

# 光催化降解三氯杀螨醇的研究

余彬彬 曾景斌 龚丽芬 张丽梅 陈曦\*

( 厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005; 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005; 泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000. \* 联系人, E-mail: xichen@xmu.edu.cn)

**摘要** 利用悬浮纳米  $\text{TiO}_2$  体系, 研究了三氯杀螨醇在紫外光作用下的降解行为. 结果表明, 在波长为 365 nm 的 400 W 高压汞灯,  $\text{TiO}_2$  浓度为 0.25 mg/mL, 空气流量为 100 mL/min 的条件下, 2 h 内可完全降解三氯杀螨醇, 表观降解速率常数为  $0.167 \text{ min}^{-1}$ . 讨论了光催化剂  $\text{TiO}_2$  的用量、光降解时间和光强等条件对三氯杀螨醇降解的影响, 同时对光催化降解三氯杀螨醇的反应机理进行了初步的探讨, 提出了可能的降解途径.

**关键词** 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解 三氯杀螨醇

三氯杀螨醇(dicofol)是以 DDT 为原料合成的一种广谱杀螨剂, 因具有良好的杀螨效果和较好的选择性而被广泛应用于果树、花卉、蔬菜和茶叶等农产品的种植<sup>[1-3]</sup>. 研究表明, 与其他有机氯农药一样, 三氯杀螨醇也表现出其在环境中的急性和残留毒性. 如三氯杀螨醇在茶叶喷洒使用时, 即便经过 2 个星期的等待期, 成茶中的三氯杀螨醇的含量仍然可以达到 5 mg/kg 以上<sup>[4]</sup>. Sood 等人<sup>[5]</sup>对三氯杀螨醇在茶叶加工中的损失进行过研究, 茶叶虽然经过收获、干燥、微波加热和研磨等多个步骤的处理, 黑茶和绿茶中仍有 48% 和 36.6% 的三氯杀螨醇残留. 三氯杀螨醇对动物和人都具有较强的生物和雌激素效应, 其环境中的残留将导致基因突变、癌变和畸变<sup>[6,7]</sup>, 同时还会导致动物的繁殖异常<sup>[2]</sup>.

由于三氯杀螨醇的大量使用, 以及残留所带来的危害, 有必要对其残留和降解进行研究, 以降低污染的危害. 目前常见的有机氯农药的降解方法为利用微生物对有机氯农药进行降解<sup>[8]</sup>, 但一般单一的菌种只能对某种特定的有机氯农药产生降解, 菌种的培养过程麻烦, 而且有机氯农药处于较高浓度时菌种的活性会受到抑制, 菌种在降解时对温度的要求比较严格. 脱氯法也是消除有机氯农药, 降低其毒性的一种方法. Hall 等人<sup>[9]</sup>利用机械球磨技术, 在氩气氛围中将 CaO 和滴滴涕(DDT)混合在一起, 经过 12 h 球磨后 DDT 基本脱氯. 该方法具有较高的脱氯率, 但耗时较长, 而且要求氩气氛围, 操作成本昂贵. 因此发展一种快速、简便、低成本的有机氯农药转化

方法, 使其降解为小分子或者低毒性的物质的研究受到人们的关注.

近些年来, 国内外已有一些利用氧化物, 如  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  以及多种类复合氧化物的催化剂, 进行光催化降解有机氯化物的报道<sup>[10,11]</sup>. 由于纳米  $\text{TiO}_2$  具有无毒、催化效率高等优点, 使用  $\text{TiO}_2$  进行光降解催化受到人们的关注. Moctezuma 等人<sup>[10]</sup>使用  $\text{TiO}_2$  在紫外光(UV)照射下降解百草枯(二氯-1,1'-二甲基-4,4'-吡啶); Hügül 等人<sup>[11]</sup>报道了使用  $\text{PtO}_2/\text{TiO}_2$  在 UV 照射下较短时间内完成 4-氯苯酚的降解方法; Prevot 研究小组<sup>[12]</sup>使用  $\text{TiO}_2$  水相悬浮体系在可见光下催化降解 2,3,6-三氯苯甲酸, 使其转化为无机氯离子; 胡艳等人<sup>[13]</sup>利用  $\text{TiO}_2$  光催化处理废水. 这说明  $\text{TiO}_2$  的光催化将是有机物, 包括有机氯化物降解的有效途径.

本研究利用悬浮纳米  $\text{TiO}_2$  体系, 研究了三氯杀螨醇在紫外光的作用下的降解行为. 讨论了光催化剂  $\text{TiO}_2$  的用量、光降解时间和光强等条件对三氯杀螨醇降解的影响, 计算了表观降解速率常数, 同时对光催化降解三氯杀螨醇的反应机理进行了初步的探讨, 提出了可能的降解途径.

## 1 实验

( ) 表征与测量. 用自组装的离子色谱仪 (Metrohm 732 型电导检测器, YSA8 型 81611 阴离子分离柱, DZS-1A 电自生抑制器, Shimadzu LC-10AtI 流动泵) 检测氯离子浓度. 淋洗液为  $5.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

2007-01-18 收稿, 2007-05-15 接受

教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: 2005-I-030)和福建省科技计划(批准号: 2006Y0026)资助项目

的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $4.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的  $\text{NaHCO}_3$ , 流速为  $1.2 \text{ mL/min}$ , 抑制器电流为  $60 \times 10^{-3} \text{ A}$ . 待测物氯离子的保留时间为  $3.15 \text{ min}$ . 照射光源使用 ZF-7 型手提式紫外检测灯(上海顾村电光仪器厂), 功率为  $16 \text{ W}$ ;  $400 \text{ W}$  高压汞灯(上海华伦灯泡厂), 特征波长均为  $365 \text{ nm}$ .

将降解后的产物用正己烷提取, 并进行浓缩, 用 GC(Agilent 6890)-MS(5973)检测其降解产物, 推测可能的降解途径. DB-5 毛细管柱,  $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ , 离子源为 EI. 进样口:  $280$ , 接口:  $290$ , 程序升温:  $100 \sim 270$  ( $10$  /min),  $m/z$  扫描范围  $50 \sim 500$ ,  $70 \text{ eV}$  全扫描.

( ) 光催化降解实验. 反应使用的容器为自制的双套层光反应容器. 如图 1 所示, 内层夹套为反应容器, 外层为冷却水套层, 利用冷却水循环控制反应温度为  $(20 \pm 0.5)$ , 照射光源距溶液液面为  $10 \text{ cm}$ . 取一定量用丙酮配制的三氯杀螨醇标准液, 置于干燥的烧杯中, 利用  $\text{N}_2$  气吹扫将溶剂丙酮吹干. 在上述反应装置中加入纳米  $\text{TiO}_2$  粉体和蒸馏水, 控制反应的三氯杀螨醇的初始浓度为  $10 \mu\text{g/mL}$ ,  $\text{TiO}_2$  浓度为  $0.25 \text{ mg/mL}$ , 混合液体积为  $40 \text{ mL}$ , 超声振荡, 使  $\text{TiO}_2$  颗粒分散均匀. 将此混合液置于磁力搅拌器上搅拌, 通入流量为  $100 \text{ mL/min}$  的空气  $5 \text{ min}$ , 使混合液均匀混合, 同时也使三氯杀螨醇更好地吸附在纳米  $\text{TiO}_2$  表面以利于光催化反应的进行. 然后打开循环冷却水和光源, 使光束直接照在混合液上. 控制光照时间, 取  $5 \text{ mL}$  反应后的混合液, 用  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜过滤以除去粉末  $\text{TiO}_2$ , 将过滤后得到的溶液用  $3 \text{ mL}$

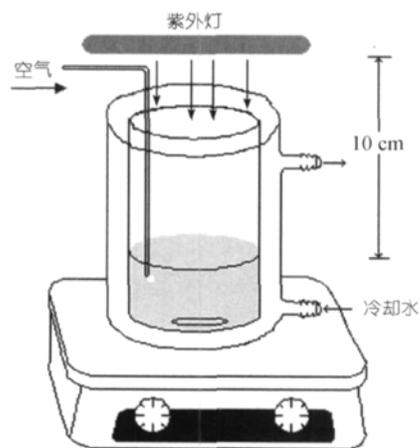


图 1 光催化反应装置图

正己烷萃取除去残余的有机物, 所得水相用离子色谱分析其产物氯离子含量, 并用氯离子含量的变化来表示三氯杀螨醇降解的程度.

( ) 计算模型和方法. 运用 Gaussian 03 量子化学程序包, 在 B3LYP/6-31g(d)水平上对三氯杀螨醇的分子结构进行全自由度优化, 通过计算各个碳原子的二级亲核前线电子密度和电荷值, 用于判别同一分子中不同原子的反应活性<sup>[14-16]</sup>. 利用二级亲核前线电子密度可以预测三氯杀螨醇分子发生降解反应的起始位点, 而电荷值的大小用于判断分子的吸附位点.

## 2 结果与讨论

### 2.1 三氯杀螨醇的光催化降解

光电压谱分析表明, 由于  $\text{TiO}_2$  表面杂质和晶格缺陷的影响, 它在较大的波长范围内均有光催化活性. 高濂等人<sup>[17]</sup>指出对于锐钛矿  $\text{TiO}_2$ , 其光催化所能使用的入射最长波长为  $387 \text{ nm}$ . 在光源波长小于  $387 \text{ nm}$  时, 紫外光均可使纳米  $\text{TiO}_2$  表面产生电子空穴对. 实验选用了特征波长为  $365 \text{ nm}$  的紫外光源, 并比较了在暗室、直接紫外光照和  $\text{TiO}_2$  催化紫外光照 3 种条件下反应生成的氯离子浓度随时间的变化. 从图 2 中可以看出, 没有光照的暗室中, 虽然体系通入空气和加入纳米  $\text{TiO}_2$  催化剂, 三氯杀螨醇可以稳定存在, 体系中氯离子浓度未见有明显的增加. 而体系在仅有紫外光照射( $16 \text{ W}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ )时, 三氯杀螨醇的降解程度十分有限. 在纳米  $\text{TiO}_2$  催化剂存在下, 随着光照时间的增加, 体系中的氯离子浓度显著上升. 利用  $400 \text{ W}$  汞灯为照射光源时, 三氯杀螨醇在  $2 \text{ h}$  内达到降解完全(图 3). 这些结果表明紫外光的照射是三氯杀螨醇降解转化的重要条件. 在仅有紫外光的作用下, 三氯杀螨醇只有较小程度的降解, 而添加纳米  $\text{TiO}_2$ , 明显加快了三氯杀螨醇的降解过程, 提高了降解转化效率.

选择光照功率为  $400 \text{ W}$ , 用正己烷提取不同光催化时间后体系残余的有机物, 测得残余的三氯杀螨醇的含量为  $C$ , 体系的光催化反应可视为一级动力学反应, 根据公式(1)<sup>[18]</sup>,  $t$  为反应时间,  $C_0$  为 dicofol 反应初始浓度, 采用 dicofol 在  $\text{TiO}_2$  表面吸附平衡后的溶液中的浓度, 可得光催化速率常数  $k$ .

$$\ln(C_0/C) = kt, \quad (1)$$

对  $\ln(C_0/C)-t$  作图得到  $10 \mu\text{g/mL}$  的 dicofol 降解的表

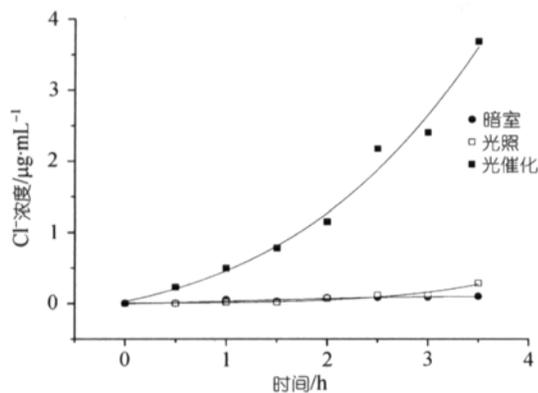


图 2 光照时间对氯离子浓度生成的影响

TiO<sub>2</sub> 浓度 0.25 mg/mL; 三氯杀螨醇浓度 10 μg/mL; 空气流速 100 mL/min; 紫外光照功率 16 W

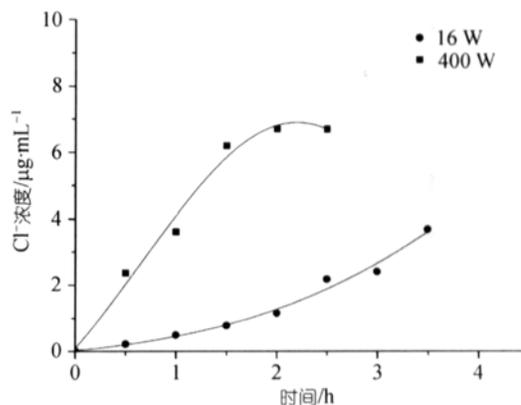


图 4 不同紫外光强照射下氯离子生成浓度随时间的变化曲线

实验条件同图 2

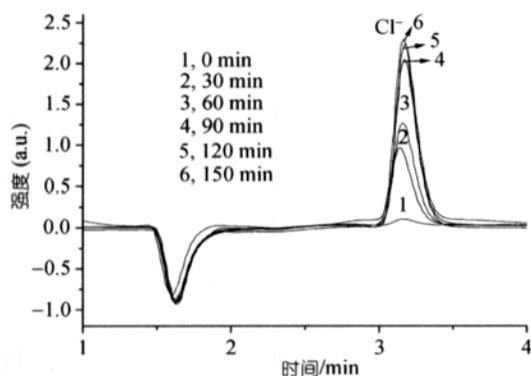


图 3 氯离子的生成浓度随降解时间变化的离子色谱谱图  
光照功率 400 W, 其他实验条件同图 2

观速率常数  $k$  为 0.167/min, 明显高于文献所报道的有机磷农药的光催化降解的速率常数<sup>[18]</sup>.

## 2.2 不同功率的光源对产物浓度的影响

实验发现紫外光强对三氯杀螨醇的光降解率有很大的影响. 通过考察不同光强下光降解产物氯离子浓度随光照时间的变化(图 4)可以看出, 照射光源为 400 W 汞灯时, 产物氯离子浓度明显高于 16 W 紫外检测灯作为光源时的浓度. 而且在较强的光强下, 氯离子浓度在 2 h 时就基本达到恒定, 表明三氯杀螨醇在 2 h 左右就已基本降解完全. 在 16 W 的光源下, 氯离子浓度增加缓慢. 进一步提高紫外光照的功率, 可能将获得更高的转化效率. 但由于大功率的紫外光源产生较强的热辐射, 加速溶液的蒸发, 不利于转化稳定性的控制, 并可能对操作者带来不利的影响, 实验选用紫外照射功率为 400 W.

## 2.3 TiO<sub>2</sub> 浓度对氯离子浓度的影响

催化剂 TiO<sub>2</sub> 的用量对三氯杀螨醇的降解也有显著的影响. 实验固定光照时间 1 h, TiO<sub>2</sub> 浓度分别为 0.06, 0.12, 0.25, 0.38, 0.50 mg/mL, 光催化剂 TiO<sub>2</sub> 浓度对产物氯离子的生成浓度的影响如图 5 所示. 从图中可以看到, 随着 TiO<sub>2</sub> 浓度的增大, 氯离子浓度呈上升的趋势. TiO<sub>2</sub> 浓度为 0.38 mg/mL 时, 氯离子的生成浓度达到最大, 此时三氯杀螨醇降解率最高. 随 TiO<sub>2</sub> 浓度进一步增大到 0.50 mg/mL 时, 氯离子浓度略有降低, 这可能是由于 TiO<sub>2</sub> 既可以作为光催化剂, 也可以做遮光剂用于吸收紫外光而产生“遮光效应”<sup>[19]</sup>. 当溶液中的 TiO<sub>2</sub> 浓度增高时遮光效应会增大, 导致催化效率有略微降低<sup>[20,21]</sup>, 影响了三氯杀螨醇的降解.

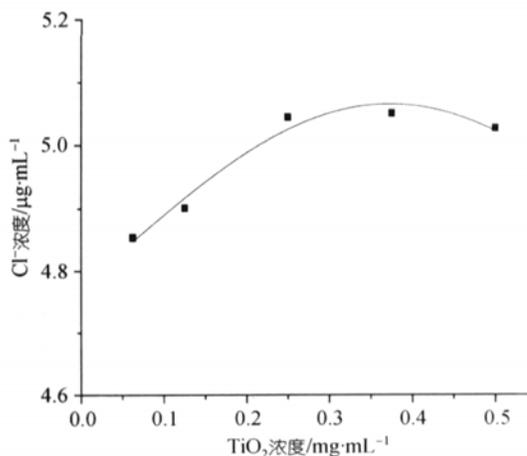
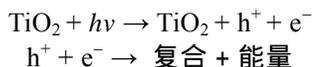


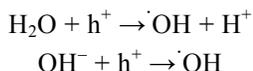
图 5 TiO<sub>2</sub> 浓度对氯离子生成浓度的影响  
光照功率 400 W; 光照时间 1 h; 其他实验条件同图 2

## 2.4 三氯杀螨醇光降解机理的初步探讨

研究表明,在紫外光的作用下,在纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化体系中 TiO<sub>2</sub> 表面容易产生电子-空穴对和具有强氧化性的羟基自由基,由此引发一系列有机物降解反应<sup>[17]</sup>. 有机物可以通过羟基自由基的进攻和电荷直接转移两种途径,发生氧化还原反应<sup>[22]</sup>. 自由基及反应历程用以下的系列式子来表示<sup>[17]</sup>.



在水相反应体系中,水分子和光生电子及光生空穴结合产生化学性质极为活泼的自由基基团,并与表面吸附的 H<sub>2</sub>O 或 OH<sup>-</sup> 离子反应形成具有强氧化性的羟基自由基.



上述的反应过程产生了非常活泼和氧化性很强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),这些自由基可以将含氯有机物如三氯杀螨醇等降解为更低分子量的含氯的有机物以及氯离子.

运用 Gaussian 03 量子化学程序包计算得到各个碳原子的二级亲核前线电子密度和电荷值,计算结果列于表 1 中. 由计算所得的电荷值可知, O<sup>15</sup> 具有最大的负电荷值 -0.744, 因此可以预测三氯杀螨醇分子在 pH 中性环境中主要通过羟基发生吸附.

实验将三氯杀螨醇(结构式如图 6 所示)降解后的产物用正己烷提取,并进行 GC-MS 检测. 根据质谱检测得到的质荷比得知中间产物有 4,4'-二氯二苯酮(图 7 化合物 2)、4-氯苯基-4'-羟基苯基酮(图 7 化合物 3)、4-氯二苯酮(图 7 化合物 4)、二苯酮(图 7 化合物 5)以及其他一些化合物.

根据质谱分析结果和 B3LYP/6-31G 方法计算得到的三氯杀螨醇上碳原子的前线电子密度,推断其降解途径如图 7 所示. 根据前线电子轨道理论,具有较高前线电子密度的原子具有较大的反应活性<sup>[14-16]</sup>,也就越容易被氧化物质进攻. 由表 1 可知, C<sup>8</sup> 的前线电子密度为 0.317, 最容易受到  $\cdot\text{OH}$  的进攻,如图 7 中途径 c 所示,进而再生成比较稳定的中间产物二氯二苯酮, -CCl<sub>3</sub> 在氧的作用下生成氯离子和二氧化碳这些无机产物. 由于三氯杀螨醇在 C<sup>1</sup> 和 C<sup>12</sup> 上也具有较高的密度值,分别为 0.186 和 0.191, 二氯二苯酮在苯环上的密度分布与三氯杀螨醇类似,因此在羟基自由基的作用下可以形成 4-氯苯基-4'-羟基苯基酮,如途径 g 所示.

表 1 Dicofol 上碳原子的前线电子密度和电荷计算值<sup>a)</sup>

原子	前线电子密度	电荷
C <sup>1</sup>	0.186	-0.005
C <sup>2</sup>	0.063	-0.242
C <sup>3</sup>	0.068	-0.196
C <sup>4</sup>	0.194	-0.078
C <sup>5</sup>	0.077	-0.195
C <sup>6</sup>	0.031	-0.241
C <sup>7</sup>	0.039	0.243
C <sup>8</sup>	0.317	-0.109
C <sup>9</sup>	0.206	-0.060
C <sup>10</sup>	0.041	-0.240
C <sup>11</sup>	0.041	-0.240
C <sup>12</sup>	0.191	-0.007
C <sup>13</sup>	0.086	-0.240
C <sup>14</sup>	0.053	-0.219
O <sup>15</sup>	-	-0.744

a) 应用 B3LYP/6-31g(d)方法计算获得

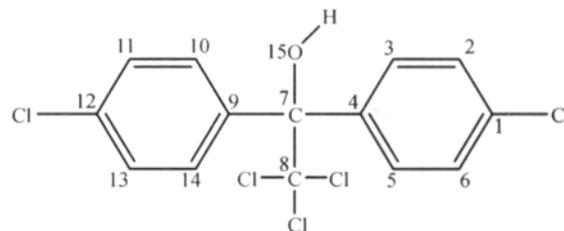


图 6 Dicofol 的分子结构式及碳原子标识

理论上,自由基容易进攻三氯杀螨醇的 C<sup>4</sup> 和 C<sup>9</sup>, 在这两个位置发生断裂,但是质谱中没有检测到相应的物质,这可能是因为 -CCl<sub>3</sub> 基团的存在,使得空间位阻比较大,因此没有发生断裂.

三氯杀螨醇在光催化降解过程中反应比较复杂,除了发生上述因羟基自由基进攻产生的氧化反应外,还可以通过电荷转移发生直接还原脱氯<sup>[22]</sup>. 如途径 a 所示,三氯杀螨醇通过一个电荷转移,可以直接发生还原脱氯反应,生成自由基中间产物和氯离子,或者通过两个电荷转移,生成带负离子的中间产物和氯离子,如途径 b 所示. 也可以再脱去苯环上的氯,形成 4-氯二苯酮、二苯酮等含氯更少的物质,如途径 e 和 f 所示.

## 3 结论

本研究以悬浮纳米 TiO<sub>2</sub> 为体系,在紫外光的作用下,成功实现了三氯杀螨醇光催化降解. 利用 400 W 高压汞灯, TiO<sub>2</sub> 浓度为 0.25 mg/mL, 空气流速为 100 mL/min, 在 2 h 内可实现三氯杀螨醇的完全降解, 表观降解速率常数为 0.167/min. 三氯杀螨醇的光催化

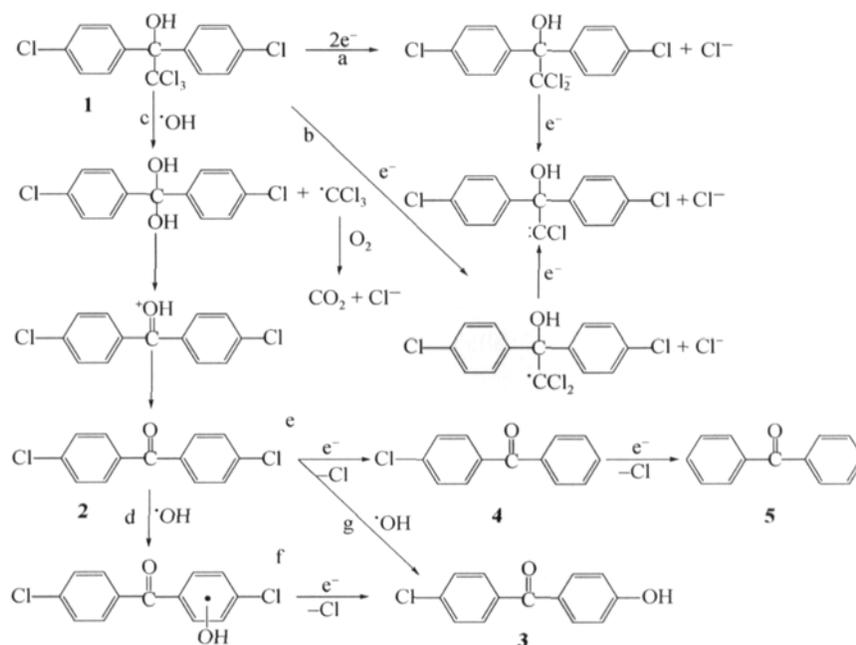


图 7 Dicofol 可能的降解途径

机理研究结果表明, 三氯杀螨醇在纳米  $\text{TiO}_2$  存在并在紫外光照射下, 可能存在还原脱氯, 又有氧化反应等多途径降解过程. 这些结果的取得, 对今后实现三氯杀螨醇的快速检测建立了基础.

参 考 文 献

- 朱良天. 农药. 北京: 化学工业出版社, 2004. 225—226
- 梁刚, 唐超智. 三氯杀螨醇的雌激素效应以及机制的研究进展. 四川环境, 2004, 23(5): 54—58
- Hoekstra P F, Burnison B K, Garrison A W, et al. Estrogenic activity of dicofol with the human estrogen receptor: Isomer- and enantiomer-specific implications. Chemosphere, 2006, 64(1): 174—177
- 陈宗懋. 三氯杀螨醇为何禁止在茶叶中使用. 农药科学与管理, 1996, 3: 32—33
- Sood C, Jaggi S, Kumar V, et al. How manufacturing processes affect the level of pesticide residues in tea. J Sci Food Agr, 2004, 84: 2123—2127
- Reynolds P, Von B J, Gunier R, et al. Agricultural pesticide use and childhood cancer in California. Epidemiology, 2005, 16(1): 93—100
- 刘永梅, 陈伟, 李敦海, 等. 三氯杀螨醇对大型 的毒性和环境雌激素效应. 水生生物学报, 2004, 28(3): 330—332
- 王国惠. 有机氯农药高效降解菌的筛选及其降解能力的研究. 环境保护, 2004, 8: 12—14
- Hall A K, Harrowfield J M, Hart R J, et al. Mechanochemical reaction of DDT with calcium oxide. Environ Sci Technol, 1996, 30(12): 3401—3407
- Moctezuma E, Leyva E, Monreal N, et al. Photocatalytic degradation of the herbicide “paraquat”. Chemosphere, 1999, 39(3): 511—517
- Hügül M, Boz I, Apak R. Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over oxide catalysts. J Hazard Mater B, 1999, 64: 313—322
- Prevot A B, Pramauro E. Analytical monitoring of photocatalytic treatments. Degradation of 2,3,6-trichlorobenzoic acid in aqueous  $\text{TiO}_2$  dispersions. Talanta, 1999, 48: 847—857
- 胡艳, 徐晶晶, 袁春伟, 等. 负载纳米二氧化钛的弥散光纤在光催化废水处理中的应用. 科学通报, 2005, 50(19): 2169—2173
- 李新芳, 王学业, 文小红, 等. 有机二硫化物润滑添加剂抗磨极压性能的密度泛函理论研究. 结构化学, 2004, 23(9): 1044—1050
- Nomiyama K, Tanizaki T, Ishibashi H, et al. Production mechanism of hydroxylated PCBs by oxidative degradation of selected PCBs using  $\text{TiO}_2$  in water and estrogenic activity of their intermediates. Environ Sci Technol, 2005, 39: 8762—8769
- Carrier M, Perol N, Herrmann J M, et al. Kinetics and reactional pathway of imazapyr photocatalytic degradation influence of pH and metallic ions. Appl Catal B-Environ, 2006, 65: 11—20
- 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 40—41
- Konstantinou I K, Sakellarides T M, Sakkas V A, et al. Photocatalytic degradation of selected s-Triazine herbicides and organophosphorous insecticides over aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions. Environ Sci Technol, 2001, 35: 398—405
- 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  和紫外线吸收剂对丙烯酸酯涂层抗光氧化性能的影响. 功能材料, 2004, 4(35): 495—497
- 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武, 等. 光催化降解有机磷农药的研究. 环境科学, 1995, 16(5): 61—63
- Sabate J, Bayona J M, Solanas A M. Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation. Chemosphere, 2001, 44: 119—124
- Choi W Y, Hoffmann M R. Photoreductive mechanism of  $\text{CCl}_4$  degradation on  $\text{TiO}_2$  particles and effects of electron donors. Environ Sci Technol, 1995, 29: 1646—1654