料对 $\text{NH}_4^+/\text{Mn}^{2+}$ 的去除活性会受到储存方式及储存时间的影响,因此通过对比三种不同状态的滤料(滤料 1:原始滤料;滤料 2:空白滤料运行 11 周期,滤料 3:滤料+NPS 运行 11 周期)对 $\text{NH}_4^+/\text{Mn}^{2+}$ 的去除效果,来进一步探究滤料循环去除 BPA 后对 $\text{NH}_4^+/\text{Mn}^{2+}$ 的影响.实验结果如图 5(a)、(b)、(c)所示,对比不同体系

的去除率可以看出,滤料 1 对氨氮的去除率和 NO_3^- 的转换率明显高于滤料 2 和滤料 3. 从活性滤料对 NH_4^+ 的去除机理来看,导致 NH_4^+ 去除率降低的原因主要是: BPA 的氧化产物及不溶性中间产物覆盖到活性滤料表面,占据了 NH_4^+ 的氧化活性位. 因此滤料

的循环使用对 NH_4^+ 去除具有抑制作用,但观察滤料 2、滤料 3 可以看到,是否加入 NPS 对这种抑制作用并未有大的变化. 与氨氮不同的是,可以看出三种状态的滤料对 Mn^{2+} 的去除几乎没有差异(图 5(d)),反应 60min 后的去除率都在 80% 以上.

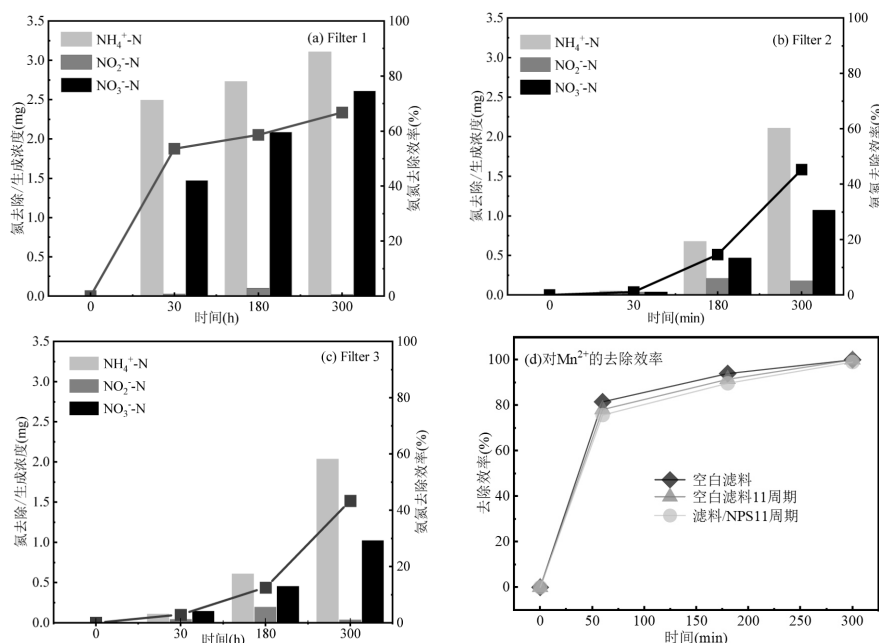


图 5 不同条件对 NH_4^+ / Mn^{2+} 的去除率

Fig.5 NH_4^+ / Mn^{2+} removal rate under different conditions

反应条件: $[\text{BPA}]_0=50\mu\text{mol/L}$, $[\text{NPS}]_0=0.5\text{mmol/L}$, $[\text{NH}_4^+]_0=5\text{mg/L}$, $[\text{Mn}^{2+}]_0=5\text{mg/L}$

2.4 NPS/FM 系统中的 ROS 检测

在高级氧化法中,通常有两种催化机理,一种是通过产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),因为这两种自由基由于具有较高的氧化电位,所以可以通过电子转移等方式来降解有机污染物^[31].另一种是通过产生非自由基如单线态氧($^1\text{O}_2$),可以有效地去除含有富电子官能团的有机污染物^[32-33].为了研究活性氧(ROS)在 NPS/FM 系统中加速 BPA 降解的作用,采用了自由基清除剂和 EPR 分析.活性氧主要有 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$.首先通过加入叔丁醇(TBA)、甲醇(MeOH)来辨别体系中是否存在 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,因为 TBA 和 MnOH 都能充分淬灭 $\cdot\text{OH}$,且反应速率相似($k_1=3.8-7.7\times 10^8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2=9.7\times 10^8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[34-35];然而 TBA 对于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率($k=4\times 10^5\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)要比 MeOH 低很多($k=2.5\times 10^7\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[34].说明 MeOH 可同时捕获反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,而 TBA 则更加针对 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭.

因此,通过比较加入 TBA 和 MeOH 后的 BPA 降解效率的差别,可以区分 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对反应体系的贡献.如图 6(a),在加入过量 TBA 和 MeOH 后,与滤料/NPS 体系相比去除效率分别降低了 12%和 24%,但高于单独滤料体系,然而随着反应进行到 300min 时,不同体系间去除率差别并不明显,仅有 10%左右,说明滤料/NPS 体系中同时含有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,但同时还含有其他活性物质参与 BPA 的降解.在加入高浓度的三氯甲烷(CHCl_3)淬灭 $\cdot\text{O}_2^-$ 时^[36],对 BPA 的降解几乎没有影响,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 不是滤料/NPS 体系中的活跃物质.然而在使用糠醇(FFA)作为 $^1\text{O}_2$ 的淬灭剂时^[35],滤料/NPS 体系对 BPA 的降解效率由 97%下降到 72%,并且略低于单独滤料体系(80%),这种现象说明 $^1\text{O}_2$ 通过非自由基途径促进了 BPA 的降解.

采用 EPR 技术进一步确定催化过程中的活性物种,使用 DMPO 和 TEMP 作为探针化合物,确定体系中是否存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ ^[35].如图 6(c)所示,单

独滤料和 NPS/滤料中都明显检测到了三个强度为 1:1:1 的 TEMP-¹O₂ 信号,并且在 NPS/滤料中更明显,证实了上一节的研究结果,两个体系中都存在 ¹O₂,但 NPS 的加入提高了 ¹O₂ 的形成.加入 DMPO 的样品后单独的滤料和单独的 NPS 均不发生变化,只有 NPS/滤料出现了明显的 DMPO-X 峰(图 6(b)),这是

DMPO 在系统中被活性氧(ROS)氧化而出现的,SO₄⁻峰无法直接被识别可能是 DMPO-SO₄⁻信号被转化成了 DMPO-OH.因此,根据该实验的结果得出以下信息:(1)滤料/NPS 体系中同时含有·OH 和 SO₄⁻参与了 BPA 的降解;(2)¹O₂ 参与了所有体系的氧化过程.

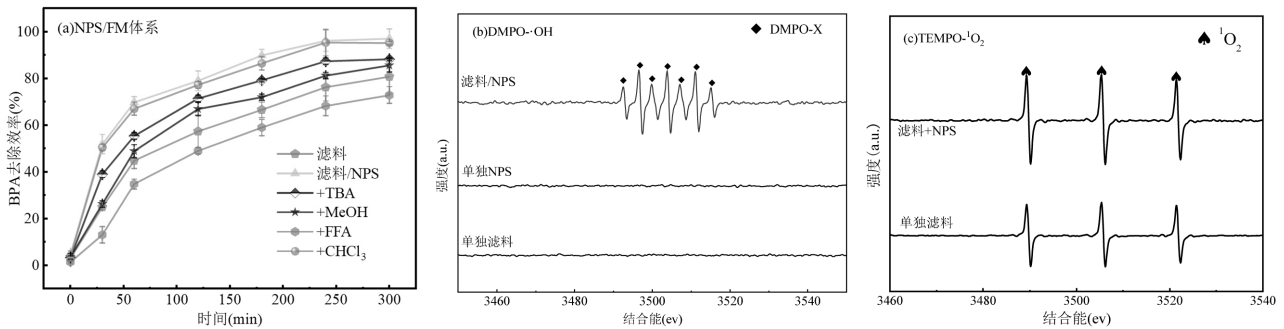


图 6 不同自由基清除剂对 NPS/FM 体系中 BPA 降解和生成的 EPR 图

Fig.6 EPR diagram of BPA degradation and formation in NPS/FM system by different free radical scavenger

2.5 XPS 分析

使用 XPS 对不同滤料表面的元素组成和含量进行分析,首先对空白滤料和不同体系重复反应 11 个周期滤料的表面元素价态变化进行了表征分析.图 7(a)显示了从不同反应器中收集的活性滤料的测量光谱,从中可以观察到分别位于 C,O, Mn 和 Fe 的峰.在 710eV 和 642eV 处观察到的峰归因于 Fe 和 Mn.随着反应的进行,经过 11 个循环后,滤料 2 和滤料 3 中 Mn 的峰强度减小.

Mn(IV)、Mn(III)、Mn(II)和氧化物之间的氧化还原能力对 BPA 的去除起着重要作用.图 7(b)为 3 种滤料的 Mn 2p 光谱图,光谱在大约 642.4eV 和 653.9eV 处出现了两个主峰,分别对应 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2}.样品的 Mn 2p_{3/2} 峰可以拟合为 3 个特征峰,分别对应于 Mn(IV)、Mn(III)和 Mn(II)^[37-38].表 3 列出了各价态 Mn 的原子比率,值得注意的是,滤料 2 和滤料 3 的 Mn 2p_{3/2} 峰强度明显低于滤料 1,这是由于在循环反应的过程中,Mn 离子的消耗和流失,因此导致了 BPA 的去除率降低,这与之前的猜测一致.同时滤料 2(47.64%)和滤料 3(51.12%)中 Mn(III)的比例明显高于滤料 1(29.69%),但 Mn(IV)和 Mn(II)的比例都有一定程度降低.这些研究现象表明活性锰氧化物滤料表面的 Mn(IV)、Mn(III)在活化 NPS 去除 BPA 的过程中发生了氧化还原反应.并且加入氧

化剂体系中 Mn(III)的比例大于单独滤料体系, Mn(III)在活性滤料催化氧化去除 BPA 的过程中发挥了关键的作用,而加入 NPS 可以加快不同价态 Mn 之间的电子转移,有利于 Mn(III)的形成,从而对 BPA 的去除有促进的作用.

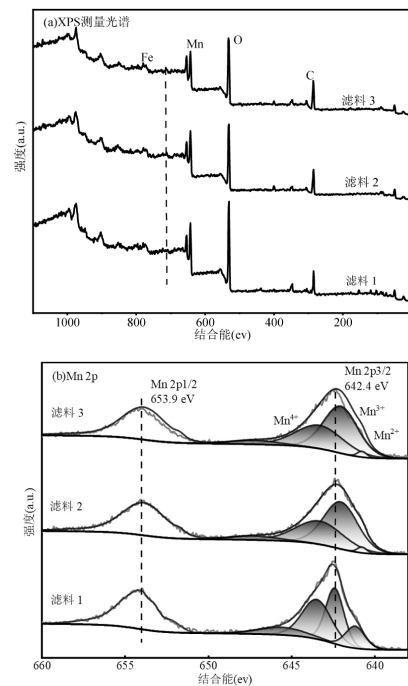


图 7 3 种不同条件下滤料的 XPS 光谱分析

Fig.7 XPS spectral analysis of FM under three different conditions

表 3 不同过滤介质样品的结合能和表面锰形态

Table 3 Binding energy and surface manganese morphology of samples with different filtration media

样品	Mn(II)		Mn(III)		Mn(IV)	
	结合能 (eV)	含量 (%)	结合能 (eV)	含量 (%)	结合能 (eV)	含量 (%)
滤料 1	641.19	19.1	642.42	29.69	643.5	51.21
滤料 2	640.77	2.46	642.05	47.64	643.33	49.9
滤料 3	640.9	9.19	642.42	51.12	643.86	39.69

3 结论

3.1 在 FM 去除水中 BPA 过程中,加入 NPS 可使 BPA 的去除率达到 80% 以上,并且能够增强 FM 的循环使用性能。

3.2 $\text{NH}_4^+/\text{Mn}^{2+}$ 与 BPA 共存时, NH_4^+ 有助于提升 FM 对 BPA 的去除,NPS 能够削弱高浓度 Mn^{2+} 对 BPA 降解的抑制作用.BPA 的循环使用和 FM 的存在对 Mn^{2+} 的影响不大,但降低了 NH_4^+ 的去除效率。

3.3 EPR 检测出滤料/NPS 体系中的主要活性物质为 SO_4^- 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$,前面两者参与了 BPA 的降解,后者参与了所有体系的氧化过程。

3.4 XRD 表明活性物质通过攻击 FM 表面的 Mn 物种和活化 NPS 产生的活性物种,生成中间产物,从而促进 BPA 的矿化.这些发现为 FM 高效、持久地去除 BPA 提供了新的思路。

参考文献:

- [1] Czarny-Krzyminska K, Krawczyk B, Szczukocki D. Bisphenol A and its substitutes in the aquatic environment: Occurrence and toxicity assessment [J]. Chemosphere, 2023,315:137763.
- [2] Han Q, Wang M M, Sun F Y, et al. Effectiveness and degradation pathways of bisphenol A (BPA) initiated by hydroxyl radicals and sulfate radicals in water: Initial reaction sites based on DFT prediction [J]. Environmental Research, 2023,216:114601.
- [3] Priit T, Dmitri N, Sergei P. Oxidation of aqueous bisphenols A and S by pulsed corona discharge: Impacts of process control parameters and oxidation products identification [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,438:135602.
- [4] Men X P, Guo Q X, Meng B, et al. Adsorption of bisphenol A in aqueous solution by composite bentonite with organic moiety [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020,308:110450.
- [5] Ivan N, Vincenzo R M, Pasquale A. Phthalates and bisphenol A residues in water samples: an innovative analytical approach [J]. Rendiconti Lincei-Scienze Fisiche E Naturali, 2018,29(4):831-840.
- [6] Srinivas T, Suresh M, Anoop S. Bisphenol A and metabolic syndrome: Results from NHANES [J]. International Journal of Endocrinology, 2012,2012(Pt.III):598180-598184.
- [7] Zhou Y B, Chen L, Lu P, et al. Removal of bisphenol A from aqueous solution using modified fibric peat as a novel biosorbent [J]. Separation and Purification Technology, 2011,81(2):184-190.
- [8] Wang L, Dong B Z, Gao N Y. Removal of EDCs(BPA) by ultrafiltration and impact factors [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2007,28(2):329-334.
- [9] Staples C A, Dome P B, Klecka G M, et al. A review of the environmental fate, effect and exposures of bisphenol A [J]. Chemosphere, 1998,36(10):2149-2173.
- [10] Lin Y L, Tsai C C, Zheng N Y. Improving the organic and biological fouling resistance and removal of pharmaceutical and personal care products through nanofiltration by using in situ radical graft polymerization [J]. Science of the Total Environment, 2018,635:543-550.
- [11] 顾 雍.生物降解及过硫酸盐氧化去除典型酚类有机污染物的研究 [D]. 上海:华东理工大学, 2018,08.
Gu Y. Study on removal of typical phenolic organic pollutants by biodegradation and persulfate oxidation [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018,08.
- [12] Lu w, Chan n, Feng c p, et al. Treatment of polluted river sediment by electrochemical oxidation: Changes of hydrophilicity and acute cytotoxicity of dissolved organic matter [J]. Chemosphere, 2020,243:125283.
- [13] Peng Z E, Wu F, Deng N S. Photodegradation of bisphenol A in simulated lake water containing algae, humic acid and ferric ions [J]. Environmental Pollution, 2006,144(3):840-846.
- [14] Lin K D, Peng Y W, Huang X W, et al. Transformation of bisphenol A by manganese oxide-coated sand [J]. Environmental science and pollution research, 2013,20(3):1461-1467.
- [15] Guo Y M, Huang T L, Gang W, et al. The simultaneous removal of ammonium and manganese from groundwater by iron manganese co-oxide filter film: the role of chemical catalytic oxidation for ammonium removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,308:322-329.
- [16] Cheng Y, Li Y, Huang T L, et al. A comparison study of the start-up of a MnO_x filter for catalytic oxidative removal of ammonium from ground water and surface water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018,65:327-334.
- [17] Lu Z, Lin K, Gan J. Oxidation of bisphenol F (BPF) by manganese dioxide [J]. Environmental pollution, 2011,159(10):2546-2551.
- [18] Wang L H, Xu H D, Jiang N, et al. Effective activation of peroxymonosulfate with natural manganese-containing minerals through a nonradical pathway and the application for the removal of bisphenols [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,417:126152.
- [19] Sharma J, Mishra I M, Kumar V. Mechanistic study of photo-oxidation of Bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H_2O_2) and sodium persulfate (SPS) [J]. Journal of Environmental Management, 2016,166:12-22.
- [20] Zhang S J, Huo X W, Xu S Z, et al. Original sulfur-doped carbon materials synthesized by coffee grounds for activating persulfate to BPA degradation: The key role of electron transfer [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022,168:1219-1234.

- [21] Cheng Y, Huang T L, Sun Y K, et al. Catalytic oxidation removal of ammonium from groundwater by manganese oxides filter: Performance and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017,322:82-89.
- [22] 姚 萱. 铁锰复合氧化物滤料去除地下水中典型微量污染物的效能及机理研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2020.
Yao X. Study on the efficiency and mechanism of Fe-Mn composite oxide filter material in removing typical trace pollutants from groundwater [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020.
- [23] Shih y j, Putra W N, Huang Y H, et al. Mineralization and deflourization of 2, 2, 3, 3-tetrafluoro-1-propanol (TFP) by UV/persulfate oxidation and sequential adsorption [J]. *Chemosphere*, 2012,89(10):1262-1266.
- [24] Zhang X R, Li W G, Blatchley III E R, et al. UV/chlorine process for ammonia removal and disinfection by-product reduction: Comparison with chlorination [J]. *Water Research*, 2015,68:804-811.
- [25] 郑玉珍. 水中常见共存物质对 Co-(2⁺)/PMS 体系降解有机物的联合影响和机制研究 [D]. 济南:山东大学, 2022.
Zheng Y Z. Study on the combined effect and mechanism of common co-existing substances in water on the degradation of organic matter in Co-(2⁺)/PMS system [D]. Jinan: Shandong University, 2022.
- [26] Zhuo R S, Huang T L, Zhang R F, et al. Effect of natural organic matter on ammonium removal performance of iron-manganese co-oxide film in surface water treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2019,35(3):7-12.
- [27] Zhou R S, Huang T L, Zhang R F, et al. Effect of natural organic matter on ammonium removal performance of iron-manganese co-oxide film in surface water treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2019,35(3):7-12.
- [28] Liu X, Wu F J, Zhang M, et al. Role of potassium ferrate in anaerobic digestion of waste activated sludge: Phenotypes and genotypes [J]. *Bioresource Technology*, 2023,383:129247.
- [29] 程 亚,张永志,姚 萱,等. 催化氧化除锰活性滤料去除地下水中 BPA 性能 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(7):3247-3254.
Cheng Y, Zhang Y Z, Yao X, et al. Removal of BPA from groundwater by catalytic oxidation of manganese removal active filter material [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(7):3247-3254.
- [30] 黄建雄,郭英明,杨 靖,等. 铁锰复合氧化膜对水中 BPA 的去除及影响因素 [J]. *化工进展*, 2021,40(3):1551-1557.
Huang J X, Guo Y M, Yang J, et al. Removal of BPA from water by Fe-Mn composite oxide film and its influencing factors [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021,40(3):1551-1557.
- [31] Ding E, Zheng H L, Sun Y J, et al. Activation of MnFe₂O₄ by sulfite for fast and efficient removal of arsenic (III) at circumneutral pH: Involvement of Mn(III) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403:123623.
- [32] Zhang W Y, Wang L, Su Y G, et al. Indium oxide/Halloysite composite as highly efficient adsorbent for tetracycline Removal: Key roles of hydroxyl groups and interfacial interaction [J]. *Applied Surface Science*, 2021,566:150708.
- [33] Wang S X, Gao S S, Tian J Y, et al. A stable and easily prepared copper oxide catalyst for degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,387:121995.
- [34] Buxton G V, Greenstock G L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/ O⁻) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988,17(2):513-886.
- [35] Wang C Q, Huang R, Sun R R, et al. A review on persulfates activation by functional biochar for organic contaminants removal: Synthesis, characterizations, radical determination, and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(5):106267.
- [36] Abdelhaleem A, Chu W, Liang X L. Diphenamid degradation via sulfite activation under visible LED using Fe (III) impregnated N-doped TiO₂ photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018,244:823-835.
- [37] Ilton E S, Post J E, Heaney P J, et al. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr) oxides [J]. *Applied Surface Science*, 2016,366:475-485.
- [38] Tang J C, Huang Y, Gong Y Y, et al. Preparation of a novel graphene oxide/Fe-Mn composite and its application for aqueous Hg(II) removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,316:151-158.

作者简介: 程 亚(1990-),女,山东济宁人,副教授,博士,主要研究方向为微污染水源水处理.发表论文 20 余篇.chengya@xauat.edu.cn.