

徐建,张莹,李蕾,等. 2013.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 氧化降解苯酚的机理研究[J]. 环境科学学报, 33(4):1010-1016

Xu J, Zhang Y, Li L, et al. 2013. Oxidative degradation of phenol by manganese dioxide[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(4):1010-1016

## $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 氧化降解苯酚的机理研究

徐建\*, 张莹, 李蕾, 郭昌胜, 张远

中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 流域水生态保护技术研究室, 北京 100012

收稿日期: 2012-07-03 修回日期: 2012-07-27 录用日期: 2012-08-13

**摘要:**  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 以水羟锰矿和水钠锰矿的形式普遍存在于陆地和海洋环境中, 是酚类等有机污染物发生非生物转化的重要氧化剂. 本文研究了实验室制备的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 悬浮液对苯酚的去除作用, 同时讨论了 pH、二氧化锰投加量、离子强度、共存金属离子和腐殖酸等不同影响因素对苯酚去除效率的影响. 结果表明, 苯酚氧化降解的最佳 pH 和  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 投加量分别为 3.62 和 0.13 mg·L<sup>-1</sup>. 溶液中共存的 Na<sup>+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 会对苯酚氧化降解产生抑制作用, 而 Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 对反应过程没有明显的影响. 溶液中共存的腐殖酸也对苯酚的降解过程产生了抑制作用, 随着腐殖酸的浓度由 1 mg·L<sup>-1</sup> 增加到 5 mg·L<sup>-1</sup>, 苯酚的去除率从 96.9% 降为 78.9%. GC-MS 分析发现, 对苯二酚为该过程的主要中间产物, 同时给出了苯酚在  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 存在时的可能降解机制.

**关键词:**  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>; 苯酚; 氧化降解; 机理

文章编号: 0253-2468(2013)04-1010-07 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

## Oxidative degradation of phenol by manganese dioxide

XU Jian\*, ZHANG Ying, LI Lei, GUO Changsheng, ZHANG Yuan

State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Laboratory of Riverine Ecological Conservation and Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

Received 3 July 2012; received in revised form 27 July 2012; accepted 13 August 2012

**Abstract:** Manganese dioxides ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) mainly exist in the form of vernadite and birnessite in the natural environment, which are considered to be important oxidants during the abiotic transformation of phenolic compounds. In this study,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> was synthesized by a facile method, and its ability for the degradation of aqueous phenol was investigated. Impacts of solution pH,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> loading, ionic strength, coexistence metal ions, and humic acid on the degradation of aqueous phenol were studied. The optimum solution pH and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> loading were determined to be 3.62 and 0.13 mg·L<sup>-1</sup>, respectively. The coexistence of Na<sup>+</sup> and Mn<sup>2+</sup> showed inhibition effect on the oxidative degradation process, while Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> did not show any obvious effect during the experimental process. The removal efficiency of phenol decreased from 96.9% to 78.9% when the concentration of humic acid in the reaction solution increased from 1 mg·L<sup>-1</sup> to 5 mg·L<sup>-1</sup>. GC-MS was applied to identify the reaction intermediates, and hydroquinone was found to be the main reaction intermediate in the degradation system. Based on the above observations, the possible degradation pathway of phenol by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> was proposed.

**Keywords:**  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>; phenol; oxidative degradation; mechanism

### 1 引言 (Introduction)

苯酚是一种代表性的酚类化合物, 作为重要的有机化工原料, 可用于制取酚醛树脂、己内酰胺、双酚 A、水杨酸等化工产品及中间体, 在化工原料、合成纤维、塑料、合成橡胶、医药、农药、香料、染料、涂料和炼油等工业中有着重要的用途 (Jiang *et al.*, 2007). 由于苯酚易溶于水、难降解, 从而成为水体中常见的有机污染物 (魏薇等, 2010).

锰氧化物普遍存在于各种环境介质中, 是土壤和沉积物的重要组成部分和吸附载体 (金圣等, 2008). 同时, 锰氧化物也是一类具有较高反应活性的矿物组分, 是自然界中氧化性最强氧化剂之一, 研究表明, 锰氧化物参与环境中多种有机或无机化合物的氧化还原作用, 由于本身的结构特征, 锰氧化物对金属离子和有机物具有很强的吸附固定能力 (Lin *et al.*, 2009; Shin *et al.*, 2004). 二氧化锰

**基金项目:** 中央级公益性科研院所基本科研业务专项课题 (No. 2010KYYW03); 国家自然科学基金 (No. 20977051)

**Supported by** the Public Welfare Project of Basic Scientific Research for S&R Institutes (No. 2010KYYW03) and the National Natural Science Foundation of China (No. 20977051)

**作者简介:** 徐建 (1978—), 男, 研究员 (博士), E-mail: xujian@craes.org.cn; \* 通讯作者 (责任作者)

**Biography:** XU Jian (1978—), male, professor (Ph. D.), E-mail: xujian@craes.org.cn; \* **Corresponding author**

为常见的锰氧化物之一,其中, $\delta$ -MnO<sub>2</sub>,即无定形的四价锰氧化物,是土壤中最常见的一种氧化锰矿物,主要以水羟锰矿、水钠锰矿的形式存在于自然界中(Kennedy *et al.*, 2006; 王欢, 2008). 研究表明, $\delta$ -MnO<sub>2</sub>的还原电位为 1.23 V,可以有效氧化降解酚类、苯胺和抗生素等有机物(Lin *et al.*, 2009). 例如,Lin 等(2009)研究了  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>对双酚 A 的去除效果,同时对该过程的影响因素和产物进行了详细的分析,然而文献中关于  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>氧化降解代表性的酚类化合物——苯酚的研究很少(Stone *et al.*, 1987),尤其是缺乏详细的环境影响因素分析和该体系下产物的分析. 因此,本文通过研究实验室自制的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>对苯酚的降解动力学过程,测定不同实验条件对苯酚降解过程的影响,并对该体系下苯酚的氧化降解产物进行分析,探讨可能的降解反应路径.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 实验试剂和仪器

试剂:腐殖酸钠(纯度 > 98%)购自美国 Sigma 公司,高锰酸钠、氯化锰、苯酚等试剂均为国产分析纯,实验用水为超纯水(电阻率  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ),氮气和氦气纯度  $\geq 99.999\%$ .

仪器:Agilent 1200 型高效液相色谱仪,安捷伦 7890A 气相色谱与 5975C 质谱联用仪.

### 2.2 实验方法

2.2.1  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的合成 将 120 mL NaMnO<sub>4</sub> 溶液(0.1 mol·L<sup>-1</sup>)和 240 mL NaOH 溶液(0.1 mol·L<sup>-1</sup>)依次加入至 2.46 L 氮气吹扫过的水中,随后将混合液搅拌均匀. 向上述混合液中逐滴加入 180 mL MnCl<sub>2</sub> 溶液(0.1 mol·L<sup>-1</sup>),生成 MnO<sub>2</sub> 沉淀,倒去上清液,即得到 MnO<sub>2</sub> 粗产物. 用超纯水离心反复多次清洗 MnO<sub>2</sub> 沉淀,直至上清液的电导率低于 2  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 对得到的 MnO<sub>2</sub> 沉淀分别进行如下处理:①向沉淀产物中加入定量超纯水,制备 MnO<sub>2</sub> 悬浮溶液(500 mL);②取 1 mL 悬浮溶液,在室温下干燥,称重,平行 2 次,确定 MnO<sub>2</sub> 浓度;③将定量 MnO<sub>2</sub> 冷冻干燥,分别进行 XRD、N<sub>2</sub> 吸附解吸分析,其中, XRD 测试使用 Rigaku D/Max 22500PC 粉末 X 射线衍射仪, N<sub>2</sub> 吸附解吸分析使用 NOVA 2000e Instrument(Quantachrome 公司).

2.2.2  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 氧化降解苯酚 将 1 mL  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 储备液和一定体积的苯酚储备液分别加入到 50 mL 的

离心管中,用超纯水将反应液体积定至 20 mL,使得苯酚的初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>. 将离心管放入恒温摇床中振荡(25 °C、200 r·min<sup>-1</sup>),随着反应时间变化依次取样分析. 向取出来的样品中立即加入 0.5 mL 抗坏血酸(1 mol·L<sup>-1</sup>)终止反应,使 MnO<sub>2</sub> 颗粒表面吸附的苯酚溶解到溶液中,从而测定总的苯酚浓度(溶解态和吸附态)(Lin *et al.*, 2009). 高效液相色谱分析苯酚的测定条件为:柱温为 30 °C,流动相为 55% 的甲醇和 45% 的水(含 0.1% 的甲酸),流速 0.2 mL·min<sup>-1</sup>,进样量为 10  $\mu\text{L}$ ,苯酚的出峰时间为 2.52 min.

GC-MS 分析反应过程中的产物变化,具体测定条件为:采用不分流进样模式,进样口温度为 200 °C,接口管道温度为 250 °C,载气为氦气. 程序升温程序为:初始温度 50 °C,保持 1 min,以 15 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 150 °C,再以 25 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 250 °C,保持 150 min,进样量为 1  $\mu\text{L}$ .

2.2.3 数据分析  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 对苯酚的去除率用公式  $D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$  进行计算,其中,  $C_0$  和  $C_t$  分别为苯酚的初始反应浓度和反应  $t$  时(min)的浓度(mg·L<sup>-1</sup>). 文中做图使用 Origin8.1 软件.

## 3 结果与讨论 (Results and discussion)

### 3.1 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的表征

3.1.1  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的 XRD 结果分析 用 XRD 测试分析合成的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的晶型和结晶度情况,仪器测定条件为:  $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ , 使用 Cu 靶 X 射线源,检测器为石墨单色器,所得结果如图 1 所示. 通过将衍射峰与标准卡片对比,结果表明,所制备的材料为  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (Zhang *et al.*, 2003). 同时图中的衍射峰峰强度比较弱,且衍射峰半峰宽相对较宽,表明该

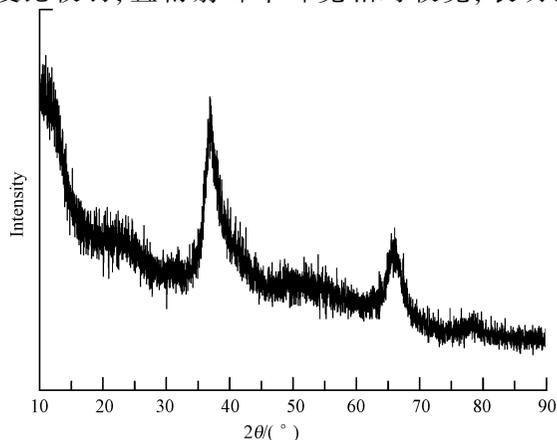


图 1  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the synthesized  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> sample

$\delta$ -MnO<sub>2</sub>颗粒粒子比较小,这将有利于提高该材料的吸附性能(高美瑗等, 2006).

3.1.2 BET-比表面积分析 氮吸附解吸可以用来分析物质的比表面积和孔径大小,从而表征材料的吸附性能. 具体分析条件为: $p/p_0$ 为 0.04 ~ 0.32, 脱气温度 60 °C, 脱气 120 min. 本实验合成的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的比表面积和孔容积分别为 155.31 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 0.83 mL·g<sup>-1</sup>. 在吸附解吸过程中, 相对大的比表面积和孔容积有利于目标物的吸附, 从而有利于表面吸附物质降解的发生.

### 3.2 pH 对 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 降解苯酚的动力学影响

本文研究了 pH 值为 3.62 ~ 6.32 时苯酚的降解情况, 其中, 苯酚初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 浓度为 0.13 mg·L<sup>-1</sup>, 反应时间为 2 h, 实验结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, pH 对该反应过程的影响很明显, 随着 pH 由 3.62 增加到 6.32, 苯酚的去除率由 99.6% 降低到 42.2%; 当 pH 为 3.62 时, 苯酚的去除效果最好, 溶液中的苯酚几乎完全被去除. 溶液的 pH 可以通过影响  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的表面特性和氧化还原电位而影响降解过程.

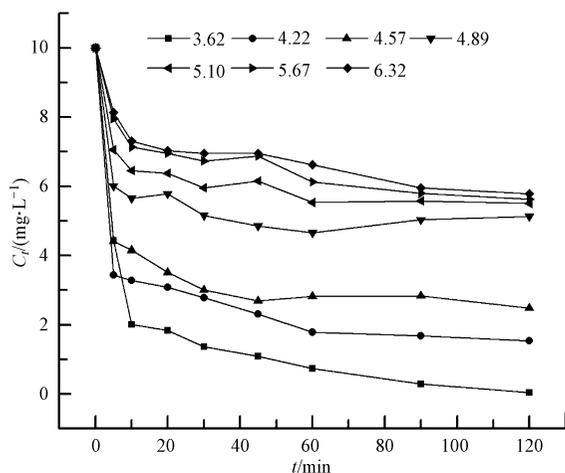


图2 pH对 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>降解苯酚的动力学影响

Fig. 2 Effect of initial pH on the oxidative degradation of phenol by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

根据 Murray 等 (1974) 的研究可知,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面静电荷为零时的 pH 值, 即零电点 ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) 为 2.4. 在本实验条件下,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 氧化物的表面带负电荷, 随着 pH 的降低, 负电荷减少, 溶液中的自由质子增多,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的还原电位增大, 该过程有利于  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面的电子转移反应 (Laura *et al.*, 2005); 同时, 相对多的质子存在有利于分离  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面的 Mn<sup>2+</sup>, 从而使得  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的表面存在较多的活性点位, 使得

$\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的表面吸附苯酚量增多, 从而加速降解过程 (Chen *et al.*, 2011). 当 pH 升高时, 由于静电作用,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面比较容易吸附溶液中的自由 Mn<sup>2+</sup>,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面负电荷密度变大, 导致  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面有限的活性点位被 Mn<sup>2+</sup> 占据, 从而使得其表面吸附的苯酚分子减少 (Forreza *et al.*, 2009); 同时, 负电荷的增加使得  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面亲水性增强, 从而降低  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的表面活性点位, 使得  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面吸附的苯酚量减少, 导致苯酚的去除率降低.

### 3.3 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 投加量对降解苯酚的动力学影响

在最佳 pH (3.62) 下讨论了  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 不同投加量对苯酚降解效果的影响, 其中, 苯酚初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 投加量分别为 0.06、0.13 和 0.19 g·L<sup>-1</sup>, 实验结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 反应 120 min 后, 不同投加量下苯酚的最终去除率分别为 68.9%、75.7% 和 74.4%, 该体系中  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的最佳投加量为 0.13 g·L<sup>-1</sup>.

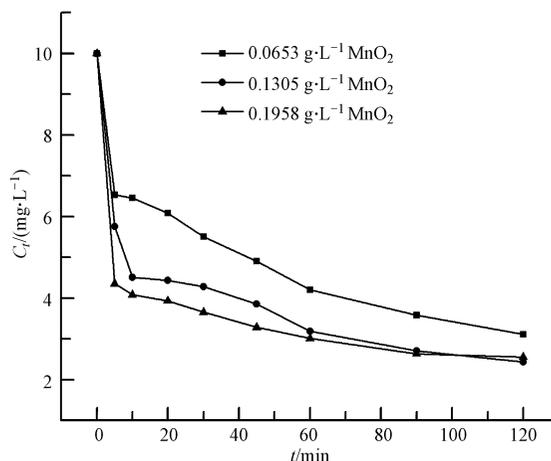


图3 投加量对 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>降解苯酚的动力学影响

Fig. 3 Effect of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> loading on the oxidative degradation of phenol by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

由于  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面的活性点位与其投加量成正比, 因此, 随着  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 投加量的增加,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面苯酚的吸附活性点位增多 (Klausen *et al.*, 1997), 从而苯酚的去除率增大. Stone 等 (2005) 的研究认为, MnO<sub>2</sub> 氧化降解有机物主要是由于电子的转移, 在有机物和 MnO<sub>2</sub> 之间形成一种表面前驱复合物 (Shin *et al.*, 2005); 该研究认为, 复合物和电子转移是速率限制过程, 会进一步影响  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 表面活性点位对有机物的吸附过程. MnO<sub>2</sub> 表面可利用的活性点位只占 MnO<sub>2</sub> 总质量的 1% ~ 10% (Zhang *et al.*, 2008), 因此, 对于低浓度的 MnO<sub>2</sub>, 其表面可

利用的活性位点数是有限的. 在本实验中, 由于目标物苯酚的初始反应浓度恒定, 因此, 随着  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  投加量的增加, 形成的表面前驱复合物的速率变化不大, 从而使得 0.13 和 0.19  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度下, 苯酚的去除率变化不大.

### 3.4 离子强度对 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 降解苯酚的动力学影响

在最佳 pH(3.62) 下讨论了离子强度对苯酚降解效果的影响, 其中, 苯酚的初始浓度为 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶液中的离子强度 (NaCl 溶液) 分别为 0.01、0.05 和 0.10  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应 120 min, 实验结果如图 4 所示. 与空白对比, 加入 NaCl 溶液对苯酚的降解会产生不同程度的抑制作用, 且 NaCl 浓度的改变对抑制作用的影响很小.

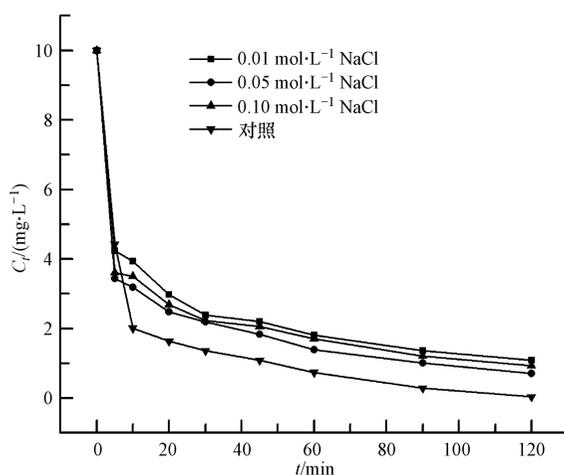


图 4 离子强度对  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  降解苯酚的动力学影响

Fig. 4 Effect of ionic strength on the oxidative degradation of phenol by  $\delta$ - $\text{MnO}_2$

研究表明, 共存的 NaCl 溶液可以通过影响苯酚分子在  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面的吸附量和溶液的 pH 值, 而最终降低苯酚的去除效率 (Barrett *et al.*, 2005). 一方面, 当溶液中存在电解质电离的阳离子时, 阳离子会与目标分子竞争  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面的非专属吸附点位, 同时, 阳离子的化合价越高, 竞争性越强. 因此, 随着溶液中  $\text{Na}^+$  离子浓度的增大, 吸附竞争作用越强, 从而苯酚的去除率降低. 另一方面, 随着 NaCl 的电离, 溶液中也同时生成了  $\text{Cl}^-$ , 阴离子  $\text{Cl}^-$  可以和  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面的  $\text{OH}^-$  发生交换作用, 交换下来的  $\text{OH}^-$  不仅可以使反应体系的 pH 升高, 同时也使得  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面的活性吸附点位增多. 但当溶液中的电解质浓度较高时, 目标分子和  $\text{Na}^+$  的竞争吸附可能起主要作用. 因此, 在本研究中共存的 NaCl 对苯酚的降解产生了抑制作用.

### 3.5 共存金属离子对 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 降解苯酚的动力学影响

在最佳 pH(3.62) 下讨论了共存的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  对苯酚降解的影响, 其中, 苯酚的初始浓度为 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的初始浓度为 0.01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应时间 120 min, 实验结果如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 共存的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  对苯酚的最终去除率影响不大; 而  $\text{Mn}^{2+}$  的存在抑制了苯酚的降解, 120 min 以后, 苯酚的去除率由 99.6% 降低为 83.2%. 本实验中,  $\text{Mn}^{2+}$  相对比  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的抑制效应更大, 主要是由于  $\text{Mn}^{2+}$  的存在堵塞了  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  的表面活性位点, 从而对苯酚的降解产生了抑制作用 (Chen *et al.*, 2010).

当溶液中存在  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  时,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  对其亲和力比较弱, 溶液中共存的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  对苯酚的降解几乎没有影响. 然而, 当溶液中有共存的  $\text{Mn}^{2+}$  时, 由于此时  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  的表面主要呈现负电性, 通过电荷间的相互作用,  $\text{Mn}^{2+}$  能够吸附到  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面, 占据反应的活性点位, 从而抑制苯酚的降解 (Zhao *et al.*, 2006). 同时随着反应的进行, 一方面, 溶液中  $\text{Mn}^{2+}$  的氧化还原电位降低, 团簇或者形成的表面沉淀进一步不可逆地阻塞了吸附点位; 另一方面,  $\text{Mn}^{2+}$  也是此氧化降解过程的产物之一, 从而使其表现出更强的抑制效果 (Alan *et al.*, 1984).

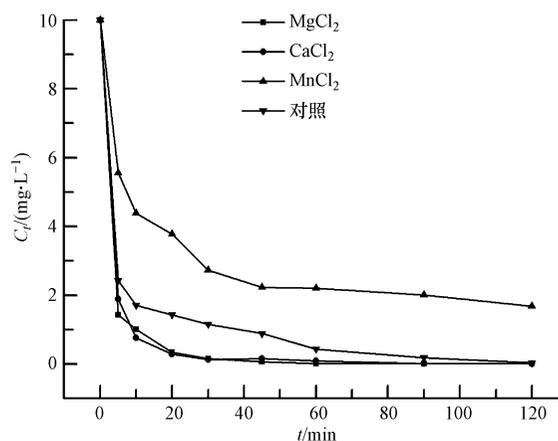


图 5 金属离子对  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  降解苯酚的动力学影响

Fig. 5 Effect of metal ions on the oxidative degradation of phenol by  $\delta$ - $\text{MnO}_2$

### 3.6 腐殖酸对 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 降解苯酚的动力学影响

腐殖酸 (HA) 为一种溶解性有机质, 通常存在于自然水体与污染水体中, 是影响  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  降解苯酚的一个重要因素. 在最佳 pH(3.62) 下讨论了不同浓度腐殖酸对苯酚降解的影响, 其中, 苯酚的初始

浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 腐殖酸的浓度为  $1, 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应时间  $120 \text{ min}$ , 实验结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 在没有投加  $\delta\text{-MnO}_2$  时, 随着反应的进行, 苯酚本身并没有发生分解. 在没有添加腐殖酸的对照组中, 苯酚的去除率为  $99.6\%$ , 随着添加的腐殖酸的浓度由  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 苯酚的去除率由  $96.9\%$  降低为  $78.9\%$ , 该结果表明腐殖酸和苯酚之间的潜在相互作用可以忽略.

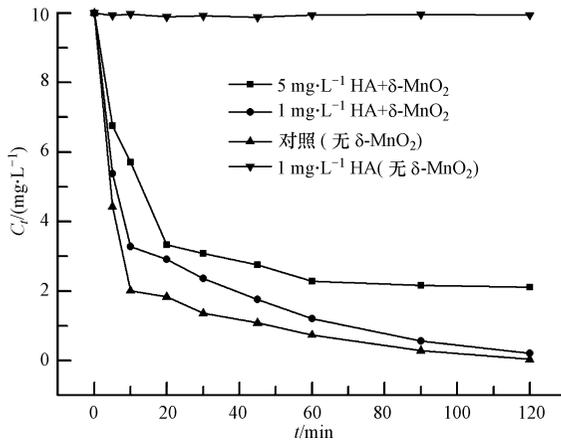


图 6 腐殖酸对  $\delta\text{-MnO}_2$  降解苯酚的动力学影响

Fig. 6 Effect of humic acid on the oxidative degradation of phenol by  $\delta\text{-MnO}_2$

研究表明,  $\delta\text{-MnO}_2$  的转化是苯酚去除的主要途径 (Chang *et al.*, 2009). 由于腐殖酸是一种相对大的分子, 当溶液中存在腐殖酸时, 它容易吸附在  $\delta\text{-MnO}_2$  表面, 从而与目标物苯酚竞争  $\delta\text{-MnO}_2$  表面相对有限的活性点位, 进而抑制苯酚的降解 (Wang *et al.*, 2012; Mao *et al.*, 2010). 同时, 研究表明, 腐殖酸可以还原  $\delta\text{-MnO}_2$ , 生成  $\text{Mn}^{2+}$  释放到反应液中, 而生成的  $\text{Mn}^{2+}$  也会间接抑制苯酚的降解 (Junta *et al.*, 1994). 该结果进一步说明, 在环境中存在的水相成分, 如无机金属离子、自然有机物质等都有可能对  $\delta\text{-MnO}_2$  降解苯酚的过程产生抑制作用, 从而增加苯酚在水环境中的半衰期 (Zhang *et al.*, 2009).

### 3.7 $\delta\text{-MnO}_2$ 降解苯酚的产物机理分析

使用 GC-MS 分析了  $\delta\text{-MnO}_2$  降解苯酚的中间产物. 当整个反应结束后 ( $120 \text{ min}$  后), 用二氯甲烷液萃取收集了该反应的中间产物. 具体的处理过程为: 收集  $2 \text{ mL}$  苯酚反应溶液, 过  $0.22 \mu\text{m}$  尼龙滤膜, 随后用二氯甲烷液萃取目标物, 重复 3 次; 将萃取液用氮气浓缩, 随后定容至  $1 \text{ mL}$  待测. 将反应测定的 MS 谱图与 NIST 数据库谱图进行对比分析, 确定该体系中检测到的中间产物为对苯二酚, 具体的  $m/z$  对比图如图 7 所示.

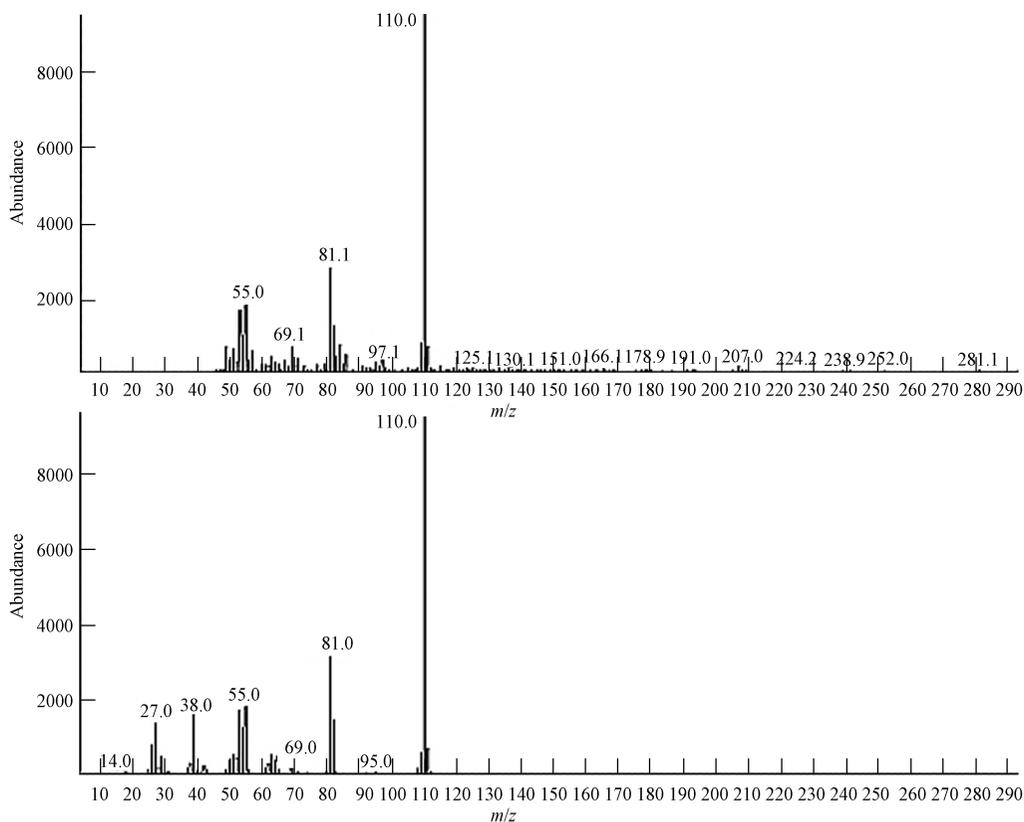


图 7  $\delta\text{-MnO}_2$  降解苯酚的产物 GC-MS 图 (下图为标准卡片图)

Fig. 7 GC-MS mass spectra of phenol degradation intermediate

通过对中间产物的分析结果及参考相关文献 (Soria-Sánchez *et al.*, 2011) 关于  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  氧化降解体系产物的对比分析, 得出了在该体系下可能的降解途径 (图 8)。在该体系下, 苯酚首先吸附在  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面形成一个复杂前驱体, 然后在  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  的作用下, 吸附在  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面的苯酚失去一个电子, 生成一个酚类自由基 R1, 随后自由基 R1 通过电子转移形成自由基 R2。在水系反应中, 自由基 R2 与  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面的羟基反应, 进一步形成产物对二苯酚 (Waite *et al.*, 1988), 该产物最终被氧化降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

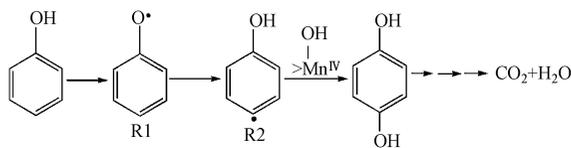


图 8  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  对苯酚的可能降解机理

Fig. 8 Possible degradation pathway of phenol by  $\delta$ - $\text{MnO}_2$

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 本文合成了比表面积较大的  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ , 研究了不同反应条件下, 该材料对水溶液中苯酚的氧化降解效果。实验结果表明, 在  $\text{pH} = 3.62$  时, 苯酚几乎完全被去除。由于  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  可能与有机物形成复合物, 因此, 存在最佳的  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  投加量。共存的金属离子和腐殖酸可以通过与苯酚竞争  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  的表面活性点位, 进一步抑制苯酚的降解过程。

2) GC-MS 产物分析结果表明,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  氧化降解苯酚的主要产物为对苯二酚, 可能的具体降解过程涉及去氢、电子转移、羟基化等过程, 通过该反应, 目标物苯酚被最终降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。本文的研究结果对酚类污染物的控制具有重要的实际意义。

**责任作者简介:** 徐建 (1978—), 中国环境科学研究院研究员, 从事污染物环境行为研究工作, 目前已发表论文 60 余篇。

#### 参考文献 (References):

Alan T S, James J M. 1984. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics I. Reaction with hydroquinone [J]. *Environmental Science & Technology*, 18(6): 450-456

Barrett K A, McBride M B. 2005. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(23): 9223-9228

Chang S W, Chen H L, Wang M C. 2009. Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resorcinol catalyzed by birnessite [J]. *Chemosphere*, 74(8): 1125-1133

Chen W R, Ding Y J, Johnston C T, *et al.* 2010. Reaction of lincosamide antibiotics with manganese oxide in aqueous solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(12): 4486-4492

Chen W R, Huang C H. 2011. Transformation kinetics and pathways of tetracycline antibiotics with manganese oxide [J]. *Environmental Pollution*, 159(5): 1092-1100

Forreza I, Carballa M, Noppe H. 2009. Influence of manganese and ammonium oxidation on the removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) [J]. *Water Research*, 43(1): 77-86

高美媛. 2006. 重金属离子在不同锰氧化物-水界面上的吸附行为研究 [D]. 石家庄: 河北师范大学. 1-74

Jiang Z M, Li A M, Cai J G. 2007. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by aminated hypercrosslinked polymers [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 19(2): 135-140

金圣圣, 张丽梅, 贺纪正. 2008. 锰氧化物与环境中有机的作用及其在环境修复中的应用 [J]. *环境科学学报*, 28(12): 2394-2403

Junta J L, Hochella M F. 1994. Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 58(22): 4985-4999

Kennedy F, Rubert K F. 2006. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(23): 7216-7221

Klausen J, Haderlein S B, Schwarzenbach R P. 1997. Oxidation of substituted anilines by aqueous  $\text{MnO}_2$ ; Effect of co-solutes on initial and quasi-steady-state kinetics [J]. *Environmental Science & Technology*, 31(9): 2642-2649

Laura E P, Yu J A, Donald L S, *et al.* 2005. Zinc adsorption effects on arsenite oxidation kinetics at the birnessite-water interface [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(1): 181-187

Lin K D, Liu W P, Gan J. 2009. Oxidative removal of bisphenol A by manganese dioxide: efficacy products, and pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(10): 3860-3864

Mao X Z, Zheng W G, Shao H X. 2010. Decolorization of methylene blue by  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ -coated montmorillonite complexes Emphasizing redox reactivity of Mn-oxide coatings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1/3): 57-64

Murray J W. 1974. Surface chemistry of hydrous manganese dioxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 46(3): 357-371

Rubert K F, Pedersen J A. 2006. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(23): 7216-7221

Shin J Y, Cheney M A. 2004. Abiotic transformation of atrazine in aqueous suspension of four synthetic manganese oxides [J]. *Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects)*, 242(1/3): 85-92

Shin J Y, Cheney M A. 2005. Abiotic dealkylation and hydrolysis of atrazine by birnessite [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(6): 1353-1360

Stone A T. 1987. Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by

- substituted phenols [J]. *Environmental Science & Technology*, 21 (10): 979-988
- Soria-Sánchez M, Maroto-Valiente A, Álvarez-Rodríguez J, *et al.* 2011. Carbon nanostructured materials as direct catalysts for phenol oxidation in aqueous phase [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 104(1/2): 101-109
- 王欣. 2008. 不同形态的二氧化锰对重金属离子吸附行为研究[D]. 南京:南京林业大学. 1-67
- Waite D T, Wrigley I C, Szymczak R. 1988. Photoassisted dissolution of a colloidal manganese oxide in the presence of fulvic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 22(7): 778-785
- Wang C Y, Zhu L Y, Wei M C, *et al.* 2012. Photolytic reaction mechanism and impacts of coexisting substances on photodegradation of bisphenol A by Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> in water [J]. *Water Research*, 46(3): 845-853
- 魏薇, 韩英子, 李丹丹. 2010. 苯酚在松花江沉积物上的吸附行为及其影响因素[J]. *吉林化工学院学报*, 27(4): 24-28
- Zhao L, Yu Z Q, Peng P A. 2006. Oxidation kinetics of pentachlorophenol by manganese dioxide [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(11): 2912-2919
- Zhang H C, Chen W R, Huang C H. 2008. Kinetic modeling of oxidation of antibacterial agents by manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(15): 5548-5554
- Zhang H C, Huang C H. 2003. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(11): 2421-2430
- Zhang S X, Zhao X L, Niu H Y. 2009. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1/3): 560-566