

Mn₃O₄/g-C₃N₄催化臭氧降解聚乳酸微塑料研究

李浩宇, 葛建华*, 杨心茹, 程晶晶, 李渊博, 回志扬, 王 静

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2026年7月20日; 录用日期: 2026年8月20日; 发布日期: 2026年8月27日

摘 要

为探究可生物降解聚乳酸微塑料(PLA-MPs)的高效去除方法, 本研究通过构建石墨相氮化碳复合四氧化三锰(Mn₃O₄/g-C₃N₄)催化臭氧(O₃)体系, 对比分析了其与单独O₃对PLA-MPs的降解效能及表面性质影响。样品经不同氧化时间(1、3、5、8 h)处理后, 利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、Zeta电位、接触角、溶解性有机碳及三维荧光光谱等手段进行系统表征。结果表明, Mn₃O₄-C₃N₄显著提升O₃降解效率, 氧化8 h后PLA-MPs失重率达18.685% (单独O₃为13.075%); 催化氧化导致PLA-MPs表面形貌严重破损、羧基指数升高至15.253、亲水性增强(接触角从72.1°降至45.8°)且表面电荷负向移动(Zeta电位由-25.523 mV降至-38.833 mV)。浸出液分析显示, 该体系不仅生成更多可溶性有机物(DOC浓度最高达24.847 mg/L), 同时促进了浸出有机物的进一步氧化转化。研究证明Mn₃O₄/g-C₃N₄催化O₃体系通过催化产生羟基自由基, 有效断裂PLA分子链并改变其表面性质, 为评估可生物降解微塑料在高级氧化工艺中的环境行为提供了实验依据。

关键词

聚乳酸微塑料, 催化臭氧氧化, 四氧化三锰, 石墨相氮化碳, 降解

Study on the Degradation of Polylactic Acid Microplastics by Mn₃O₄-C₃N₄ Catalytic Ozonation

Haoyu Li, Jianhua Ge*, Xinru Yang, Jingjing Cheng, Yuanbo Li, Zhiyang Hui, Jing Wang

School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: July 20, 2026; accepted: August 20, 2026; published: August 27, 2026

Abstract

To investigate effective removal methods for biodegradable polylactic acid microplastics (PLA-

*通讯作者。

文章引用: 李浩宇, 葛建华, 杨心茹, 程晶晶, 李渊博, 回志扬, 王静. Mn₃O₄/g-C₃N₄ 催化臭氧降解聚乳酸微塑料研究[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(8): 1431-1443. DOI: 10.12677/aep.2026.168144

MPs), this study constructed a graphitic carbon nitride composited manganese tetraoxide ($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) catalytic ozonation system and compared its degradation performance and surface property changes with ozone (O_3) alone. The samples were systematically characterized after being treated with different oxidation times (1, 3, 5, and 8 hours) using scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, zeta potential measurement, contact angle analysis, dissolved organic carbon determination, and three-dimensional fluorescence spectroscopy. The results showed that $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ significantly enhanced the degradation efficiency of O_3 , with a weight loss of PLA-MPs reaching 18.685% after 8 h (compared to 13.075% for O_3 alone). Catalytic oxidation caused severe surface damage, increased the carbonyl index to 15.253, improved hydrophilicity (contact angle decreased from 72.1° to 45.8°), and shifted the surface charge negatively (Zeta potential changed from -25.523 mV to -38.833 mV). Leachate analysis reveals that this system not only produces a greater quantity of soluble organic matter (with a maximum DOC concentration of 24.847 mg/L), but also promotes the further oxidative transformation of the leached organics. The study demonstrates that the $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{O}_3$ system effectively cleaves PLA molecular chains and alters its surface properties through hydroxyl radicals produced by catalytic ozonation, providing experimental evidence for evaluating the environmental behavior of biodegradable microplastics in advanced oxidation processes.

Keywords

Polylactic Acid Microplastics, Catalytic Ozonation, Manganese Tetraoxide, Graphitic Carbon Nitride, Degradation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

可生物降解微塑料(Biodegradable microplastics, BMPs), 如聚乳酸(Polylactic acid, PLA), 虽被视为传统塑料的环保替代品[1], 但在自然水体和沉积物中降解缓慢, 完全矿化通常需数月至数年。研究证实, 商用 PLA 塑料在淡水沉积物中掩埋 180 d 后质量损失仅约 7.3% [2], 表明其可长期以微塑料形式赋存, 并作为载体吸附重金属与持久性有机污染物, 引发复合污染风险[3]-[5]。因此, 发展高效、可控的 PLAMPs 去除技术具有重要意义。

目前 PLA-MPs 的主要去除途径包括: (1) 生物降解, 受温度、湿度及微生物群落结构显著制约, 矿化进程缓慢[6]; (2) 物理截留(筛滤/沉淀), 仅实现污染物相转移, 无法实质性削减污染负荷[7]; (3) 单独臭氧(O_3)氧化, 虽可诱发酯键断裂并引入含氧官能团, 但存在氧化选择性高、矿化率偏低等局限[8]。因此, 通过负载型催化剂强化 O_3 分解以产生高活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 是提升处理效能的有效策略[9]。在众多催化剂中, 锰氧化物(MnOx)因其具有丰富的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 多价态特性, 可促进 O_3 分解[10]。近年来, 将 Mn_3O_4 与石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)复合, 不仅能抑制 Mn_3O_4 团聚, 还可优化其电子结构, 协同提升 O_3 利用率与自由基产率[11][12]。已有研究表明 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系在降解水中有机污染物方面具有良好性能[12], 但目前关于该催化体系对聚乳酸微塑料(PLA-MPs)的氧化降解效能、催化作用机制, 特别是氧化过程中 PLA-MPs 关键理化性质的演变及其对潜在环境行为的影响, 尚缺乏深入研究。

鉴于此, 本研究以 PLA-MPs 为对象, 探究 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系的氧化降解效能。通过多维度表征手段, 揭示了氧化过程中 PLA-MPs 表面形貌、官能团、表面电荷、亲疏水性等关键理化性质的演变规律, 旨在阐明其氧化机理, 为评估 BMPs 在 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 氧化过程中的环境行为提供依据格式。

2. 材料与方法

2.1. 材料与仪器

聚乳酸微塑料(Polylactic Acid Microplastics)购自广东东莞恒源塑化商行。三聚氰胺($C_3H_6N_6$, AR, 98%)、四水硫酸锰($MnO_4S \cdot 4H_2O$, AR, 98%)、氢氧化钠(NaOH, AR, 98%)、盐酸(HCl, AR, 98%)、无水乙醇(C_2H_5OH , AR, 98%)等试剂均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 实验用水为超纯水。

采用日立制作所株式会社 FlexSEM 1000 型扫描电子显微镜对表面形貌进行观测, 采用赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific)进行表面元素组成与化学价态表征, 采用赛默飞世尔科技公司的 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific)进行官能团结构分析, 采用奥地利 SurPASS 3 型固体 Zeta 电位分析仪进行表面电荷的分析, 采用承德鼎盛试验机检测设备有限公司 JY-82C 型接触角测量仪分析界面亲疏水性。采用日立 F-7100 荧光分光光度计对浸出液的荧光光谱特征进行定量分析。

2.2. Mn_3O_4 -CN 催化剂的制备

采用共沉淀-煅烧法合成 $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 复合催化剂。首先, 将三聚氰胺在 $550^\circ C$ 空气气氛下煅烧 4 h, 制得 $g-C_3N_4$ 。将 0.3 g $g-C_3N_4$ 分散于乙醇-水混合液, 加入 0.5 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 。在持续搅拌下, 缓慢滴加 0.2 mol/L NaOH 溶液至 $Ph > 10$, $30^\circ C$ 下反应 3 h。所得沉淀经洗涤、干燥后, 于 $500^\circ C$ 煅烧 2 h, 研磨后即得 $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化剂[13]。

2.3. 催化臭氧氧化实验

氧化实验在室温下进行。通过臭氧发生器向超纯水中通入 O_3 制备饱和储备液(浓度约 40 mg/L)。实验装置示意图如图 1 所示, 于 1 L 反应器中加入 2.0 g PLA-MPs [14]、0.02 g $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化剂[15]及 500 mL 水, 超声分散形成悬浮液。在磁力搅拌下, 向体系中持续通入上述 O_3 气体, 分别控制氧化时间为 1、3、5、8 h。反应结束后, 立即采用 $0.45 \mu m$ 水系滤膜抽滤, 再超声离心 30 min 实现固液分离。固相样品用超纯水反复冲洗 3 次以去除表面残留催化剂, 随后置于 $45^\circ C$ 烘箱中干燥至恒重, 依次标记为 M1、M3、M5、M8; 液相滤液则收集后用于 DOC 测定, 采用总有机碳分析仪(TOC-L CPH, Shimadzu)进行分析, 每个样品平行测定 3 次, 取平均值作为最终结果。不添加催化剂的作为对照, 记为 M0。

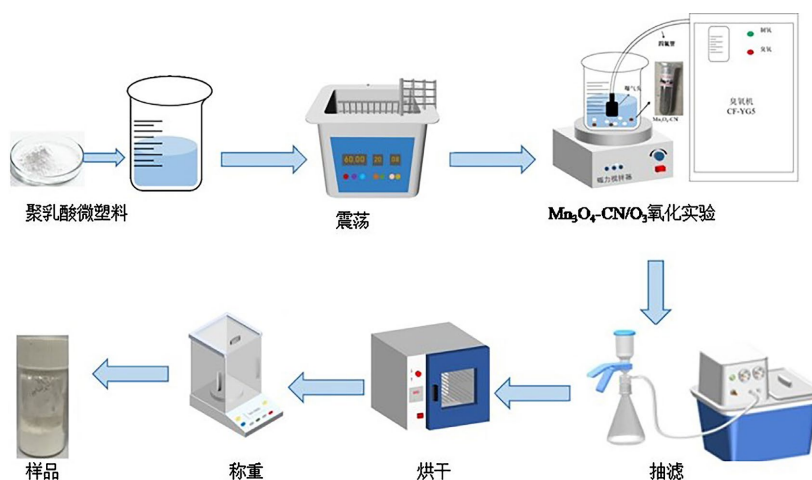


Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup
图 1. 实验示意图

2.4. 接触角测试实验

PLA-MPs 样品表面的润湿性采用 JY-82C 型接触角测量仪(承德鼎盛试验机检测设备有限公司, 中国)进行表征。该仪器采用光学法测定固体表面与液滴之间的接触角, 适用于微塑料薄片及固体颗粒压片样品的润湿性测试。氧化处理后的 PLA-MPs 样品经干燥处理后, 均匀压制成表面相对平整的固体样品片, 并固定于仪器样品台上。以蒸馏水为测试液体, 通过微量进样器在样品表面滴加液滴。待液滴达到稳定状态后, 采集液滴侧面图像, 并通过计算机图像分析自动拟合液滴轮廓, 计算样品表面的静态接触角。

3. 结果与分析

3.1. 失重分析

PLA-MPs 在 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}/\text{O}_3$ 体系中的失重情况如图 2 所示。随着氧化时间从 1 h 延长至 8 h, PLA-MPs 的累积失重量持续增加。计算所得失重率从 1 h 时的 5.2% 显著上升至 8 h 时的 18.685%, 表明该催化氧化体系对 PLA-MPs 具有持续且高效的降解能力。与单一 O_3 氧化组(8 h 失重率仅为 13.075%)相比, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的引入使降解效率提升了约 1.4 倍。这归因于 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂中 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的多价态特性, 其可作为高效活性位点催化 O_3 分解, 可能产生大量羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等强氧化性物种[12]。这些非选择性的 $\cdot\text{OH}$ 能无规攻击 PLA 分子链中的酯键($-\text{COO}-$)及脂肪链段, 引发主链断裂、分子量降低, 最终导致 PLA-MPs 以可溶性小分子产物和 CO_2 等形式损失质量[16]。

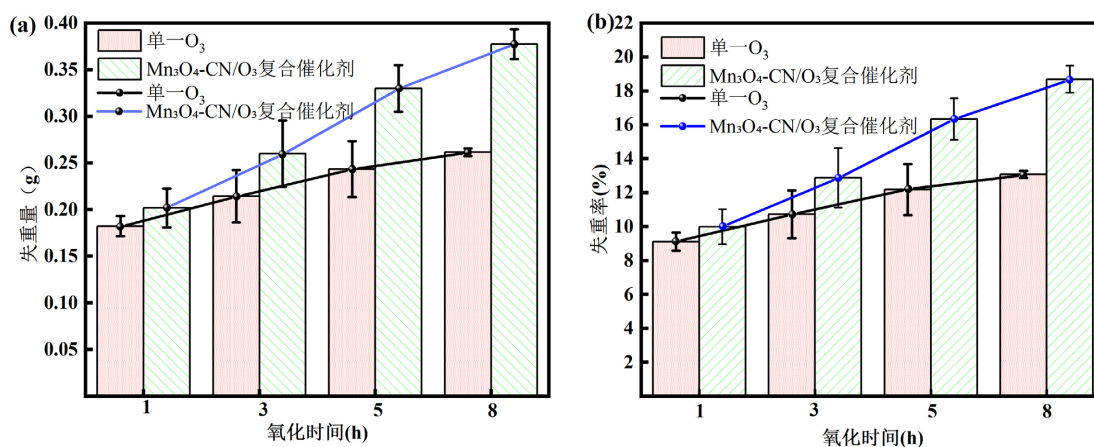


Figure 2. Weight loss of PLA-MPs under different oxidation systems and durations ((a) weight loss, (b) weight loss rate), data are presented as the mean $\pm$ standard deviation (SD) of three parallel measurements ($n = 3$)

图 2. PLA-MPs 不同氧化体系及时间下的失重情况((a)失重量, (b)失重率), 数据以平均值 $\pm$ 标准差表示 (mean $\pm$ SD, $n = 3$)

3.2. 氧化作用后 PLA-MPs 的表征

3.2.1. SEM 分析

利用 SEM 观察不同氧化时间的 PLA-MPs 样品, 可以从微观尺度揭示 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 氧化对 PLA-MPs 表面形貌的侵蚀过程, 结果如图 3 所示。图 3(a)~(b)未氧化原始 PLA-MPs 表面光滑平整, 边缘清晰, 无明显破损或侵蚀痕迹, 呈现出典型的热塑性塑料加工形貌。相比之, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系对 PLA-MPs 的表面侵蚀作用明显强于单一 O_3 体系。氧化作用 1 h (图 3(g)), PLA-MPs 表面已出现明显的侵蚀斑点和微细裂纹, 表明 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化产生的活性氧物种已开始有效攻击 PLA-MPs 表面, 氧化反应从局部活性位点启动。氧化作用 3 h (图 3(h)), 表面侵蚀程度加剧, 初始的斑点扩大为明显的侵蚀

坑,微裂纹扩展并相互连接,形成沟壑状结构,同时表面整体变得粗糙,出现层状剥落的迹象。氧化作用 5 h(图 3(i))时,PLA-MPs 表面形貌发生质变,出现大面积的结构坍塌和明显的碎片化特征,原始光滑的颗粒形态已难以辨识,表明氧化作用已从表面侵蚀发展为体相结构的破坏。氧化作用 8 h(图 3(j)),PLA-MPs 的微观结构近乎完全瓦解,形成大量不规则碎片和疏松多孔的团聚体[17]。这种蜂窝状的多孔结构极大地增加了 PLA-MPs 的比表面积,破坏了其结构完整性,不仅有利于氧化剂的深层渗透,也为潜在的后续生物降解过程创造了有利的形态学条件。

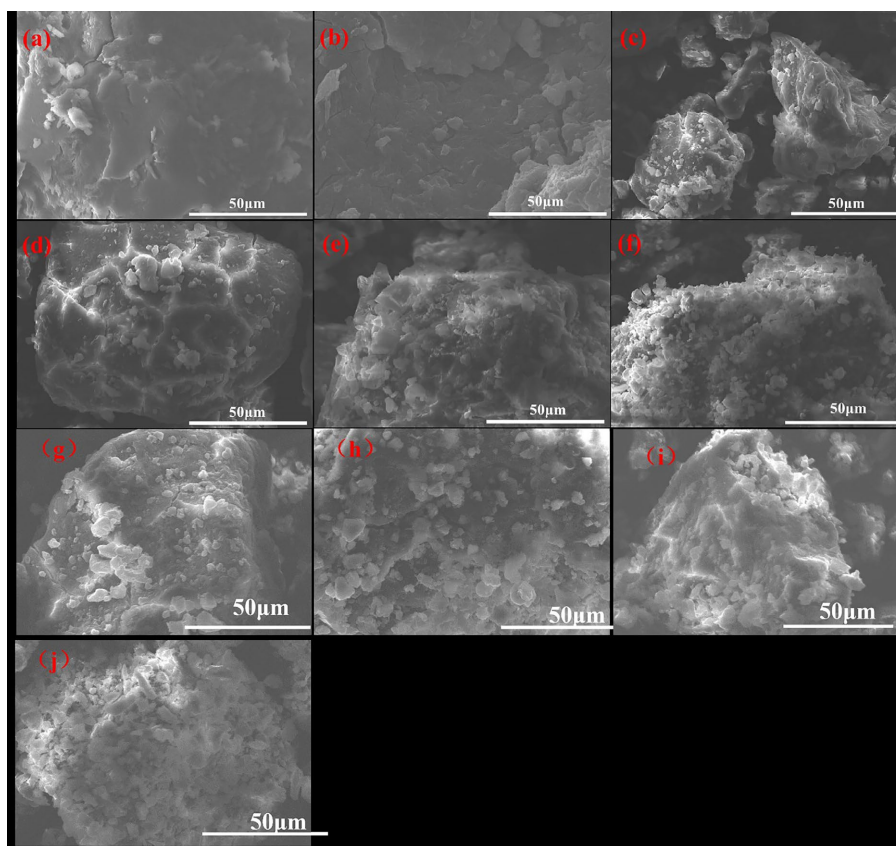


Figure 3. SEM images of PLA-MPs under different oxidation systems and treatment times ((a, b) original unaged samples; (c~f) single O_3 system (1, 3, 5, 8 h); (g~j) $Mn_3O_4/g-C_3N_4/O_3$ system (1, 3, 5, 8 h))

图 3. PLA-MPs 不同氧化体系及时间下的 SEM 图((a, b)原始未老化; (c~f)单一 O_3 体系 (1、3、5、8 h); (g~j) $Mn_3O_4/g-C_3N_4/O_3$ 体系(1、3、5、8 h))

3.2.2. FTIR 分析和二维相关光谱分析

FTIR 光谱直观地反映了不同氧化体系下 PLA-MPs 表面官能团的演变轨迹。如图 4 所示,在 $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化 O_3 体系中,随着氧化时间的延长,PLA-MPs 在 3498 cm^{-1} 处的 O-H 伸缩振动峰强度显著增强,且峰形变宽,这表明催化剂诱导产生了大量的羟基化中间体及羧酸类产物。同时, 1756 cm^{-1} 处的酯键 C=O 振动峰强度虽有波动,但出现了明显的宽化现象,说明聚合物主链发生了断裂并生成了新的羰基化合物。与单一 O_3 氧化相比, $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化 O_3 体系在相同氧化时间内诱导生成了更丰富的含氧官能团。由表 1 所示,原始未老化 PLA-MPs 的 CI 值为 6.01,氧化 8 h 后,单一 O_3 样品的羰基指数(CI)为 9.27,而 $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化 O_3 样品的 CI 值高达 15.25,表明后者在 PLA-MPs 表面累积了更多的酮、醛、羧酸等羰基化合物[18]。

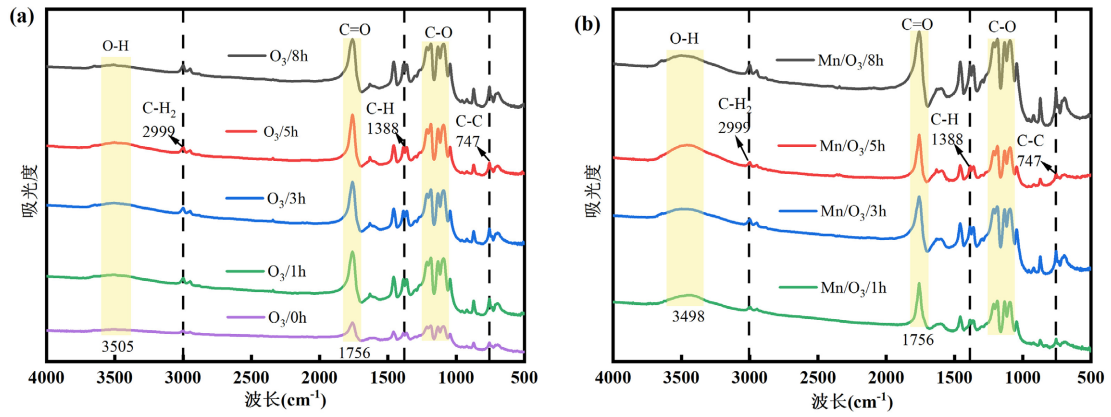


Figure 4. FTIR spectra of PLA-MPs under different oxidation systems and treatment times ((a) Single O₃, (b) Mn₃O₄/g-C₃N₄/O₃ catalytic system)

图 4. PLA-MPs 不同氧化体系及时间下的 FTIR 图((a)单一 O₃, (b) Mn₃O₄/g-C₃N₄/O₃ 催化体系)

Table 1. CI values of PLA-MPs at different oxidation times

表 1. PLA-MPs 不同氧化时间下的 CI 值

PLA-MPs	氧化时间	CI
原始未老化	0 h	6.01
单一 O ₃	1 h	6.22
单一 O ₃	3 h	7.76
单一 O ₃	5 h	8.11
单一 O ₃	8 h	9.27
Mn/O ₃	1 h	7.470
Mn/O ₃	3 h	7.965
Mn/O ₃	5 h	8.400
Mn/O ₃	8 h	15.253

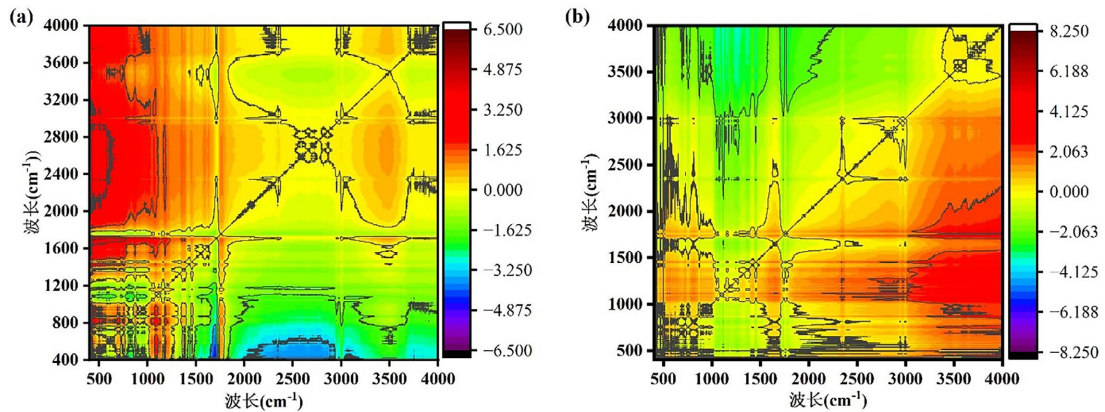


Figure 5. Two-dimensional asynchronous correlation infrared spectra of PLA-MPs under different oxidation systems ((a) Single O₃, (b) Mn₃O₄/g-C₃N₄/O₃ catalytic system)

图 5. PLA-MPs 不同氧化体系的二维异步相关红外光谱((a)单一 O₃, (b) Mn₃O₄/g-C₃N₄/O₃ 催化体系)

为深入揭示反应机理，利用 2D-COS 对 FTIR 数据进行分析(图 5)。异步谱显示，O-H 基团的光谱变

化信号明显超前于 C=O 基团。这表明在 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系氧化 PLA-MPs 的过程中, 反应路径遵循“先羟基化, 后羰基化”的序列: 催化剂催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 等自由基首先攻击 PLA 分子链, 生成含羟基的中间体或过氧化物; 这些不稳定的中间体进一步发生断键或氧化, 转化为酮、醛、羧酸等含羰基产物。该路径与单一 O_3 氧化在顺序上一致, 但催化体系由于自由基产率高、氧化强度大, 使得各步反应进行得更为迅速和彻底, 导致官能团转化量和 CI 值显著更高。

3.2.3. Zeta 电位分析

Zeta 电位分析表明(图 6), 经 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 氧化后, PLA-MPs 表面负电性持续增强[19], Zeta 电位从 -18.34 mV (原始未老化)负移至 -38.833 mV (8 h)。这主要归因于氧化过程中产生的大量羧基等酸性含氧官能团在水相中发生电离, 使表面负电荷密度增大。与单一 O_3 氧化 8 h 后 Zeta 电位为 -33.99 mV 相比, 催化氧化导致表面负电性更强, 与 FTIR 显示的更高官能团生成量相一致。

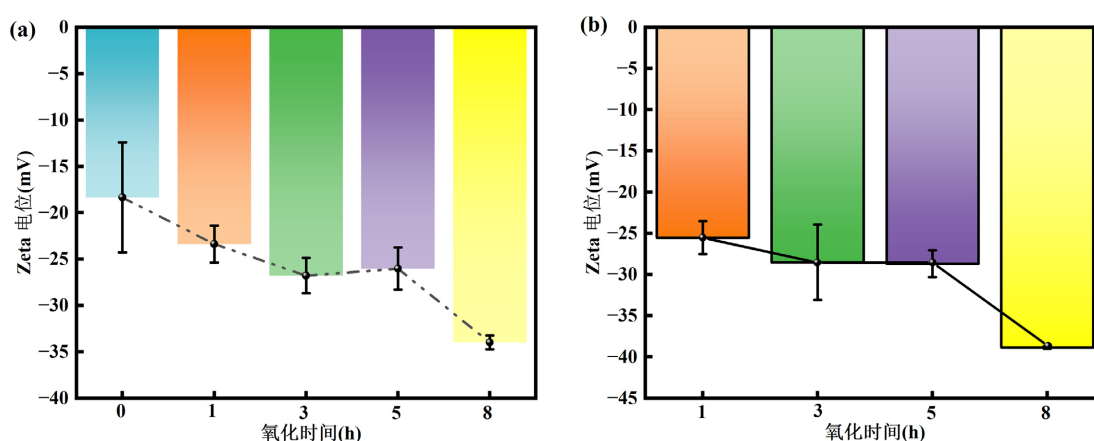


Figure 6. Zeta potential of PLA-MPs under different oxidation systems and treatment times ((a) Single O_3 , (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{O}_3$ catalytic system), data are presented as the mean $\pm$ standard deviation (SD) of three parallel measurements ($n = 3$)

图 6. PLA-MPs 不同氧化体系及时间下的 Zeta 图((a)单一 O_3 , (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{O}_3$ 催化体系), 数据以平均值 $\pm$ 标准差表示(mean $\pm$ SD, $n = 3$)

3.2.4. 接触角分析

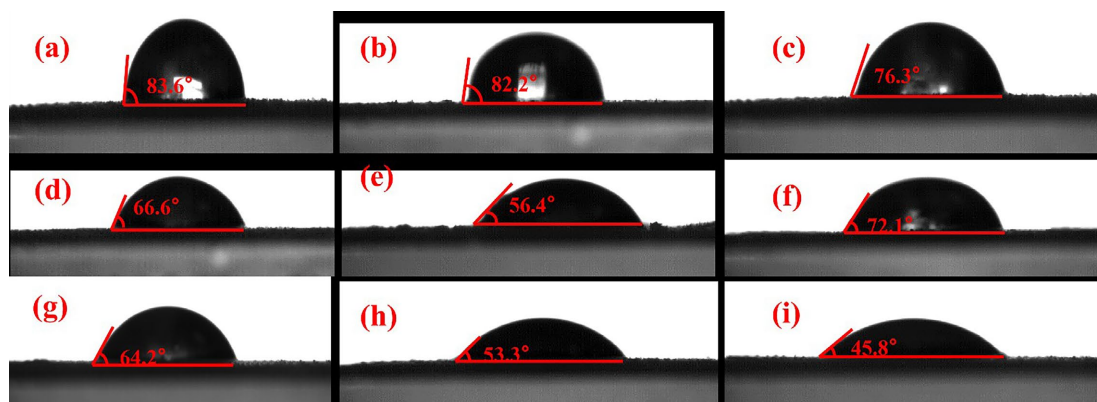


Figure 7. Contact angle of PLA-MPs under different oxidation systems and treatment times ((a) pristine without aging; (b~e) single O_3 system (1, 3, 5, 8 h); (f~i) $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{O}_3$ system (1, 3, 5, 8 h))

图 7. PLA-MPs 不同氧化体系及时间下的接触角((a)原始未老化; (b~e)单一 O_3 体系(1、3、5、8 h); (f~i) $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{O}_3$ 体系(1、3、5、8 h))

接触角测试结果(图 7)显示, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系 PLA-MPs 的接触角随氧化时间延长从 83.6° (0 h)持续下降至 45.8° (8 h), 表明表面亲水性显著增强。这一变化是表面化学组成与物理形貌协同作用的结果: 一方面, 大量亲水性含氧官能团(如-COOH, -OH)的引入增强了表面极性; 另一方面, SEM 观察到的严重侵蚀和多孔结构增大了表面粗糙度, 有利于水分的毛细渗透和铺展。对比发现, 单一 O_3 氧化 8h 后接触角为 56.4° , 高于催化氧化体系的 45.8° , 进一步证明 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系对 PLA-MPs 表面的亲水性改性效果更为显著。

3.3. 氧化作用后 PLA-MPs 浸出液中释放组分

3.3.1. DOC 浓度变化

如图 8 所示, PLA-MPs 浸出液中的 DOC 浓度随 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 氧化时间延长而持续上升, 从氧化 1 h 的 16.499 mg/L 增长至 8 h 的 24.847 mg/L 。这表明催化氧化过程持续促使 PLA 大分子链断裂, 生成羧酸、醛、酮等可溶性小分子有机物并释放至水相[20]。与单独 O_3 体系相比, 在相同氧化时间下, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系的 DOC 浓度始终更高(例如 8 h 时, 单独 O_3 为 16.210 mg/L , 催化体系为 24.847 mg/L)。这归因于 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂有效催化 O_3 分解产生更多羟基自由基等活性物种, 加强了对 PLA 分子链的攻击, 导致更剧烈的链断裂和更多可溶性产物的生成。在氧化后期(5~8 h), DOC 增长速率趋缓, 可能与易氧化组分消耗完毕及部分小分子产物进一步矿化有关[21]。

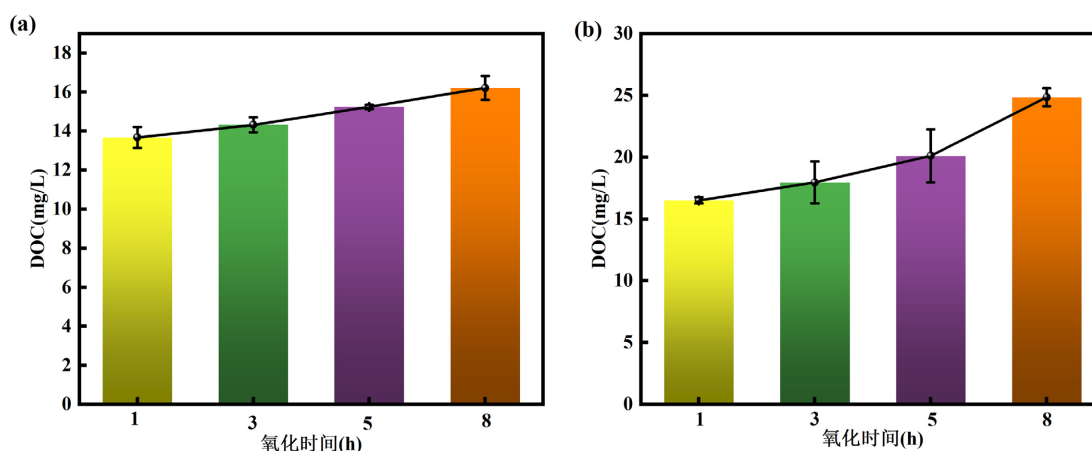


Figure 8. DOC concentration in PLA-MPs leachate under different oxidation systems and durations ((a) Single O_3 , (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{O}_3$ catalytic system), data are presented as the mean $\pm$ standard deviation (SD) of three parallel measurements ($n = 3$)

图 8. PLA-MPs 不同氧化体系及时间下浸出液的 DOC 浓度((a)单一 O_3 , (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{O}_3$ 催化体系), 数据以平均值 $\pm$ 标准差表示(mean $\pm$ SD, $n = 3$)

3.3.2. FTIR 光谱分析

通过对浸出液干燥后的固体进行 FTIR 分析(图 9), 可以辨识释放至水相中有机物的官能团结构。所有样品在 $\sim 3290 \text{ cm}^{-1}$ 附近均出现宽化的 O-H 伸缩振动吸收峰, 在 $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现 C=O 伸缩振动吸收峰, 分别归属于羧酸、醇等的羟基及羧酸根的羰基[22]。随着氧化时间从 1 h 延长至 8 h, 这两个特征峰的强度显著增强, 表明浸出液中含羟基和羧基的小分子有机物(如乳酸、短链羧酸等)的浓度不断增加。与单独 O_3 体系浸出液的红外谱图相比, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系在相同氧化时间下, 其特征峰的强度更强, 尤其在 $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ 处的羰基峰更突出, 进一步证实催化体系产生了更大量或更深度氧化的水溶性羧酸类产物。

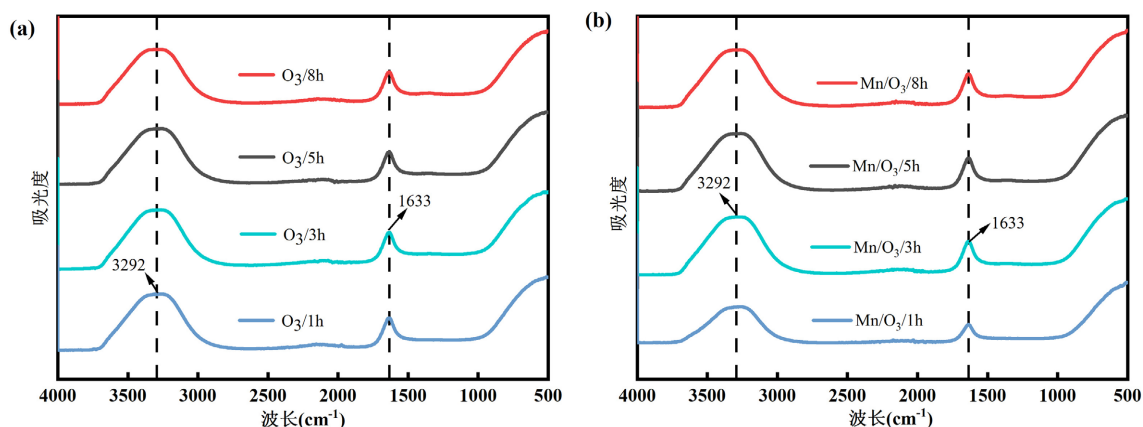
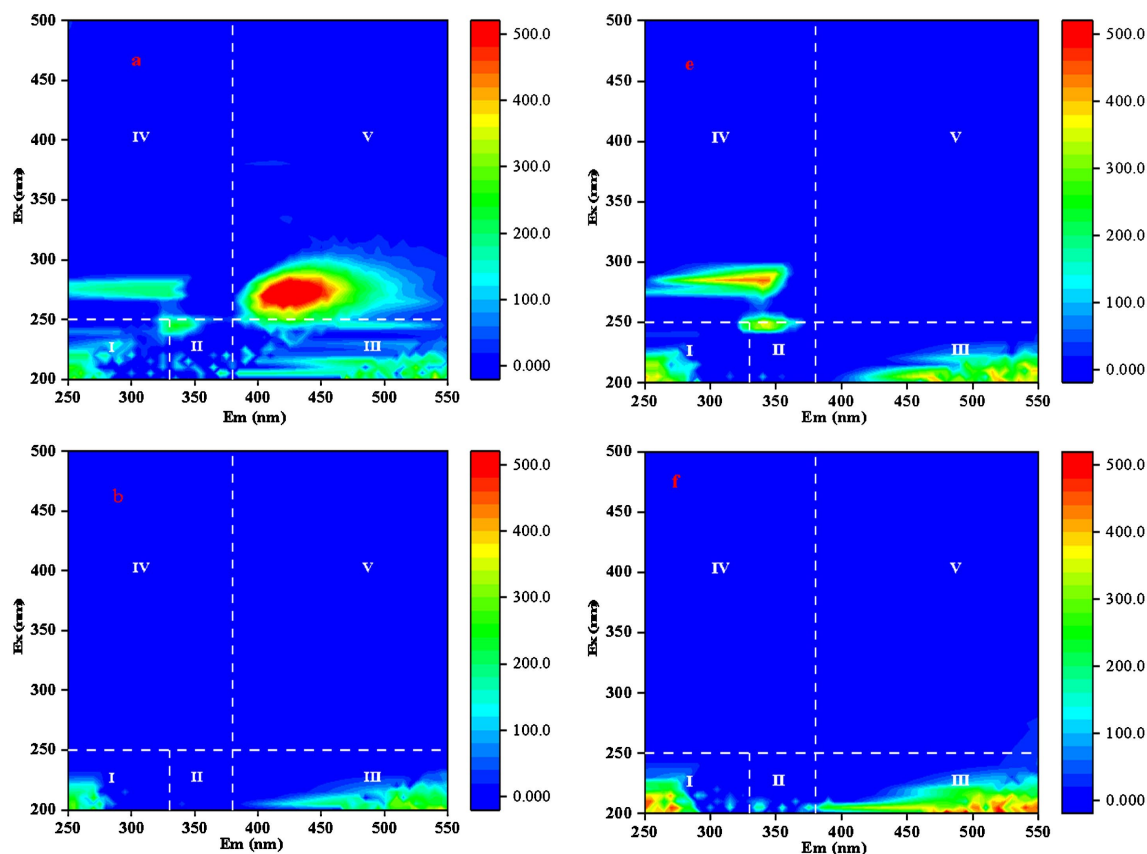


Figure 9. FTIR spectra of dried leachates from PLA-MPs under different oxidation systems and durations ((a) Single O_3 , (b) $Mn_3O_4/g-C_3N_4/O_3$ catalytic system)

图 9. PLA-MPs 不同氧化体系及时间下浸出液的红外光谱图((a) 单一 O_3 , (b) $Mn_3O_4/g-C_3N_4/O_3$ 催化体系)

3.3.3. 浸出液三维荧光光谱分析

如图 10 所示, 单一 O_3 氧化体系($O_3/1\text{ h}$ 至 $O_3/8\text{ h}$)的荧光特征表现出从“复杂大分子”向“简单小分子”转化的趋势。氧化初期(1 h), 荧光峰集中于区域V (Ex/Em 430/280 nm), 属于类腐殖酸物质, 表明 O_3 攻击产生了结构复杂的芳香性或长链共轭降解片段。随着氧化时间延长至 3~5 h, 原有的腐殖酸峰减弱, 区域I (类酪氨酸)和区域III (类富里酸)出现微弱荧光, 说明大分子碎片被降解为结构更简单的小分子。至 8 h 时, 所有区域荧光强度均趋于极弱, 表明小分子生色团被深度氧化甚至矿化[23]。



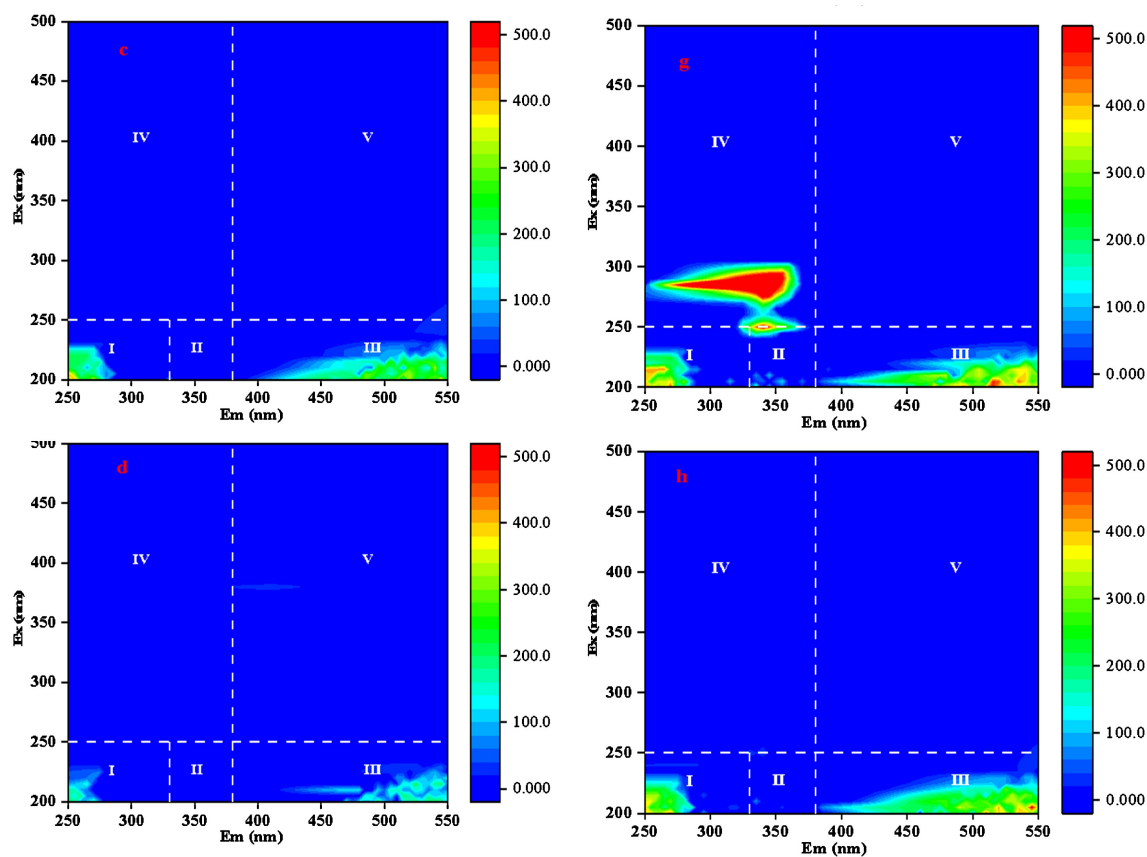


Figure 10. Three-dimensional excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectra of PLA-MPs leachate under different oxidation systems and treatment times ((a~d) Single O_3 system; (e~h) $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ catalytic O_3 system)

图 10. PLA-MPs 不同氧化体系及时间下浸出液的三维荧光光谱图((a~d) 单一 O_3 体系; (e~h) $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化 O_3 体系)

而在 $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化 O_3 体系中, 浸出液的荧光演变过程更为剧烈且复杂。Mn/ O_3 /1 h 阶段, 区域 I-IV 均有信号, 其中区域 IV (类溶解性微生物代谢产物) 荧光强度最高, 表明初期即生成了涵盖简单芳香结构与复杂大分子共轭体系的混合产物。至 Mn/ O_3 /3 h, 区域 II (类色氨酸) 与区域 IV 的强荧光信号消失, 仅剩区域 I 和区域 III, 说明催化剂产生的 $\cdot OH$ 优先降解了复杂的类色氨酸与类微生物代谢产物, 将其转化为更简单的组分。值得注意的是, 在 Mn/ O_3 /5 h 时, 区域 IV 的荧光信号不仅重现, 且达到峰值强度。这表明在催化体系的强氧化环境下, 前期生成的小分子碎片 (如类富里酸) 发生了缩合、聚合或芳构化反应, 重新形成了具有更大共轭体系的复杂发色团。然而, 随着氧化时间进一步延长至 8 h, 所有区域的荧光强度再次减弱甚至消失。这标志着在 Mn_3O_4-CN 的持久催化作用下, $\cdot OH$ 对降解中期形成的复杂荧光物质展开了彻底攻击, 最终将其共轭生色团结构完全破坏, 可能进一步转化为小分子有机酸及无机碳[24]。

与单独 O_3 氧化体系的浸出液荧光光谱图演变相比, $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化 O_3 体系表现出更快的矿化进程。例如, 单独 O_3 处理 8 h 后浸出液仍有可辨识的微弱荧光, 而催化体系在 8 h 后荧光信号已基本猝灭。这表明 $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化剂不仅加速了 PLA-MPs 本体的氧化降解, 也显著促进了其释放至水相中有机组分的深度矿化, 降低了处理过程中产生持久性有色溶解性有机质的潜在风险。

3.4. 技术对比与经济性分析

为了评估 $Mn_3O_4/g-C_3N_4$ 催化 O_3 体系的实际应用潜力, 将其与主流 PLA 处置技术在降解效能与经济

成本上进行了对比(表 2)。生物降解法虽成本低廉,但耗时过长且受环境因子制约[25];高温热解技术虽能实现 PLA-MPs 的快速矿化,但其反应通常需在 300℃以上的高温条件下进行[26]。这种高能耗的处理模式不仅运行成本较高,且高温过程易导致聚合物碳化并产生有害气体,在实际废水处理场景中难以直接应用。光催化与单独 O₃ 氧化虽条件温和,但前者受限于光能穿透深度与水深影响[27],后者因氧化能力不足导致矿化率偏低。相比之下,本研究的 Mn₃O₄/g-C₃N₄ 催化 O₃ 体系在常温常压下即可引发 PLA-MPs 的结构瓦解(氧化 8 h 失重率达 18.685%),反应条件温和,无需额外的加热能耗。在经济性方面, Mn₃O₄/g-C₃N₄ 催化剂原料廉价易得;同时,臭氧可通过现场发生器制取,运维简便。因此,该技术在处理含 PLA-MPs 的工业废水及渗滤液方面具有显著优势,尤其适合作为深度处理的预处理单元,将难降解的大分子 PLA 转化为高生物可利用性的小分子中间体。

Table 2. Comparison of degradation efficacy and economic cost of different treatment methods for PLA-MPs
表 2. 不同 PLA 处置技术的降解效能与经济性对比

降解方法	降解效能	能耗与条件	经济成本	局限性	参考文献
生物降解	极慢(数年)	低(常温)	低	受温湿度、菌种限制大,周期不可控	[25]
高温热解	快	极高 > (300℃)	高	能耗大,排放烟气	[26]
光催化	中等(数小时)	高(需 UV 光源)	中	光能利用率低,水深受限	[27]
单独臭氧	较慢(8 h 失重 13%)	中(常温)	低	氧化能力不足,矿化率低	
Mn ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄ /O ₃	快(8 h 结构瓦解)	低(常温常压)	中(催化剂可循环)	需控制臭氧尾气	

4. 结论

本研究探究了 Mn₃O₄/g-C₃N₄ 催化 O₃ 氧化体系对 PLA-MPs 的降解效能、氧化机理及表面性质演变规律。通过 SEM、FTIR、Zeta 电位、接触角、DOC 及三维荧光光谱等多种表征手段,并与单独 O₃ 氧化体系进行对比,得出以下主要结论:

- (1) 氧化降解效能显著提升。Mn₃O₄/g-C₃N₄ 催化剂显著增强了 O₃ 体系对 PLA-MPs 的氧化降解效率。氧化 8 h 后, PLA-MPs 在 Mn₃O₄/g-C₃N₄ 催化 O₃ 体系中的失重率达 18.685%,远高于单独 O₃ 体系的 13.075%。这归因于催化剂中 Mn²⁺/Mn³⁺ 的多价态特性有效催化 O₃ 分解,产生更多羟基自由基·OH, ·OH 等活性物种可能参与反应,从而加剧了 PLA 分子链的断裂和深度氧化。需要指出的是,本文关于·OH 等活性物种参与反应及 Mn 价态变化的判断主要基于间接证据,活性物种的直接鉴定和 Mn 价态循环仍需通过 ESR、淬灭实验及反应前后 XPS 分析进一步验证,并将其作为后续研究的重要方向。
- (2) 表面理化性质发生深刻改变。催化氧化对 PLA-MPs 的表面形貌、化学组成及亲疏水性产生了系统性影响。SEM 观测显示, PLA-MPs 表面从轻微侵蚀(1 h)逐步演变为粗糙、多孔乃至破碎的结构,破坏程度远超单独 O₃ 体系。FTIR 与二维相关光谱(2D-COS)分析表明,氧化过程遵循“先羟基化,后羰基化”的反应路径,催化体系在 PLA-MPs 表面引入了更多 O-H、C=O 等含氧官能团,其羰基指数(CI)在氧化 8 h 后达到 15.253。Zeta 电位持续负移,接触角显著降低,表明 PLA-MPs 表面负电性和亲水性均得到增强。需要指出的是,接触角的变化不仅与表面含氧官能团的引入有关,还可能受到氧化形成的粗糙结构、裂纹及孔隙的影响;因此,接触角降低可能是表面化学组成与表面形貌共同作用的结果。由于本研究未对表面粗糙度进行定量测定,相关影响仍需进一步验证。
- (3) 浸出液组分揭示深度矿化路径。对氧化后 PLA-MPs 浸出液的分析表明, Mn₃O₄/g-C₃N₄ 催化 O₃ 体系不仅促进了 PLA 大分子链断裂生成更多可溶性小分子有机物(DOC 浓度更高),而且通过·OH 的强效攻

击, 推动了这些有机产物的深度转化。三维荧光光谱显示, 浸出液中的溶解性有机物经历了从复杂大分子荧光物质生成、到小分子碎片转化、再到最终荧光信号近乎完全猝灭的演变过程, 表明催化体系促进了有机物转化趋势, 降低了处理过程中生成持久性有色溶解性有机质的潜在风险。

(4) 尽管 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 体系在 8 h 内未能实现 PLA-MPs 的完全矿化(残余质量约 81.3%), 但其通过剧烈的断链与氧化作用, 显著降低了 PLA 的聚合度与分子量, 使其转化为具有高亲水性、高生物可利用性的小分子中间体。因此, 该体系更适合作为一种高级氧化预处理工艺, 用于处理含 PLA-MPs 的工业废水或渗滤液。后续可耦合生物处理单元(如厌氧消化或好氧生物膜法), 利用微生物对可能氧化产生的可能包括乳酸、乙酸等小分子有机物的同化作用, 最终实现 PLA-MPs 的彻底矿化与无害化处置。

综上所述, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化 O_3 氧化体系能高效降解 PLA-MPs, 并通过剧烈改变其表面理化性质, 显著降低其聚合度与分子量, 深刻影响了其环境界面行为与后续归趋。本研究为理解可生物降解微塑料在高级氧化工艺中的转化处置及潜在生态风险提供了重要的理论与实验依据。

基金项目

安徽省高潜水位矿区水土资源综合利用与生态保护工程实验室(2022-WSREPMA-03); 安徽省自然科学基金(1808085ME139); 安徽理工大学研究生创新基金(2023CX2006)。

参考文献

- [1] Lamberti, F.M., Román-Ramírez, L.A. and Wood, J. (2020) Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits. *Journal of Polymers and the Environment*, **28**, 2551-2571. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01795-8>
- [2] 冯琴霜, 张丽雪, 唐炳然, 等. 聚乳酸塑料在淡水沉积物中的降解过程[J]. 中国环境科学, 2024, 44(11): 6228-6240.
- [3] Fan, P., Yu, H., Xi, B. and Tan, W. (2022) A Review on the Occurrence and Influence of Biodegradable Microplastics in Soil Ecosystems: Are Biodegradable Plastics Substitute or Threat? *Environment International*, **163**, Article 107244. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107244>
- [4] Wi, J., Choi, J. and Lee, S.H. (2025) PLA-Based Biodegradable Polymer from Synthesis to the Application. *Polymers*, **18**, 121. <https://doi.org/10.3390/polym18010121>
- [5] Ma, L., Fan, Z.Y., Lian, W.Q., Wei, X.F., Bao, R.Y. and Yang, W. (2025) Nanoplastics and Microplastics Released from an Enzyme-Embedded Biodegradable Polyester during Hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, **489**, Article 137640. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137640>
- [6] Payanthoth, N.S., Kim, C., Ralte, L., Mut, N.N.N., Tiwari, D. and Jung, J. (2026) Aerobic Microbial Degradation of PLA, PHB, and PBAT Microplastics in Freshwater: Different Structural Changes and Byproduct Formation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **14**, Article 121387. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2026.121387>
- [7] 李梦梦. 环巢湖污水处理厂微塑料赋存特征及去除规律研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥大学, 2025.
- [8] 刘文佳, 邢琳琼, 杨梦鑫, 等. 非均相金属催化剂催化臭氧氧化难降解有机废水研究进展[J]. 应用化工, 2025, 54(11): 2952-2957.
- [9] Faria, P.C.C., Monteiro, D.C.M., Órfão, J.J.M. and Pereira, M.F.R. (2009) Cerium, Manganese and Cobalt Oxides as Catalysts for the Ozonation of Selected Organic Compounds. *Chemosphere*, **74**, 818-824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.016>
- [10] 李旭芳, 沈鹏飞, 马鲁铭. 污水深度处理中常见固相臭氧催化剂及其催化机理综述[J]. 净水技术, 2024, 43(3): 16-28.
- [11] Rocha, G.F.S.R., da Silva, M.A.R., Rogolino, A., Diab, G.A.A., Noleto, L.F.G., Antonietti, M., *et al.* (2023) Carbon Nitride Based Materials: More than Just a Support for Single-Atom Catalysis. *Chemical Society Reviews*, **52**, 4878-4932. <https://doi.org/10.1039/d2cs00806h>
- [12] 陈怡, 何银宁, 汪达, 等. 碳氮掺杂 Mn_3O_4 催化臭氧氧化降解水中 2, 3-二甲基吡嗪[J]. 中国环境科学, 2025, 45(3): 1251-1259.
- [13] Duan, L., Wang, Z., Hou, Y., Wang, Z., Gao, G., Chen, W., *et al.* (2016) The Oxidation Capacity of Mn_3O_4 Nanoparticles Is Significantly Enhanced by Anchoring Them onto Reduced Graphene Oxide to Facilitate Regeneration of Surface-Associated Mn(III). *Water Research*, **103**, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.023>

- [14] 葛建华, 刘丹, 张万, 等. O₃ 促进聚乙烯(PE)和聚苯乙烯(PS)与联苯胺的相互作用[J]. 环境化学, 2025, 44(4): 1424-1436.
- [15] 何子阳, 宋小宇, 邹海明. 磁性 Fe₃O₄/Mg-藻渣生物炭复合材料活化过硫酸盐处理甲基橙染料废水的应用[J]. 安徽科技学院学报, 2024, 38(4): 38-43.
- [16] Wu, X., Zhang, H., Chen, J., Tan, F., Cai, R. and Wang, Y. (2025) Photoaging Promotes Toxic Micro/Nanoplastics Release from PLA/PBAT Biodegradable Plastic in Gastrointestinal Condition. *Environment & Health*, **3**, 446-457. <https://doi.org/10.1021/envhealth.4c00209>
- [17] Easton, T., Koutsos, V. and Chatzisyseon, E. (2023) Removal of Polyester Fibre Microplastics from Wastewater Using a UV/H₂O₂ Oxidation Process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article 109057. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109057>
- [18] 张妮妮, 李亮, 包睿敏, 等. 掺杂银纳米粒子的钴基金属-有机框架纳米复合材料对土霉素的光催化降解[J]. 安徽科技学院学报, 2024, 38(5): 92-98.
- [19] Zhou, W., Chen, S., Liu, Y., Liang, F., Lü, M., Liang, X., *et al.* (2025) Study on the Effect of Acid-Aged PS and PLA on the Adsorption Characteristics of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article 120355. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.120355>
- [20] Romera-Castillo, C., Pinto, M., Langer, T.M., Álvarez-Salgado, X.A. and Herndl, G.J. (2018) Dissolved Organic Carbon Leaching from Plastics Stimulates Microbial Activity in the Ocean. *Nature Communications*, **9**, Article No. 1430. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03798-5>
- [21] Wang, X., Chen, J., Jia, W., Huang, K. and Ma, Y. (2024) Comparing the Aging Processes of PLA and PE: The Impact of UV Irradiation and Water. *Processes*, **12**, Article 635. <https://doi.org/10.3390/pr12040635>
- [22] 王华印. PET 纤维紫外光降解研究[J]. 广西轻工业, 2009, 25(8): 23-24, 28.
- [23] 王小娟. 水中微塑料的光老化对其浸出物及吸附抗生素性能的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 山西: 中北大学, 2023.
- [24] Lee, Y.K., Murphy, K.R. and Hur, J. (2020) Fluorescence Signatures of Dissolved Organic Matter Leached from Microplastics: Polymers and Additives. *Environmental Science & Technology*, **54**, 11905-11914. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00942>
- [25] 谢彬, 白茸茸, 孙华山, 等. 聚乳酸塑料合成、生物降解及其废弃物处置的研究进展[J]. 生物工程学报, 2023, 39(5): 1912-1929.
- [26] 常潇, 刘倩, 孙梦瑶, 等. 微/纳米塑料的降解机制与微生物治理研究进展[J]. 应用生态学报, 2025, 26(11): 3535-3548.
- [27] Dutta, M., Kumar, S., Bhimireddi, R., Shukla, M., Koparkar, A.R., Sharma, K.P., *et al.* (2026) Advanced Photocatalytic Materials for Micro/Nanoplastic Degradation: A Comprehensive Review. *Environmental Surfaces and Interfaces*, **4**, 152-189. <https://doi.org/10.1016/j.esi.2026.02.001>