

紫外光光催化降解杀虫剂哒螨酮 降解产物的分布及应用研究*

朱馨乐^{1,2**} 沈迅伟¹ 袁春伟¹

(1 东南大学分子与生物分子电子学教育部重点实验室, 南京, 210096; 2 中国兽医药品监察所, 北京, 100081)

摘 要 藉助 GC-MS 对乙腈/水体系中, 360nm 以上紫外光光催化杀虫剂哒螨酮产生的降解产物进行定性分析, 共检测出 15 种中间产物. 通过降解产物 GC 峰面积与时间的关系, 半定量分析了其生成变化, 得到典型的钟型曲线. 基于以上分析提出了光催化降解哒螨酮的机理. 另外, 研究了不同 pH 值下, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 水溶液中哒螨酮的降解, 结果表明, 碱性条件下有利于光催化降解反应的进行.

关键词 光催化, 哒螨酮.

哒螨酮是哒嗪酮类衍生物, 其作为一种传统杀虫剂的有效替代品, 广泛用在亚洲如中国、日本, 以及欧洲如意大利、西班牙等国家^[1]. 已经对环境造成危害, 因此, 有必要研究其处理方法.

本文研究了在有机溶剂与水的混合液中, 以 $\lambda \geq 360 \text{ nm}$ 为主要波长降解哒螨酮的光催化反应, 通过 GC/MS 技术对其降解中间产物进行了定性鉴定与半定量分析, 并研究了以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 增溶的水溶液中哒螨酮的降解情况.

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

哒螨酮 (南京红太阳有限公司) 精制后含量为 99.92%.

350W 中压汞灯 (主波长为 365nm) 为光源 (北京电光源仪器研究所), 外罩石英玻璃循环冷却水装置. 反应在 100ml 反应器中进行, 通过于容器上部覆盖的滤玻片, 滤去 360nm 以下的紫外光, 光强为 $7.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 反应器外壁包裹锡箔以防止其它光源的干涉.

1.2 试验过程和分析方法

采用 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$ 为溶剂, 加入乙腈水溶液使哒螨酮充分溶解. 光催化中间产物的分析采用 $120 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($0.3292 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 的溶液, 紫外光照射一定时间后, 取全部反应液, 过滤蒸馏, 进行定量与半定性分析^[2]. 反应中 TiO_2 的浓度为 $2.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, 磁力搅拌使溶液保持悬浮. 暗处平衡 1h 后, 开紫外灯照射.

采用 $2.7434 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 CTAB 水溶液为增溶剂, 加入稍微过量的哒螨酮, 搅拌 48h, 然后过滤得到 $2.6363 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液进行动力学实验, TiO_2 浓度为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, 暗处磁力搅拌平衡 2h 后, 开启紫外灯照射.

取紫外光照射一定时间的样品 0.5ml, 经离心分离, $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 然后用 HPLC 测定其含量. 996 二极管阵列检测器, 检测波长 296nm; Waters 510 泵; Lischrospher C_{18} 反相柱, 长 25cm, 内径 4.6mm; 流动相为甲醇/水 (90:10), 流速 $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果和讨论

2.1 中间产物的鉴别

2004 年 9 月 8 日收稿.

* 国家“863 计划”重大项目 (2002AA302304) 资助. ** 通讯联系人, E-mail: zhuxinle@seu.edu.cn.

以 360nm 以上紫外光照射吡啶酮悬浮液, 共检测出 15 种化合物, 其中化合物 I—VI 的鉴定已在文献中^[3]详细报道, 化合物 VII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, 和 XV, VII 和 VIII 通过与 NIST/Willey 谱库的标准谱图匹配得以确认, 相似度高于 90%。脂肪族化合物 XIV 和 XV 为芳环开裂的结果。化合物 VII 通过解谱而得, 该化合物的分子离子峰与基峰 220 和 165 分别出现 $M+2$ 的双峰 220 和 167, 二者的比例约为 3:1, 因含 Cl 原子的化合物在质谱谱图上会表现出同位素峰 35/37 的特征。由此可推断, 此化合物含有 Cl 原子, 此外, 碎片峰 135 ($M^+ - C_4H_7 - COH_2$), 72 ($M^+ - C_4H_8 - N_2 - CO - HCl$), 57 ($^+C_4H_9$), 56 (C_4H_8) 表现出与以前合成的化合物 I 相类似的击碎方式, 基于此鉴别出化合物 VII。根据鉴别出的化合物, 推导出光催化降解杀虫剂吡啶酮的氧化路线, 详见图 1。

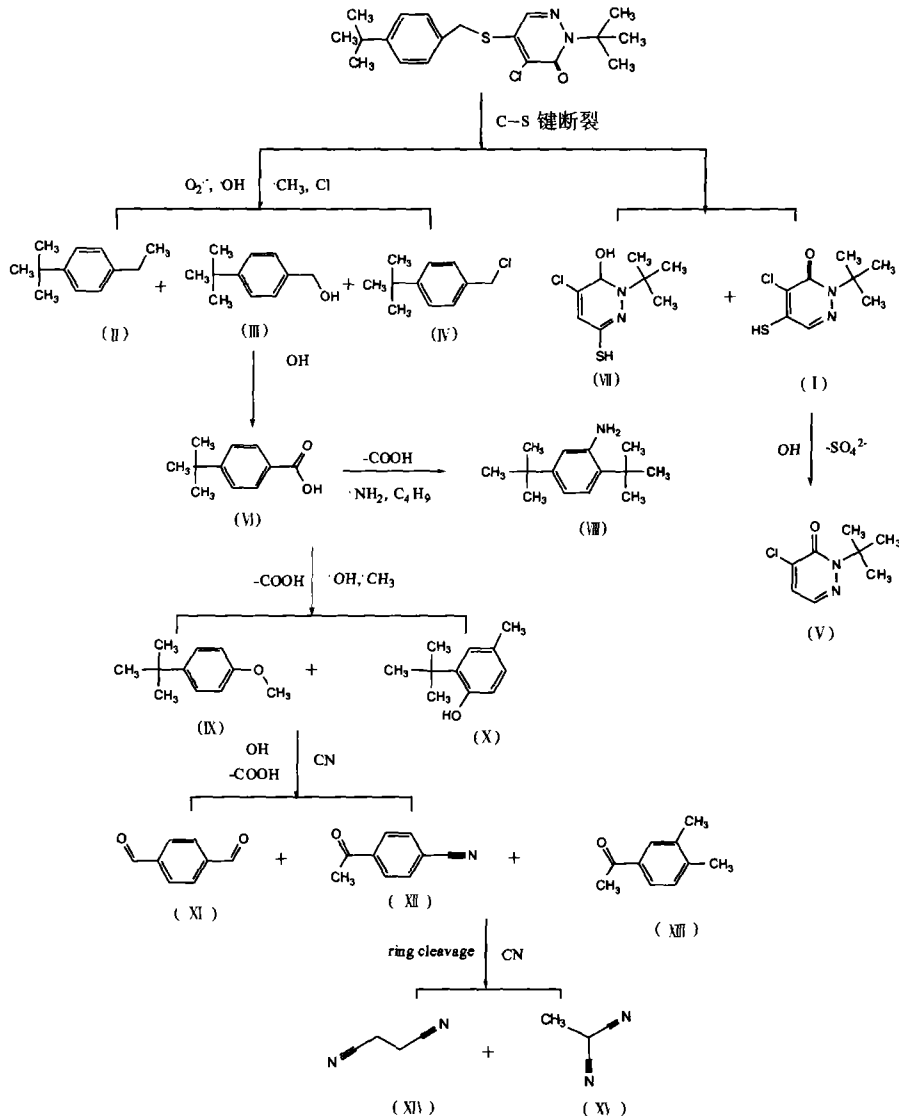


图 1 推测出的光催化降解吡啶酮路线

Fig. 1 Proposed photocatalytic degradation route for pyridaben

2.2 机理研究

TiO_2 粒子受高于其带隙能级 (3.2 eV) 紫外光的照射, 激发电子从价带跃迁到导带, 价带产生相应的空穴。空穴和导带电子可分别与水和水中溶解的氧反应产生氧化物种 ($\cdot OH$, H_2O_2 , $HOO\cdot$ 和 $O_2^{\cdot-}$)^[2]。这些氧化物种与空穴共同作用导致有机化合物的最终降解。光催化氧化杀虫剂吡啶酮时, 空穴与吡啶酮分子之间发生电荷转移, 生成正电荷的吡啶酮自由基, 此中间体进一步被氧化物种进攻发生 C—S 键断裂成苯环化合物与杂环化合物^[3]。羟基自由基等氧化物种的进攻, 会导致接下来发生

的加成/取代/脱烷基化反应. 最后发生芳环的氧化开裂, 生成短链脂肪族取代化合物.

采用半定量分析方法, 将不同反应阶段 GC/MS 色谱图中降解产物的峰面积对应反应时间做图 (图 2), 从图 2 可以看出, 光催化降解反应进行 200 min 时, 化合物 I, II, III, IV 和 VII 可达到最大浓度, 这些物质可以看作是降解第一阶段的产物, 即源自于底物分子 C-S 键之间的断裂. 吡嗪酮降解 50% 时, 化合物 II, III 和 IV 浓度达到最大, 而此时化合物 VI 的含量较低, 但其最大值出现在 310 min. 以上两种物质的相继出现, 表明了苯环上连接的侧链氧化脱烷基反应的进行. 化合物 I 和 VII 与苯环取代物几乎同时产生, 而 V 稍慢. 这些曲线的对比证明了吡嗪酮类化合物 I 经氧化脱去巯基, 即由 I 氧化为 V 的过程. 化合物 VII 的变化规律类似于 I, 但是它生成的量较多. 照射 310 min 之后, 苯环开裂之前的化合物 XI 和 XIII 出现. 化合物 XIII 的生成是因为 OH 自由基进一步进攻侧链叔丁基, 接着发生 Photo-Kolbe 反应脱烷基, 400 min 达到最大反应浓度. VIII 则在反应刚开始就已出现, 浓度极小, 随照射时间的增加在 380 min 达到最大浓度. II 和 VI 为降解过程中的主要产物, 因为其浓度高于其他中间产物. 但是他们在光照过程中的浓度逐渐降低, 表明这些化合物在光催化过程中的可降解性.

光催化降解吡嗪酮过程中出现大量的降解产物, 表明氧化过程的复杂性, 目前的研究结果证明, 没有哪一种降解中间产物对光催化过程有限制性的影响. 反应路线的推导与中间产物的特征分布, 对此项技术的应用推广起着积极的作用.

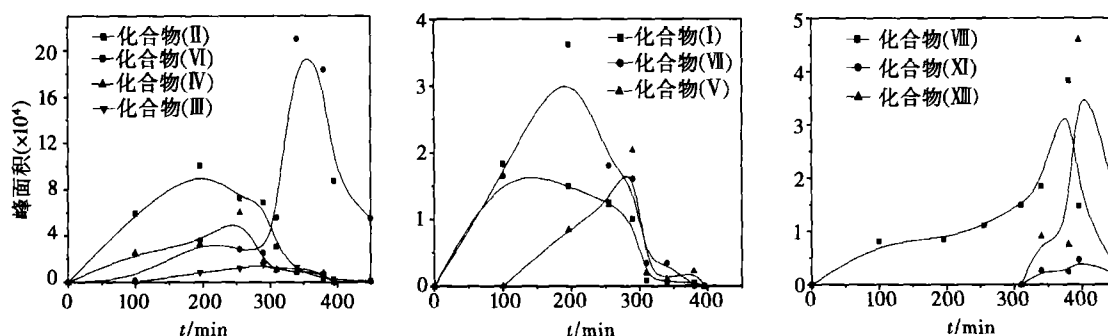


图 2 光催化降解吡嗪酮过程中中间产物 II, III, IV, VI, I, V, VII, VIII, XI 和 XIII 的变化规律

Fig. 2 Evolution of photoproducts II, III, IV, VI, I, V, VII, VIII, XI and XIII during pyridaben photocatalytic degradation

2.3 应用研究

采用 CTAB 为增溶剂, 对不同酸度下吡嗪酮水溶液进行动力学研究. 以 C_0/C 的对数为纵坐标, 光照时间 t 为横坐标作图, 拟合结果呈线性回归关系, 表明不同酸度下, CTAB 溶液中吡嗪酮的光催化降解反应符合一级动力学方程. 表 1 为 pH 3.33, 6.99 和 10.83 条件下, $2.6363 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 吡嗪酮在 CTAB 水溶液中的降解动力学参数, 由表 1 可以看出, pH 6.99 时的降解速率稍快于 pH 3.33, 而 pH 10.83 时浓度迅速降低. 表中 k 为一级反应速率常数, $t_{1/2}$ 为反应半衰期.

本实验中 CTAB 的浓度稍高于其临界胶束 (cmc) 值 ($1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 此时 CTAB 分子在溶液中以胶束形式存在, 而在 TiO_2 粒子表面, CTAB 会形成预胶束 (hemimicelle)^[4], 并以铵正离子极性头部分进行吸附, 吡嗪酮分子分散在预胶束和胶束中. 溶液呈碱性时, 在静电引力作用下, 含吡嗪酮分子的 CTAB 预胶束易于吸附在 TiO_2 表面, 因光催化反应主要是在表面进行的反应, 所以速率大大加快. 为进一步证明溶液酸度与吸附的关系, 我们对不同 pH 条件下吡嗪酮的 TiO_2 悬浮溶液在密闭、暗处搅拌 2h, 吸附平衡后进行浓度测试. 得到被吸附浓度与溶液 pH 关系, 如图 3 所示. 进一步验证了 pH 值与降解速率之间存在的相关关系.

表 1 不同 pH 条件下光催化降解过程的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of photocatalytic processes at different pH

k/min^{-1}			$t_{1/2}/\text{min}$			$R/\%$		
pH3.33	pH6.99	pH10.83	pH3.33	pH6.99	pH10.83	pH3.33	pH6.99	pH10.83
0.02283	0.02467	0.08453	30.35	28.09	8.20	99.41	98.94	95.30

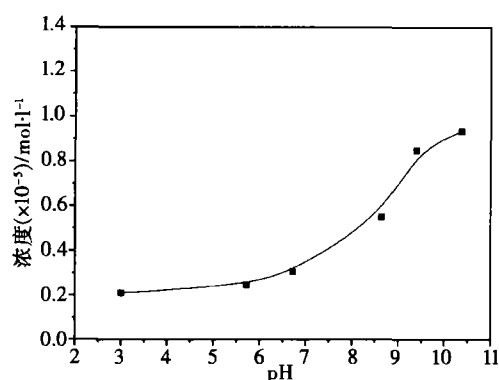


图3 吡啶酮分子在不同 pH 溶液中的吸附变化

Fig. 3 Adsorption of pyridaben at different pH values

3 结论

对 TiO_2 光催化降解杀虫剂吡啶酮进行了 GC/MS 定性和半定量分析, 结果表明, 底物分子经多种氧化步骤, 可被降解为短链脂肪族化合物. 在表面活性剂溶液中降解吡啶酮为处理水溶性较差的杀虫剂、除草剂提供了方法, 同时也为污水处理工厂将表面活性剂与农药类废水混合处理提供了新思路.

参 考 文 献

- [1] Valverde A, Aguilera A, Rodriaguez M et al. , Pesticide Residue Levels in Peppers Grown in a Greenhouse after Multiple Applications of Pyridaben and Tralomethrin. *J. Agrc. Food Chem.* , 2002, **50**: 7303—7307
- [2] Ollis D, Contaminant Degradation in Water. *Environ. Sci. Technol.* , 1985, **19**: 480—484
- [3] Zhu X, Feng X, Yuan C et al. , Photocatalytic Degradation of Pesticide Pyridaben in Suspension of TiO_2 : Identification of Intermediates and Degradation Pathways. *J. Mol. Catal. A* , 2004, **214**: 293—300
- [4] Zhao J, Hisao H, Akira T et al. , Photodegradation of Surfactants. 11. ζ - Potential Measurements in the Photocatalytic Oxidation of Surfactants in Aqueous TiO_2 Dispersions. *Langmuir* , 1993, **9**: 1646—1650

STUDY ON PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PESTICIDE PYRIDABEN BY UV LIGHT-PRODUCT DISTRIBUTION AND APPLICATION

ZHU Xin-le^{1, 2} SHEN Xun-wei¹ YUAN Chun-wei¹

(1 The Key Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing, 210096;

2 China Institute of Veterinary drug control, Beijing, 100081)

ABSTRACT

A qualitative study of the degradation products of the photodegradation of pesticide pyridaben in acetonitrile/ water systems under $\geq 360\text{nm}$ UV light irradiation was performed by GC-MS. Up to fifteen compounds were detected as degradation intermediates. We also analyzed the evolution of the degradation products semiquantitatively by plotting areas of the corresponding GC peaks as functions of irradiation time, and the characteristic bell-shaped behavior of intermediates was derived. On the basis of which the photocatalytic degradation mechanism of pyridaben has been proposed. For application, TiO_2 photoassisted degradation of pyridaben has been studied in aqueous dispersions in the presence of the cationic surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) at different pH values. The results indicated that the degradation favors alkaline condition. The investigation of its degradability processes in water will permit us to bring solutions to remediate water pollution of pesticide insoluble efficiently.

Keywords: photocatalysis, pyridaben.