

孔一繁,唐 正,陈晓倩,等.FeCu@NBC 双金属复合体系对全氟辛酸的降解机制研究 [J]. 中国环境科学, 2023,43(5):2497-2507

Kong Y F, Tang Z, Chen X Q, et al. Degradation mechanisms of perfluorooctanoic acid by FeCu@NBC bimetallic composite system [J]. China Environmental Science, 2023,43(5):2497-2507

FeCu@NBC 双金属复合体系对全氟辛酸的降解机制研究

孔一繁¹,唐 正¹,陈晓倩²,刘 敏²,沈 璐²,秦 艳¹,高 品^{1*} (1.东华大学环境科学与工程学院,上海 201620;2.上海市检测中心生物与安全检测实验室,上海 201203)

摘要: 通过一步热解法合成制备了氮掺杂生物炭负载铁铜双金属复合材料(FeCu@NBC),考察其对 PFOA 的催化降解效能和影响因素,同时通过自由基检测和淬灭实验,结合时间飞行质谱(TOF-MS)检测及密度泛函理论(DFT)计算,解析 PFOA 降解机制和潜在途径.结果表明,FeCu@NBC 表面上的 Fe 和 Cu 主要以零价单质形态存在,其在中性条件下对 PFOA 具有良好的去除效果,当投加量为 1g/L,PFOA 初始浓度为 100mg/L 时,反应 6h 后 PFOA 去除率可达 92.1%,显著高于 Fe@NBC(28.5%)和 Cu@NBC(66.8%),表明 Fe⁰ 和 Cu⁰ 双金属协同作用能够强化 PFOA 的降解去除.从自由基淬灭实验和 ESR 测试结果可知,自由电子(e⁻)是 PFOA 分解的主要原因,进一步通过 TOF-MS 分析和 DFT 计算结果发现,PFOA 的潜在降解途径主要是先通过脱羧反应生成不稳定的 C₇F₁₅,然后水解逐步生成短链全氟烷基羧酸,并最终实现对 PFOA 的有效分解.

关键词: 全氟辛酸; FeCu@NBC; 密度泛函理论计算; 降解机制

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2023)05-2497-11

Degradation mechanisms of perfluorooctanoic acid by FeCu@NBC bimetallic composite system. KONG Yi-fan¹, TANG Zheng¹, CHEN Xiao-qian², LIU Min², SHEN Lu², QIN Yan¹, GAO Pin^{1*} (1.College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2.Bioassay and Safety Assessment Laboratory, Shanghai Academy of Public Measurement, Shanghai 201203, China). *China Environmental Science*, 2023,43(5): 2497-2507

Abstract: The nitrogen-doped biochar-supported Fe and Cu bimetallic composite (FeCu@NBC) was synthesized by a one-step pyrolysis, and its catalytic degradation efficiency and influencing factors on PFOA were investigated. Then, the degradation mechanisms and potential pathways of PFOA were analyzed by free radical detection and quenching experiments, as well as the time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) and density functional theory (DFT) calculation. The results show that Fe and Cu on the surface of FeCu@NBC mainly existed in the form of zero-valent single element, which could achieve a favorable removal performance of PFOA under a neutral condition. As its dosage was 1g/L and the initial PFOA concentration was 100mg/L, the removal efficiency of PFOA reached 92.1% within 6h of reaction, which was significantly higher than that of Fe@NBC (28.5%) and Cu@NBC (66.8%), indicating that the synergistic effect of Fe⁰ and Cu⁰ can enhance PFOA decomposition. The free radical quenching experiments and ESR measurements suggest that the free electron (e⁻) was the main factor affecting the decomposition of PFOA. Furthermore, the results of TOF-MS and DFT calculation show that the potential degradation pathway of PFOA followed firstly decarboxylation to generate unstable C₇F₁₅, then hydrolysis to gradually generate short-chain perfluoroalkyl carboxylic acid, and finally achieved the effective decomposition of PFOA.

Key words: perfluorooctanoic acid; FeCu@NBC; density functional theory; degradation mechanism

全氟与多氟烷基化合物(PFAS)作为一种人工合成化学物质,具有良好的耐热性和稳定性,已被广泛应用于纺织和消防等行业领域中^[1-2].全氟辛酸(PFOA)是一种典型的难降解 PFAS,在自然环境中可长期稳定存在^[3],已在地表水、地下水、土壤、沉积物等环境介质中被频繁检出^[4-5],甚至在人体血液和母乳中也发现了 PFOA 的存在^[6-8].有研究表明,PFOA 具有高毒性、持久性和蓄积性,会造成人体免疫和内分泌系统紊乱^[9],对人体健康产生巨大威胁.

《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第九次缔约方大会于 2019 年 5 月通过了“关于列入全氟辛酸(PFOA)、其盐类及其相关化合物的公约附件 A 修正案”的决定,使得 PFOA 被禁止或限制使用^[10].

虽然 PFOA 现已被禁用,但由于过去大量使用

收稿日期: 2022-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978136);中央高校基本科研业务费专项资金资助(2232022A-10);广西创新驱动发展专项(桂科 AA17204076)

* 责任作者,教授, pingao@dhu.edu.cn

及其持久性特点,导致环境介质中仍有 PFOA 的广泛残留.目前,已报道的 PFOA 修复方法主要包括吸附、膜分离、催化高级氧化等^[11-13],其中吸附和膜分离实质上只能将 PFOA 转移,无法对其实现有效降解.相比之下,芬顿反应和 UV/O₃ 等高级氧化工艺(AOPs)可通过产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等强氧化性物质将 PFOA 降解为短链全氟烷基羧酸(PFCAs)^[14-15]. Mitchell 等^[16]研究表明,采用 Fe(III)催化活化 H₂O₂ 可在 150min 内对 PFOA 降解去除 89%,发现 HO₂⁻ 和 O₂⁻ 是实现 PFOA 有效降解的关键因子,而 $\cdot\text{OH}$ 与 PFOA 并未发生反应.由于 PFOA 分子结构上具有强稳定性的 C-F 键和电负性氟原子,大多数 AOPs 通常需在一些极端条件下(如强酸条件、高温高压等)才能对其进行降解,但仍存在脱氟率较低^[17],且还可能会生成一些更难降解或毒性更大的降解副产物^[18-19],造成二次污染,难以在实际修复中推广应用.

近年来,基于零价铁(Fe⁰)的多金属复合材料在有机物污染修复领域逐渐被广泛关注^[20-21],Fe⁰ 本身是一种性能优异的还原材料,在不同氧环境条件下可通过还原/氧化和吸附共沉淀等过程实现对有机污染物的降解去除.为进一步提升 Fe⁰ 的反应活性,研究者们通过构建多金属体系,促进复合材料表面电子转移,强化其对有机污染物的降解性能.Cu 是一种常见的过渡金属,有研究报道,Fe-Cu 双金属体系($\varphi=0.78\text{V}$)可通过原电池反应加速 Fe⁰ 腐蚀溶解,显著提高 Fe⁰ 的反应活性,同时还可促进 Cu⁰ 表面生成活化氢原子,强化对有机污染物的还原降解^[21-23].尽管如此,多金属体系在合成过程中易发生团聚,从而削弱其反应活性,因此选择合适的载体对保持 Fe-Cu 双金属材料稳定性和反应活性非常重要.生物炭是一种性质稳定的常见载体,有研究表明,将 Fe⁰ 负载于生物炭上可有效防止铁颗粒聚集,提高其反应速率^[24-25].此外,氮掺杂生物炭相比纯生物炭结构更为稳定,且形成的 Fe-N 键可有效防止 Fe 的浸出^[26].基于此,本研究通过一步热解法制备氮掺杂生物炭负载铁铜双金属复合材料(FeCu@NBC),考察其对 PFOA 的去除效果及影响因素,结合时间飞行质谱分析和密度泛函理论计算,进一步解析 PFOA 降解机制和降解途径,以期 PFOA 的有效降解和原位修复提供思路借鉴和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 化学试剂

实验研究中所采用的化学试剂包括二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O, ≥99.0%)、氨水(NH₃·H₂O, 25%~28%)、六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O, ≥99.0%)、叔丁醇(TBA, ≥99.0%)、氟化钠(NaF, 98%)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇, ≥99.8%)、乙酸铵(≥98.0%)均为分析纯,购于国药集团化学试剂(上海)有限公司;对苯醌(*p*-BQ, 97%)、糠醇(FA, 98%)、PFOA(96%)、甲醇(≥99.9%)、甲基紫精(MV, 98%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;微晶纤维素(97%~102%)购于上海毕得医药科技股份有限公司.

1.2 FeCu@NBC 的制备

本研究所使用的 FeCu@NBC 采用一步热解法制备,具体步骤如下:分别将 1.5g CuCl₂·2H₂O、6.5g FeCl₃·6H₂O 和 5mL NH₃·H₂O 溶于 40mL 水中,加入 5g 微晶纤维素,在室温条件下磁力搅拌混匀,至干燥时呈暗红色固体状态,然后使用研钵研磨至粉末状,将其置于 OTF-1200X 型管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,中国)中,在氮气保护下高温(800℃)热解 2h,最终可获得黑色粉末状固体,分别使用去离子水和乙醇反复洗涤多次,去除固体表面残留的焦油质有机物和无机离子,然后冷冻干燥,即可得 FeCu@NBC 复合材料,使用前将其保存于空气干燥器中.为对比分析,本研究同样采用上述一步热解法分别制备了 Fe@NBC 和 Cu@NBC,热解生物炭(PBC)则直接采用微晶纤维素为原料在氮气保护下高温(800℃)热解 2h.

1.3 FeCu@NBC 的表征

采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(Bruker, 美国)分析样品晶型结构(XRD);样品外观形貌及表面元素分布采用 Quanta 200F 型能量色散 X 射线能谱(SEM-EDS, FEI, 美国)表征;采用 Autosorb-iQ 型比表面积分析仪(Quantachrome, 美国)测定样品的比表面积及孔径分布,分别采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程和 Barret-Joyner-Halenda(BJH)模型进行计算分析;反应体系中所产生的不同类型自由基采用 EMX-500 10/12 型电子自旋顺磁共振谱仪(Bruker, 美国)检测和识别,测定时使用 5,5-二甲基-1-吡咯-*n*-氧化物(DMPO)作为自由基捕获剂.

1.4 PFOA 降解实验

PFOA 降解实验采用 50mL 聚丙烯(PP)离心管进行,预实验结果表明,PP 离心管管壁对 PFOA 的吸附影响可忽略不计.在离心管中分别加入 40mL 浓度为 100mg/L 的 PFOA 溶液和 40mg FeCu@NBC,然后将其置于 MX-RL-Pro 型旋转混合器(北京大龙科技有限公司,中国)上混合反应,转速为 70r/min.反应 72h 后,取下离心管,然后在 3500r/min 转速下离心 15min,所得上清液采用孔径为 0.22 μ m 的聚醚砜(PES)针式滤膜进行过滤,滤液收集后测定 F⁻浓度和 PFOA 残留量及其降解产物,固体沉淀物采用超纯水冲洗后进行冷冻干燥,然后置于密闭干燥器中贮存,避免与空气直接接触.固体沉淀物所吸附的 PFOA 采用体积比为 1:1 的甲醇/水混合溶液进行超声(KQ-400DE,昆山舒美超声仪器有限公司,中国)萃取 20min,超声频率 40kHz,然后在 3500r/min 转速下离心 15min,收集上清液,沉淀物再进行超声萃取和离心分离,重复上述步骤 3 次,将所有收集的上清液混合后采用 PES 滤膜过滤,然后测定滤液中 PFOA 含量.所有实验均设置 3 组平行和空白对照.

在降解实验过程中,为探究起主导作用的活性物质,分别采用 TBA(500mmol/L)、*p*-BQ (20mmol/L)、FA(20mmol/L)、MV(1.5mmol/L)和 K₂Cr₂O₇ (10mmol/L)作为·OH、·O₂⁻、¹O₂、CO₂^{·-}和自由电子 e⁻淬灭剂进行淬灭实验,探讨其对 PFOA(100mg/L)降解的抑制影响.采用浓度为 0.1mol/L HCl 和 0.1mol/L NaOH 调节溶液 pH 值,考察不同 pH 值条件对 PFOA 降解的影响.

1.5 分析方法

1.5.1 PFOA 及其降解产物检测分析 溶液中 PFOA 浓度采用载有 UV 检测器的 Agilent 1260 Infinity 型高效液相色谱仪(HPLC,Agilent,美国)检测,色谱柱为 Agilent Poroshell 120EC-C18 柱(4.6mm×50mm,2.7 μ m),柱温 35℃,检测波长 210nm,流速 0.4mL/min,进样量 40 μ L,分别采用 20mmol/L 乙酸铵溶液(A 相)和 100%甲醇(B 相)为流动相,体积比为 35:65,以等比例恒流模式运行 10min. PFOA 降解产物采用 Waters 超高效液相色谱串联时间飞行质谱(UPLC-TOF-MS, Waters MS Technologies,英国)进行检测和分析,色谱柱为 Acquity UPLC BEH C18 柱(2.1mm×100mm,1.7 μ m),柱温 40℃,进样量 10 μ L,质

谱检测采用电喷雾(ESI)负离子模式,毛细管电压 2.0kV,锥孔电压 20~30V,锥孔流速 150L/h,脱溶剂气流速 800L/h,脱溶剂温度 280℃,质谱数据扫描范围(*m/z*)为 100~1000.

1.5.2 F⁻和 Fe²⁺、Fe³⁺含量检测 采用 ICS1200 型离子色谱仪(ThermoFisher Scientific,美国)测定溶液中 F⁻浓度,使用浓度为 20mmol/L 的氢氧化钠溶液作为淋洗液,控制抑制器电压为 50mV.待测溶液先经 C18 和 H 小柱预处理,去除可能共存的金属离子和残留有机物,通过 NaF 溶液进行预实验发现,C18 和 H 小柱对 F⁻的吸附影响可忽略不计.溶液中 Fe²⁺、Fe³⁺浓度通过邻菲罗啉分光光度法(HJ/T 345-2007)进行测定^[27].

1.6 密度泛函(DFT)理论计算 采用 Gaussian 09 软件进行 DFT 理论计算,在混合 DFT 计算中采用 B3LYP 泛函和 6-31g(d)基组对 PFOA 进行结构优化,并使用隐式溶剂化模型 SMD 作为溶剂化模型.利用 Fukui 函数和双描述符预测活性反应物质作用于 PFOA 的区域选择性,同时利用局部函数来量化亲电/亲核性.Fukui 函数定义如方程式(1)所示^[28].

$$f(r) = \left[\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_v \quad (1)$$

式中:*N* 表示当前反应体系的电子数, μ 为体系化学势,*v*(*r*)表原子核对电子产生的吸引势.通过有限差分近似计算可得到其左导数和右导数(方程式(2)(3)),双描述符的具体计算公式如式(4)所示.

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad (2)$$

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (3)$$

$$f^{(2)}(r) = f^+(r) - f^-(r) = \rho_{N+1}(r) - 2\rho_N(r) + \rho_{N-1}(r) \quad (4)$$

式中: ρ_N 、 ρ_{N+1} 和 ρ_{N-1} 分别表示反应体系在原始状态(*N* 电子)、结合一个电子状态(*N*+1 电子)和解离一个电子状态(*N*-1 电子)下的电子密度.

通过计算简缩 Fukui 函数和简缩双描述符来定量比较每个位点上双描述符的大小,采用 Hirshfield 电荷计算简缩双描述符,如方程式(5)~(7)所示.

$$f^-(r) = q_{N-1}(r) - q_N(r) \quad (5)$$

$$f^+(r) = q_N(r) - q_{N+1}(r) \quad (6)$$

$$f^{(2)}(r) = f^+(r) - f^-(r) = 2q_N(r) - q_{N+1}(r) - q_{N-1}(r) \quad (7)$$

式中: q_N 、 q_{N+1} 、 q_{N-1} 别表示表示反应体系在原始状态(*N* 电子)、结合一个电子状态(*N*+1 电子)和解离一

个电子状态($N-1$ 电子)下原子上的电子数.

2 结果与讨论

2.1 FeCu@NBC 形貌与理化性质

从图 1a 可以看出,FeCu@NBC 表观形貌呈褶皱多孔结构,Fe 和 Cu 双金属通过一步合成法成功地被分散负载在 PBC 上.由图 1b 分析可知,FeCu@NBC 的 N_2 吸附-脱附等温线在高压区呈典型的 IV 型曲线和 H3 型滞后回路,表明其结构中存在大量介孔^[29],结合孔径分布结果可以发现,其孔径范围主要在 20~60nm 之间,平均孔径约为 42.72nm.通过 BET 方程计算可知,FeCu@NBC 复合材料的比表面积和孔总容积分别约为 $323.9\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.167\text{cm}^3/\text{g}$.从 FeCu@NBC 材料的 XRD 图谱(图 1c)中可明显地观察到 Fe 和 Cu 特征峰,其中在 $2\theta=43.3^\circ$ 、 51.1° 和 74.1° 处分别对应于 Cu(111)、(200) 和 (220) 晶面衍射峰,而在 $2\theta=44.8^\circ$ 、 65.2° 和 82.5° 处则为 Fe(110)、(200)、(211) 晶面特征峰,表明负载于生物炭表面上的 Fe 和 Cu 主要以零价单质形态存在.此外,在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 区域范围内存在一个宽衍射峰,对应于石墨化(002)晶面,表明生物炭在高温热解过程中发生了部分石墨化,从而使得其导电性能增强,有利于电子转移.

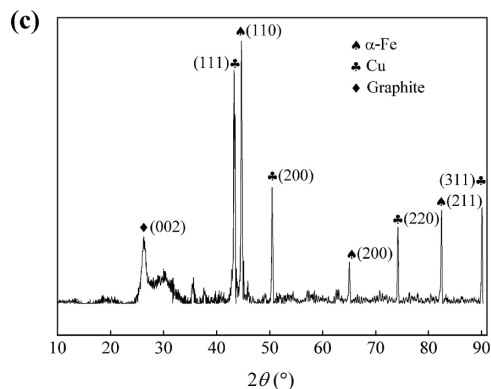
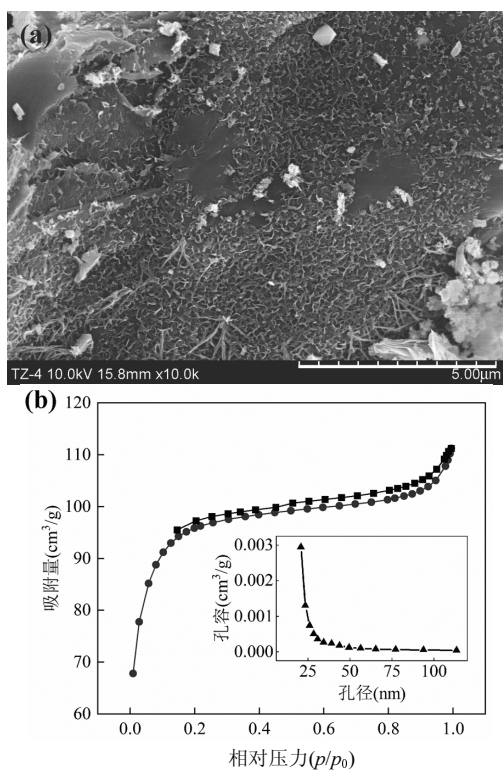


图 1 FeCu@NBC 表观形貌和理化性质表征
Fig.1 Morphology and physicochemical properties of FeCu@NBC
(a) SEM-EDS; (b) BET; (c) XRD

2.2 FeCu@NBC 对 PFOA 的去除效能

为对比分析,除 FeCu@NBC 外,本研究同步探究了 Fe@NBC、Cu@NBC 和 PBC 对 PFOA 的去除效能.由图 2a 可以看出,1g/L 的 Fe@NBC、Cu@NBC 和 PBC 在反应 6h 后对 100mg/L PFOA 的去除率分别为 28.5%、66.8%和 11.7%,显著低于 FeCu@NBC (92.1%),表明 Fe^0 和 Cu^0 双金属协同作用可促进 PFOA 的高效去除,这与 Hu 等^[30]研究结果一致.此外,Cu@NBC 对 PFOA 的去除效能显著高于 Fe@NBC 和 PBC,在 PBC 中掺杂 Cu 会改变 PBC 本身结构,改善其孔隙分布^[30],Cu 还可与有机物分子发生相互作用形成 O-Cu 键,促进其对有机物的吸附^[31].

基于 FeCu@NBC 对 PFOA 的优异去除效果,本研究进一步考察了不同 PFOA 初始浓度(50~300mg/L)和溶液 pH 值对 PFOA 去除效果的影响(图 2).由图 2b 可以看出,当 PFOA 初始浓度相对较低时(<100mg/L),投加量为 0.5g/L 的 FeCu@NBC 在 48h 内对其去除率均可达 95%以上,但当 PFOA 初始浓度增至 200mg/L 时,其去除率降至 81.7%.从 PFOA 的去除曲线分析可知,FeCu@NBC 对 PFOA 的去除速率在初始 2h 内较快,随后迅速变慢,10h 后逐渐趋于稳定,这可能是因为 FeCu@NBC 对 PFOA 的去除在初始阶段主要以吸附为主,而随着 FeCu@NBC 表面吸附位点逐渐减少,导致 PFOA 去除速率变慢.FeCu@NBC 对 PFOA 的有效吸附有利于其被进一步氧化/还原降解,因此可通过协同作用可实现对 PFOA 的高效去除.

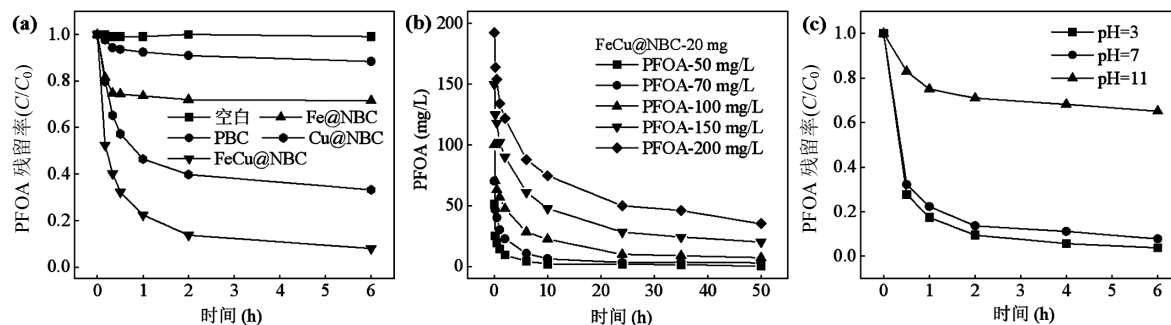
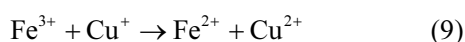
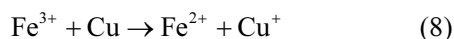


图2 PFOA 的降解去除效果及其影响因素

Fig.2 Performance of PFOA removal and the relevant affecting factors

(a) 不同材料对 PFOA 的去除对比; (b) PFOA 初始浓度对 FeCu@NBC 去除 PFOA 的影响; (c) 溶液 pH 值对 FeCu@NBC 去除 PFOA 的影响

从图 2c 可以看出,溶液 pH 值同样会显著影响 FeCu@NBC 对 PFOA 的去除效果,当溶液 pH 值为 3 和 7 时,FeCu@NBC 在反应 6h 后对 PFOA 的去除率较高,分别可达 96.2%和 92.1%,但当溶液 pH 值升至 11 时,PFOA 去除率显著降至 34.9%。分析可知,PFOA 分子结构上的 F 原子具有强电负性,使得 C—F 键上的共享电子对更靠近 F 原子,从而在 PFOA 烷基链上形成一层负离子保护层^[32],可通过静电作用阻碍电子的靠近,而带正电荷的离子可将电子或自由基有效地转移至 PFOA 分子上,促进 PFOA 降解。由于静电作用,当溶液 pH 值升高时,FeCu@NBC 与 PFOA 分子之间的接触会受到阻碍,从而影响其对 PFOA 的有效吸附和进一步降解。此外,有研究表明,溶液 pH 值会显著影响 Fe⁰ 表面的氧化还原反应,酸性环境会加速 Fe 的腐蚀溶解,而高 pH 值条件下 Fe⁰ 表面易形成铁氧化物层而使其钝化,削弱其反应活性。本研究结果发现,在中性条件(pH=7)下,FeCu@NBC 体系对 PFOA 的去除效果相比酸性条件虽略有变差,但仍可达 86%以上,这可能归因于 Cu⁰ 的协同增效作用,Cu 的掺入可与 Fe 形成若干个微电池,加速作为阳极的 Fe 腐蚀速率,并可促进 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环^[33],Fe³⁺ 能够从 Cu⁰ 或 Cu⁺ 获取电子被还原为 Fe²⁺,如反应式 (8)和(9)所示。此外,Cu⁰ 本身对溶液 pH 值变化不敏感,当溶液 pH>4 时,Fe⁰ 介导的自由基生成可能会被削弱,但 Cu⁰ 介导的自由基生成逐渐发挥出主导作用^[22-23,34]。



2.3 FeCu@NBC 对 PFOA 的去除机制分析

F⁻ 作为 PFOA 还原脱氟分解的指示性产物,常

被用于表征 PFOA 的降解行为^[16],因此本研究检测分析了反应后溶液中 F⁻ 浓度(图 3a)。可以看出,溶液中 F⁻ 浓度在初始 5h 内呈略微升高趋势,而后则趋于稳定,F⁻ 浓度总体较低,反应 72h 后仅为 0.18mg/L,约占 PFOA 分子结构理论总量的 0.3%,表明 PFOA 通过脱氟途径去除的占比很小,这与上述分析中 FeCu@NBC 对 PFOA 的去除效果存在显著差异。Zhang 等^[35] 研究报道,Fe⁰ 腐蚀过程中所产生的铁氧化物对 PFOA 及其降解产物具有一定的吸附作用。Lawal 等^[36] 针对钡掺杂纳米 Fe⁰ 去除 PFOA 的研究结果发现,PFOA 主要是通过吸附作用去除的,而降解机制的贡献很小。因此,本研究推测 FeCu@NBC 对 PFOA 的有效去除可能是通过吸附作用或其他降解途径等实现的。

基于此,本研究采用甲醇/水混合溶液对反应后的 FeCu@NBC 进行萃取,进一步探究其对 PFOA 的吸附去除贡献。如图 3b 所示,FeCu@NBC 在起始 10h 内对 PFOA 的吸附量呈快速递增趋势,最高可达 28.9mg/g,随后逐渐降低,这可能是由于 FeCu@NBC 在初始阶段对 PFOA 的吸附逐渐达到平衡,同时并伴有部分降解,所产生的降解产物占据了部分吸附位点,导致 PFOA 吸附量略有降低。为判别 FeCu@NBC 对 PFOA 的去除贡献,通过质量平衡计算分析不同机制对 PFOA 去除的占比情况。如图 3c 所示,在反应 8h 后,溶液中 PFOA 残余量约占其总量的 9.6%,通过萃取所测得的 PFOA 含量约占其总量的 29.5%,因此剩余约 60.9%的 PFOA 可能是通过其他途径去除的。需要说明的是,虽然通过甲醇/水混合溶液对 PFOA 萃取可能会存在部分偏差,但此部分占比很小。由此推测,FeCu@NBC 对 PFOA

的去除大部分可能是通过非脱氟途径的降解机制所实现的。

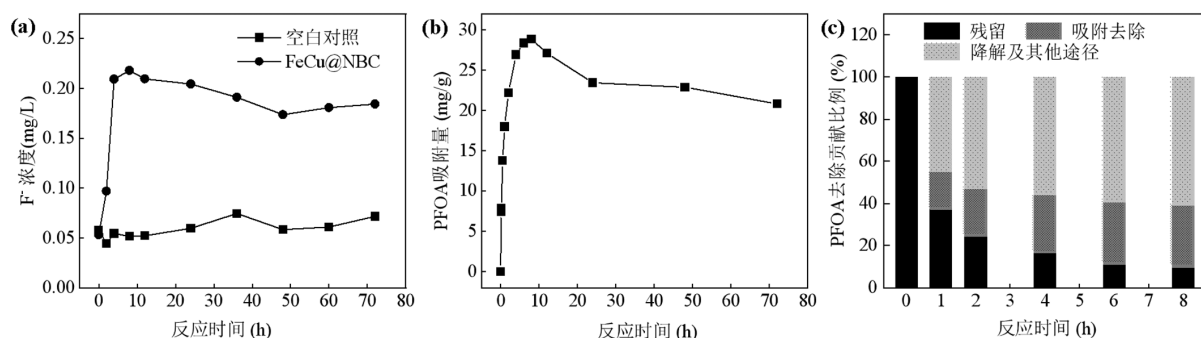


图3 FeCu@NBC 对 PFOA 的去除机制分析

Fig.3 Mechanism analysis of PFOA removal by FeCu@NBC

(a) 溶液中 F^- 浓度变化情况;(b) PFOA 吸附去除量;(c) PFOA 去除过程贡献分析

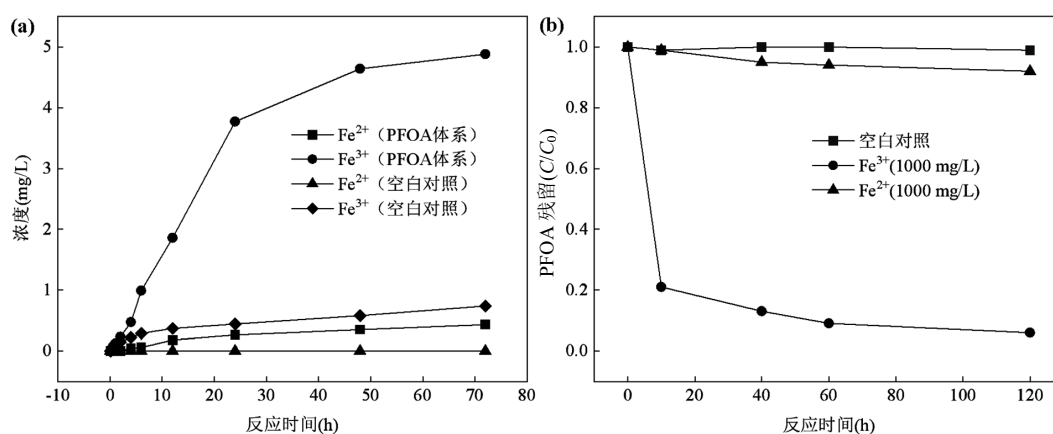


图4 反应过程中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 对 PFOA 的去除影响

Fig.4 Effect of Fe^{3+} and Fe^{2+} on PFOA removal

(a) 反应过程中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶出浓度变化;(b) Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 对 PFOA 的去除

有研究报道,溶液中 Fe^{3+} 的存在会对 PFOA 的去除产生影响^[32].在 FeCu@NBC 体系中, Fe^0 自身发生腐蚀会溶出 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,进而可能会与 PFOA 反应结合,影响 PFOA 的去除过程.由图 4a 分析可知, FeCu@NBC 在水溶液中混合 72h 后可检出微量 Fe^{3+} (0.74mg/L),但未检出 Fe^{2+} 的存在.相比之下, PFOA 的加入显著加速了 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶出,浓度分别为 4.45 和 0.43mg/L,表明溶液中 PFOA 的存在会促进 Fe^0 溶解并释放 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} .为了进一步验证 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 对 PFOA 去除的作用影响,分别在浓度为 100mg/L 的 PFOA 溶液中加入 1000mg/L 的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,检测分析 PFOA 的浓度变化情况.如图 4b 所示, Fe^{2+} 的存在对 PFOA 的去除影响较小, PFOA 去除率在反应 2h 后约为 8.1%,然而相同浓度的 Fe^{3+} 可显著降低溶液中 PFOA 浓度,去除率

高达 94.3%,进一步证明 Fe^{3+} 可与 PFOA 发生结合,从而大幅度降低可溶态 PFOA 的含量水平. Kim 等^[37]研究发现, Fe^{3+} 在 pH 值为 5~9 的水溶液中易转化为不溶性的铁氧化物并形成絮凝体,可与 PFOA 发生吸附络合作用,进而从溶液中转移去除 PFOA.因此,本研究中 PFOA 的部分去除可能是由溶出的 Fe^{3+} 与其发生络合作用所贡献的,这与 Liu 等^[38]的研究结果相似.

2.4 FeCu@NBC 对 PFOA 降解机制和途径解析

由上分析可知, FeCu@NBC 体系对 PFOA 的去除机制包括表面吸附及 Fe^{3+} 络合作用,此外还可能包括非还原脱氟途径的降解作用.有研究表明,铁铜双金属体系可通过类芬顿反应生成自由基促进有机污染物的降解,同时也可通过 Fe^0 腐蚀所产生的电子还原去除有机污染物, Cu^0 的引入可促进电子转移,

强化反应体系的还原降解性能^[23,39].本研究通过自由基淬灭实验和 ESR 测试,探究并验证 FeCu@NBC 体系中可能产生并发挥作用的自由基类型,结果见图 5.可以看出,TBA、FA 和 *p*-BQ 的加入对 PFOA 去除未产生明显的抑制作用.通过 ESR 检测信号发现,在溶液中可检出 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ (图 5b)的存在,进一

步证明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 对 PFOA 的去除影响作用很小.除 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 外,ESR 测试还检测到还原性 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 信号(图 5b),因此采用 MV(1.5mmol/L)对其进行淬灭,发现其虽然对 PFOA 去除会产生一定的抑制作用,但影响很小(<10%),表明 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 并非是导致 PFOA 降解的关键自由基.

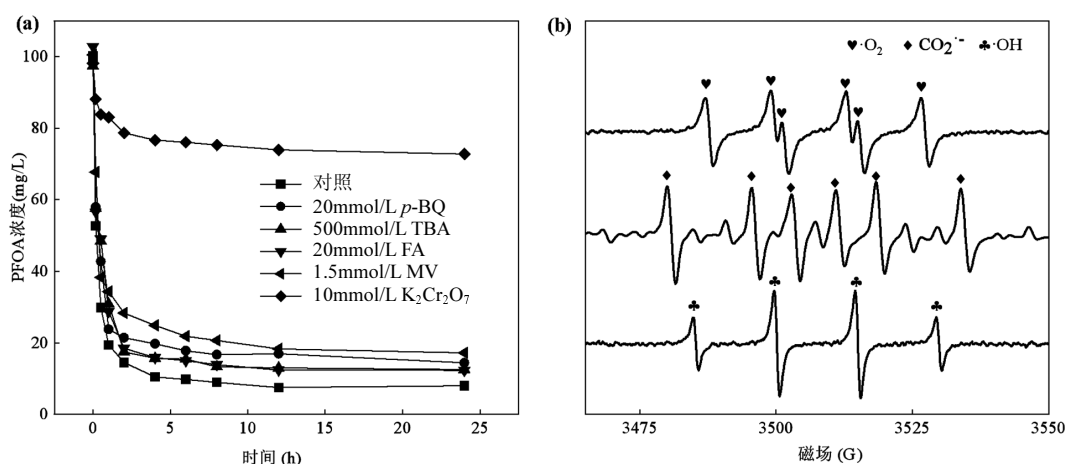


图5 自由基对 PFOA 去除的影响

Fig.5 Effect of free radical on PFOA removal

(a)不同淬灭剂对 PFOA 去除的抑制影响;(b) $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的 ESR 自由基检测信号

相比之下,采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为淬灭剂时, FeCu@NBC 体系对 PFOA 的去除效能显著下降,其去除率在反应 24h 后仅为 27.3%,表明体系中 e^- 的产生是影响 PFOA 降解去除的主要因素.由此可见, e^- 和 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 是本研究反应体系中 PFOA 通过降解途径去除的主要原因,其中 e^- 是关键因子. FeCu

双金属体系可促进 Fe^0 溶解释放 e^- (式(10)(11)),而氮掺杂生物炭良好的导电性能可强化电子传递转移.此外, Cu^0 一定程度上也可促进 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的产生(式(16))^[40],而 PFOA 的降解产物甲酸^[41]还可与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (式(12)~(15))^[42],促进 PFOA 的协同降解去除.

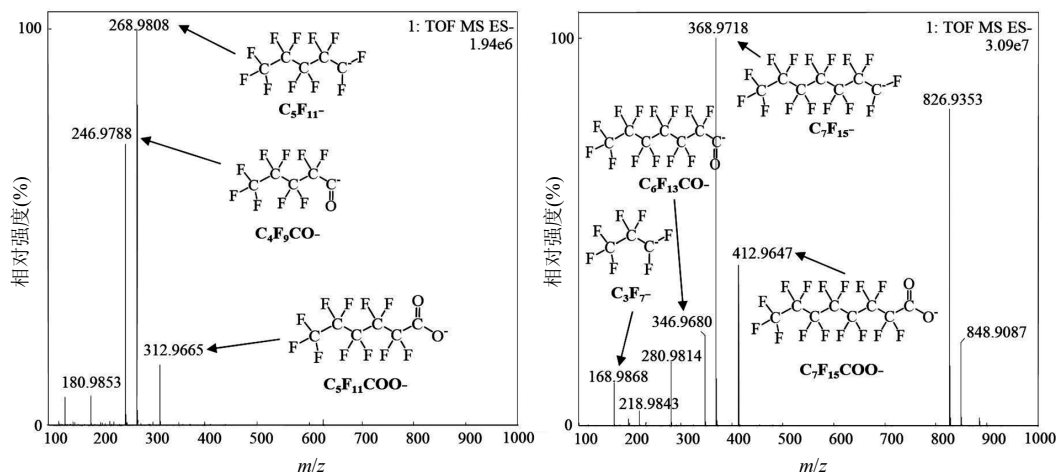
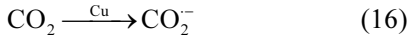
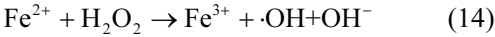
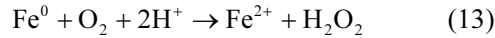
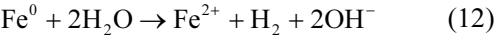
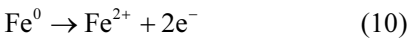


图6 PFOA 降解产物的 TOF-MS 图谱分析

Fig.6 TOF-MS profile analysis of PFOA degradation products



由上述结果分析可知,本研究体系中还原性 e^- 和 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 是引起 PFOA 发生降解的关键因子,但在溶液中并未检出大量 F^- (图 3a),表明 PFOA 的还原分解可能是通过非脱氟反应的其他途径实现的.基于此,结合 UPLC-TOF-MS 检测结果,进一步分析 PFOA 的潜在降解途径.从图 6 分析可知,在反应体系中可检出多种短链 PFCAs, m/z 分别为 413,367,313,269,219 和 169,其对应的可能结构式如图中所示.由此可见,FeCu@NBC 对 PFOA 的降解主要是通过 C—C 链断裂实现的,因此本研究进一步结合量子化学计算验证 PFOA 降解的潜在机理.

已有研究报道,Fukui 函数的双描述符能够有效地预测化合物分子的反应位点,其中,双描述符为负值部分易受亲电攻击,而正值部分易受亲核攻击^[43].采用双描述符方法对 PFOA 的反应位点进行分子计算,可得 PFOA 双描述符的等值面结果,如图 7 所示.可以看出,PFOA 分子结构中的羧酸基团具有较强的亲电特性,易受电子攻击.结合表 1 中简缩双描述符计算数值可知,C8 亲电特性最强($f^{(2)}(r)$ =0.0730),表明此位置最易受电子攻击,造成 PFOA 分

子断链分解.

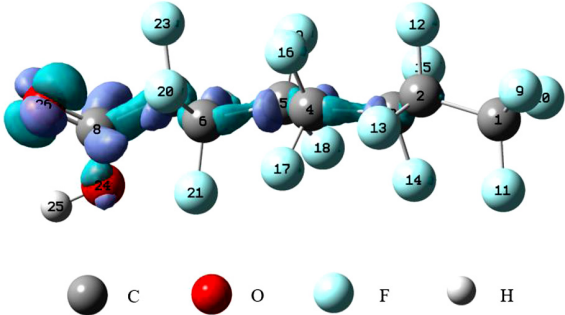


图 7 PFOA 分子的双描述符分布
Fig.7 Dual reactivity descriptor of PFOA molecules
蓝色为亲核部分,紫色为亲电部分

表 1 PFOA 的简缩福井函数和简缩双描述符
Table 1 Condensed Fukui function and condensed dual reactivity descriptors for PFOA

Atom	$f(r)$	$f'(r)$	$f^{(2)}(r)$	Atom	$f(r)$	$f'(r)$	$f^{(2)}(r)$
C1	0.0138	0.0141	0.0003	F14	0.0359	0.0224	-0.0136
C2	0.0183	0.0212	0.0029	F15	0.0340	0.0248	-0.0092
C3	0.0206	0.0275	0.0070	F16	0.0366	0.0251	-0.0114
C4	0.0210	0.0305	0.0095	F17	0.0347	0.0254	-0.0092
C5	0.0207	0.0327	0.0121	F18	0.0364	0.0279	-0.0085
C6	0.0200	0.0349	0.0149	F19	0.0349	0.0279	-0.0071
C7	0.0311	0.0458	0.0148	F20	0.0350	0.0298	-0.0052
C8	0.0590	0.1321	0.0730	F21	0.0313	0.0299	-0.0014
F9	0.0279	0.0234	-0.0045	F22	0.0541	0.0446	-0.0095
F10	0.0199	0.0139	-0.0060	F23	0.0441	0.0436	-0.0005
F11	0.0218	0.0138	-0.0081	O24	0.0697	0.0784	0.0088
F12	0.0339	0.0185	-0.0154	H25	0.0357	0.0462	0.0105
F13	0.0305	0.0213	-0.0092	O26	0.1792	0.1443	-0.0349

注:表中原子编号对应于图7所示.

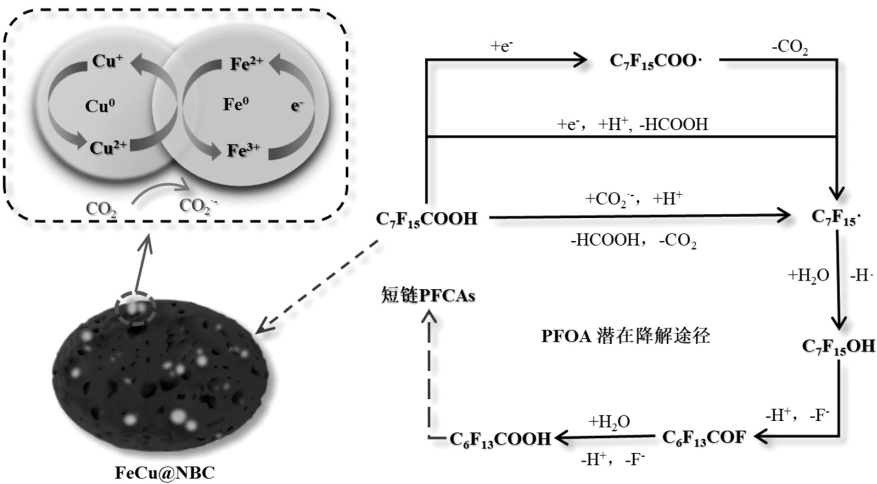
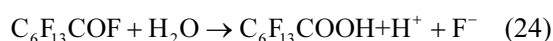
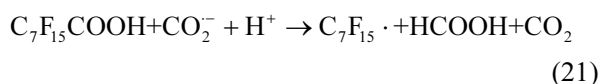
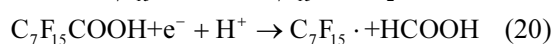
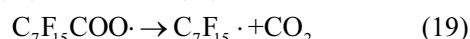


图 8 FeCu@NBC 对 PFOA 的潜在降解途径分析
Fig.8 Analysis of potential pathways for PFOA decomposition by FeCu@NBC

根据 UPLC-TOF-MS 检测结果,结合 DFT 计算分析,可推测出 FeCu@NBC 对 PFOA 的潜在催化降解途径,如图 8 所示.分析如下:①PFOA 分子结构顶端羧酸基团通过静电作用吸附于 FeCu@NBC 表面,在 e^- 还原作用下通过反应(17)~(19)或反应(20)^[41,44] 发生脱羧反应,生成不稳定的 C_7F_{15} ,同时也可在 $CO_2^{\cdot-}$ 作用下进行脱羧,如反应(21)所示^[43];② C_7F_{15} 通过与 H_2O 反应进一步分解生成 $C_7F_{15}OH$ (式(22)),但 $C_7F_{15}OH$ 十分不稳定,造成 C—F 键断裂并释放出 F^- (式(23));③式(19)中的中间产物 $C_6F_{13}COF$ 进一步发生水解反应(式(24)),生成 CF_2 单元缩减一个的 $C_6F_{13}COOH$;④短链产物 $C_6F_{13}COOH$ 通过相同的脱羧和脱氟反应循环,逐步生成更短链的 PFCAs.针对每一个短链 PFCAs 在获得一个 e^- 后生成对应自由基阴离子时,其 α 位的 C—F 键会自发地拉伸,有利于键裂解的发生^[38].



3 结论

3.1 采用一步热解法合成制备 FeCu@NBC 双金属复合材料,Fe 和 Cu 均主要以零价单质形态负载在氮掺杂生物炭上,通过 PFOA 降解结果可知,当 FeCu@NBC 投加量为 1g/L, PFOA 初始浓度为 100mg/L 时,在中性条件下反应 6h 对 PFOA 去除率可达 92.1%.

3.2 FeCu@NBC 对 PFOA 的去除机制主要包括表面吸附、 Fe^{3+} 络合作用,以及非还原脱氟途径的降解过程,通过自由基检测和淬灭研究发现, e^- 是 PFOA 还原降解的主导因素.

3.3 结合 UPLC-TOF-MS 检测和 DFT 计算分析, FeCu@NBC 对 PFOA 的潜在降解途径主要是通过 e^- 作用先脱羧,生成不稳定的 C_7F_{15} ,然后进一步水解逐步生成短链 PFCAs,实现 PFOA 的有效分解.

参考文献:

- [1] Heydebreck F, Tang J, Xie Z, et al. Emissions of per- and polyfluoroalkyl substances in a textile manufacturing plant in China and their relevance for workers' exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(19):10386-10396.
- [2] Silver G, Krastev Y, Forbes M K, et al. Study protocol for a randomised controlled trial examining the effect of blood and plasma donation on serum perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substance (PFAS) levels in firefighters [J]. *BMJ Open*, 2021,11(5):e044833.
- [3] Zareitalabad P, Siemens J, Hamer M, et al. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – a review on concentrations and distribution coefficients [J]. *Chemosphere*, 2013,91(6):725-732.
- [4] Podder A, Sadmani A H M A, Reinhart D, et al. Per and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: a transboundary review of their occurrences and toxicity effects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,419:126361.
- [5] Chen F J, He A, Wang Y R, et al. Efficient photodegradation of PFOA using spherical BiOBr modified TiO_2 via hole-remained oxidation mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022,299:134176.
- [6] Olsen G W, Mair D C, Lange C C, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in American Red Cross adult blood donors, 2000-2015 [J]. *Environmental Research*, 2017,157:87-95.
- [7] Fiedler H, Sadia M, Krauss T, et al. Perfluoroalkaneacids in human milk under the global monitoring plan of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2008-2019) [J]. *Frontier of Environmental Science & Engineering*, 2022,16(10):1-14.
- [8] 李 潇,全 彤,李 健,等.母乳中全氟化合物的污染水平与婴儿暴露评估 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(11):3475-3480.
Li X, Tong T, Li J, et al. Perfluorinated compounds in human milk from Beijing: levels and exposure assessment of nursing infant [J]. *China Environment Science*, 2015,35(11):3475-3480.
- [9] Liang L Y, Pan Y L, Bin L H, et al. Immunotoxicity mechanisms of perfluorinated compounds PFOA and PFOS [J]. *Chemosphere*, 2022, 291(Part 2):132892.
- [10] UNEP. SC-9/12: Listing of Perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds, COP-9; Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants [R]. United Nations Environment Programme, 2009.
- [11] 张春晖,刘 育,唐佳伟,等.典型工业废水中全氟化合物处理技术研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(3):1109-1118.
Zhang C H, Liu Y, Tang J W, et al. Progress of research on treatment technology of perfluorinated compounds in typical industrial wastewater [J]. *China Environment Science*, 2021,41(3):1109-1118.
- [12] 陈晓强,潘伟斌,孙捷颖.过硫酸盐对全氟辛酸的脱氟效果及其动力学模型 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(7):2995-3002.
Chen X Q, Pan W B, Sun J Y. Efficiency and kinetic model of defluorination of perfluorooctanoic acid by persulfate oxidation [J]. *China Environment Science*, 2020,40(7):2995-3002.

- [13] Trojanowicz M, Bojanowska-Czajka A, Bartosiewicz I, et al. Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – a review of recent advances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336:170–199.
- [14] Leung S C E, Shukla P, Chen D, et al. Emerging technologies for PFOS/PFOA degradation and removal: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,827:153669.
- [15] Wang Y, Zhao M Z, Hou C, et al. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by solar photo-electro-Fenton like system fabricated by MOFs/carbon nanofibers composite membrane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,414:128940.
- [16] Mitchell S M, Ahmad M, Teel A L, et al. Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H_2O_2 propagation reactions [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014,1(1):117–121.
- [17] 许 罗,林秋凤,李 聪,等.典型全氟化合物污染现状及其处理技术研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2022,38(10):56–62.
- Xu L, Lin Q F, Li C, et al. Current situation of typical perfluorinated compounds pollution and its treatment technology progress [J]. *China Water & Wastewater*, 2022,38(10):56–62.
- [18] Qian Y, Guo X, Zhang Y, et al. Perfluorooctanoic acid degradation using UV-persulfate process: modeling of the degradation and chlorate formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2):772–781.
- [19] Yang L, He L, Xue J, et al. Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,393:122405.
- [20] 魏 欣,薛顺利,杨 帆,等.零价铁对污泥高温厌氧消化过程中四环素抗性基因及第一类整合子的消减影响 [J]. *环境科学*, 2017, 38(2):697–702.
- Wei X, Xue S L, Yang F, et al. Effect of zero valent iron on the decline of tetracycline resistance genes and class I integrons during thermophilic during thermophilic anaerobic digestion of sludge [J]. *Environmental Science*, 2017,38(2):697–702.
- [21] 韩 莹,王济禾,李 军,等.氧化铜催化零价铁还原水中亚硝基二甲胺 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(6):2100–2105.
- Han Y, Wang J H, Li J, et al. Copper oxide-catalyzed reduction of N-nitrosodimethylamine with zero-valent iron in water [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(6):2100–2105.
- [22] Xia Q X, Zhang D J, Yao Z P, et al. Revealing the enhancing mechanisms of Fe–Cu bimetallic catalysts for the Fenton-like degradation of phenol [J]. *Chemosphere*, 2022,289:133195.
- [23] Yamaguchi R, Kurosu S, Suzuki M, et al. Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment: heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,334:1537–1549.
- [24] LYU H, Tang J, Cui M, et al. Biochar/iron (BC/Fe) composites for soil and groundwater remediation: synthesis, applications, and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2020,246:125609.
- [25] Li P, Lin K, Fang Z, et al. Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017,151:21–33.
- [26] Han J, Meng X, Lu L, et al. Single-atom Fe–Nx–C as an efficient electrocatalyst for Zinc–Air batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019,29(41):1808872.
- [27] Gao P, Sun X, Xiao E, et al. Characterization of iron-metabolizing communities in soils contaminated by acid mine drainage from an abandoned coal mine in Southwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019,26(10):9585–9598.
- [28] Morell C, Grand A, Toro-Labbé A. New dual descriptor for chemical reactivity [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005,109(1):205–12.
- [29] Luo J, Bo S, Qin Y, et al. Transforming goat manure into surfaceloaded cobalt/biochar as PMS activator for highly efficient ciprofloxacin degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395:125063.
- [30] Hu F, Zhan P, Long L, et al. Activation of peroxymonosulfate by ZIFs derived Fe/Cu encapsulated N-doped carbon for bisphenol A degradation: The role of N doping [J]. *Chemosphere*, 2022,293:133455.
- [31] Tang X, Zhang H, Sun C, et al. Adsorption mechanisms over ZrO_2 -modified Cu(III) surface for X (CH_3OH , H_2O and CO): A DFT+U Study [J]. *Surface Science*, 2022,716:121976.
- [32] Hoomissen D J V, Vyas S. Early events in the reductive dehalogenation of linear perfluoroalkyl substances [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019,6(6):365–371.
- [33] Qin X, Wang Z Y, Guo C, et al. Fulvic acid degradation in Fenton-like system with bimetallic magnetic carbon aerogel Cu–Fe@CS as catalyst: Response surface optimization, kinetic and mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,306:114500.
- [34] Jin H, Tian X, Nie Y, et al. Oxygen vacancy promoted heterogeneous fenton-like degradation of ofloxacin at pH 3.2–9.0 by Cu substituted magnetic $Fe_3O_4@FeOOH$ nanocomposite [J]. *Environment Science & Technology*, 2017,51(21):12699–12706.
- [35] Zhang Y, Zhi Y, Liu J, et al. Sorption of perfluoroalkyl acids to fresh and aged nanoscale zerovalent iron particles [J]. *Environment Science & Technology*, 2018,52(11):6300–6308.
- [36] Lawal W A, Choi H. Feasibility study on the removal of perfluorooctanoic acid by using palladium-doped nanoscale zerovalent iron [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2018,144 (11):04018115.
- [37] Kim M K, Kim T, Kim T K, et al. Degradation mechanism of perfluorooctanoic acid (PFOA) during electrocoagulation using Fe electrode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,247:116911.
- [38] Liu G H, Feng M Y, Tayyab M, et al. Direct and efficient reduction of

- perfluorooctanoic acid using bimetallic catalyst supported on carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,412:125224.
- [39] Yang M, Zhang X, Yang Y, et al. Effective destruction of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron laden biochar obtained from carbothermal reduction: Experimental and simulation study [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,805:150326.
- [40] Lan J, Liao T, Zhang T, et al. Reaction mechanism of Cu(I)-mediated reductive CO₂ coupling for the selective formation of oxalate: cooperative CO₂ reduction to give mixed-valence Cu₂(CO₂^{•-}) and nucleophilic-like attack [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017,56(12):6809-6819.
- [41] Alalm M G, Boffito D C. Mechanisms and pathways of PFAS degradation by advanced oxidation and reduction processes: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,450(Part 4):138352.
- [42] Trojanowicz M, Bartosiewicz I, Bojanowska-Czajka A, et al. Application of ionizing radiation in decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,379:122303.
- [43] Martínez-Araya J, Salgado-Morán G, Glossman-Mitnik D. Computational nanochemistry report on the oxicams conceptual DFT indices and chemical reactivity [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013,117(21):6339-6351.
- [44] Li F, Wei Z S, He K, et al. A concentrate-and-destroy technique for degradation of perfluorooctanoic acid in water using a new adsorptive photocatalyst [J]. *Water Research*, 2020,185:116219.

作者简介: 孔一繁(1999-),女,山西运城人,东华大学硕士研究生,主要从事新污染物控制研究.18935095185@163.com.