

双酚 E 在分子识别作用下的光催化降解^{*}

王光辉^{1,2} 吴 峰¹ 邓南圣^{1*}

(1 武汉大学资源与环境学院, 武汉, 430079 2 东华理工学院, 抚州, 344000)

摘 要 研究了经分子识别后的双酚 E 在 TiO_2 光催化体系中的光降解行为, 结果表明: 双酚 E 能与 β -环糊精形成稳定的包结物, 其包结常数为 $7.83 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 经 β -环糊精分子识别后双酚 E 的光催化降解效率可以提高 26%, 同时研究了双酚 E 光降解的动力学规律及 pH 值和 β -环糊精浓度对双酚 E 光降解的影响. β -环糊精对双酚 E 光催化降解的促进作用源于 β -环糊精促进双酚 E 在 TiO_2 表面的吸附.

关键词 双酚 E, 分子识别, 光催化降解; β -环糊精.

双酚 E 即 4,4'-二羟基二苯乙烷 (bis(4-hydroxyphenyl) ethane, bisphenol E 简称 BPE) 是一种典型的环境内分泌干扰物, 其生物毒性和内分泌干扰活性相当于双酚 A^[1]. 分子识别指主体 (或受体) 对客体 (或底物) 的选择性结合并产生某种特定功能的过程^[2], 而 β -环糊精 (β -cyclodextrin, β -CD) 特殊的分子空洞结构, 能使一些有机分子通过识别而进入空腔, 形成主-客体包结物, 并且在环境保护领域中已有广泛的应用^[3-6].

本文研究双酚 E 经 β -CD 分子识别后的光催化降解行为, 考查 pH 值和 β -CD 浓度对双酚 E 光降解的影响, 并对 BPE 光降解的作用机制进行初步探讨.

1 实验部分

1.1 β -CD 与 BPE 的包结表征及包结生成常数的测定

准确移取一定量的 BPE 置于 10 mL 的比色管中 (定容后浓度为 $4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别加入不同量的 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 β -CD 水溶液, 用水定容摇匀, 用 1 cm 石英池于激发波长 276 nm, 发射波长在 280—440 nm 范围内进行荧光扫描, 分别测定最大波长处的荧光强度.

1.2 BPE 在 TiO_2 表面的吸附

分别配制不同浓度的 BPE 与一定量的 TiO_2 混合, 振摇 30 min, 离心分离, 取上清液用液相色谱法分析 BPE 的浓度, 确定相应的吸附量并得出其吸附等温线, 然后再进行经 β -CD 识别后的 BPE 吸附实验, 同样确定其吸附量和吸附等温线. 比较两种情况下 BPE 在 TiO_2 表面吸附行为的差异.

1.3 BPE 的光催化降解实验

将反应液 (BPE 和 β -CD 浓度均为 $4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TiO_2 为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 放入自制的光反应装置中, 在光反应前充空气 30 min, 使底物在 TiO_2 表面达到吸附平衡后, 开启金属卤化物灯进行光照反应, 在 0 至 60 min 内每隔一定时间取一次样, 经离心分离, 取上清液用液相色谱法分析 BPE 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 β -CD 对 BPE 的分子识别及表征

由于 β -CD 是一种具有一定大小疏水空腔结构的分子, 导致其只能选择性地与一些适当尺寸和极性相当的有机分子通过分子识别作用而形成稳定的包结物, O'Ino 等^[7]的研究结果已表明, β -CD 通过分子识别作用能与双酚 A 形成稳定的 1:1 的包结物, 为了研究 β -CD 是否能同样有效地识别双酚 E, 通过采用荧光光谱的手段对 β -CD 与 BPE 形成的包结物进行了表征, 结果如图 1 所示, 其荧光强度随

β -CD 浓度的增加而明显增加，从而说明了 β -CD 与 BPE 分子之间发生了分子识别作用，根据荧光双倒数法^[8]可确定 BPE 和 β -CD 形成稳定的 1:1 包结物，且包结常数为 $7.83 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 β -CD 对 BPE 光催化降解的影响

在 $\text{BPE} = 4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 6.0$ ， $\text{T O}_2 = 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下，研究了反应体系中 β -CD ($4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 BPE 光催化降解的影响，在光降解过程中 BPE 浓度随时间的变化如图 2 所示。结果表明， β -CD 与 BPE 混合后直接进行光照，BPE 浓度基本不变，说明 BPE 和 β -CD 通过分子识别而形成的包结物不发生自身光解，只有体系中加入 T O_2 后 BPE 才有明显的光降解作用，而且体系中存在的 β -CD 对 BPE 的光降解有明显的促进作用，经过 60 min 的光照， β -CD 能使 BPE 的光降解效率提高 26%。 β -CD 本身在光降解过程中浓度几乎没有什么变化^[9]。而 α -CD 对 BPE 的光降解却有抑制作用，这可能因为 α -CD 具有较小的空腔，不能与 BPE 通过分子识别作用形成稳定的包结物。

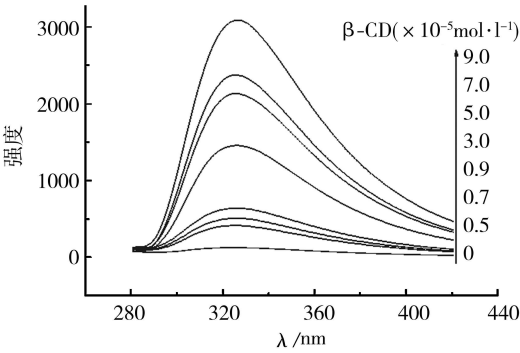


图 1 BPE 与 β -CD 包结物的荧光光谱图
 $\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm}$ ， $\lambda_{\text{em}} = 325 \text{ nm}$
 $[\text{BPE}] = 4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Fig 1 Fluorescence spectra of BPE/ β -CD inclusion complex

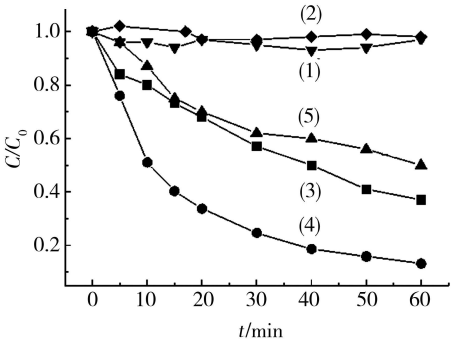


图 2 BPE 在降解过程中浓度随时间的变化
(1) BPE, (2) BPE + β -CD, (3) BPE + T O_2 ,
(4) BPE + β -CD + T O_2 , (5) BPE + α -CD + T O_2
Fig 2 BPE concentration change vs time during photodegradation

另外，不同浓度的 β -CD 对 BPE 的光降解也有明显的影响，结果如图 3 所示， β -CD 浓度太高或过低都不利于 BPE 的光降解，当 β -CD 的浓度为 $4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即 β -CD: BPE = 1:1 时，BPE 与 β -CD 形成稳定的包结物，BPE 光降解速率最高。

2.3 pH 对 BPE 光催化降解的影响

在 BPE 和 β -CD 浓度均为 $4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{T O}_2 = 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下，研究 pH 值对 BPE 光催化降解的影响，结果如图 4 所示。

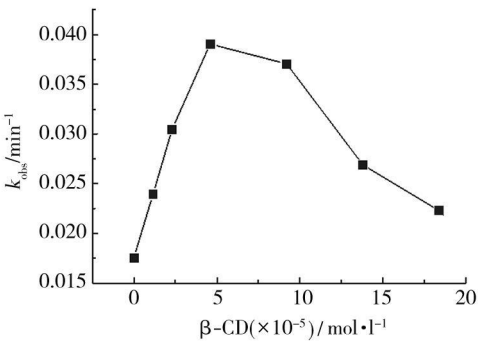


图 3 β -CD 浓度对 BPE 光催化降解的影响
 $\text{pH} = 6.0$ ， $[\text{BPE}] = 4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{T O}_2] = 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
Fig 3 Effect of the β -CD concentration on photocatalytic oxidation of BPE

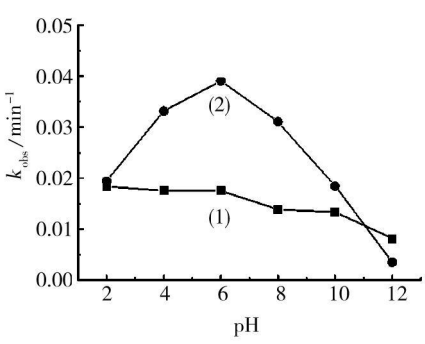


图 4 pH 值对 BPE 光催化降解的影响
(1) T O_2 + BPE, (2) T O_2 + BPE + β -CD
Fig 4 Effect of the pH on photocatalytic oxidation rates of BPE

由图 4 可知, BPE 在没有经过 β -CD 分子识别的光催化降解体系中, 光降解速率随着 pH 值的增加而降低, 这可能是因为 BPE 在碱性条件下容易形成酚氧负离子, 由于 pH 值的升高, TiO_2 表面由带正电荷转为带负电荷, 使得 TiO_2 对酚氧负离子吸附减弱, 光催化降解速率降低. 而体系中加入 β -CD 后, 由于 BPE 与 β -CD 的包结作用及 β -CD 在 TiO_2 表面的吸附作用, 导致其光降解速率先增加后降低. 在 $\text{pH} = 6.0$ 时有较高的光降解速率, 这可能与 β -CD 在 TiO_2 表面的吸附有关, Lu 等^[9] 认为在酸性或碱性条件下 β -CD 在 TiO_2 表面的吸附相对较弱, 而在 $\text{pH} = 6.0$ 时, β -CD 在 TiO_2 表面能获得最大的吸附量. 因此, 在 β -CD 存在的光降解体系中, BPE 在 $\text{pH} = 6.0$ 时可以获得较高的光降解速率.

2.4 BPE 光降解动力学分析

在光降解实验中, BPE 浓度的对数值与光照时间之间存在线性相关, 表明 BPE 的光降解属于假一级反应动力学. 在实验时, 每个浓度下 BPE 的起始速率等于对应的假一级反应动力学常数与其初始浓度的乘积, 所得数据按 Langmuir-Hinshelwood 动力学模式拟合:

$$R = - \text{d}C / \text{d}t = k_{\text{re}} K_{\text{s}} C / (1 + K_{\text{s}} C)$$

(1)

式中, R 为底物起始降解速率, C 为底物起始浓度, k_{re} 为反应速率常数, K_{s} 为朗格缪尔吸附常数.

然而在这里 K 并不直接等于在暗处进行吸附实验时的朗格缪尔吸附常数, 从式 (1) 可知, $1/R$ 与 $1/C$ 是线性关系, 线性方程的斜率等于 $1/(k_{\text{re}} \cdot K_{\text{s}})$, 而截距等于 $1/k_{\text{re}}$, 计算结果见表 1. 由表 1 可知, BPE 光降解的起始速率随 BPE 初始浓度的增加而加快, 并且在 β -CD 的光降解体系中, BPE 的光降解速率常数要明显高于没有 β -CD 的光降解体系, 从而可以说明, β -CD 能促进 BPE 的光催化降解.

表 1 BPE 光降解动力学分析
Table 1 Kinetics analysis of the photodegradation of BPE

体系	$C / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$R / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	动力学方程	$k_{\text{re}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
TiO_2	2.5	0.0642	$R = \frac{0.0330C}{1 + 0.115C}$ ($r_1 = 0.9991$)	0.287
	5.0	0.109		
	10.0	0.178		
	15.0	0.190		
	20.0	0.228		
TiO_2 - β -CD	2.5	0.123	$R = \frac{0.0598C}{1 + 0.0878C}$ ($r_1 = 0.9990$)	0.682
	5.0	0.298		
	10.0	0.446		
	15.0	0.520		
	20.0	0.645		

注: r_1 代表 $1/R$ 与 $1/C$ 的相关系数.

2.5 β -CD 对 BPE 光降解促进作用机制初探

BPE 在 TiO_2 表面的吸附符合朗格缪尔吸附等温线, 其吸附方程如下:

$$M^{-1} = \theta^{-1} + (K_{\text{ad}} C)^{-1}$$

(2)

式中, θ 表示 BPE 在 TiO_2 表面的最大吸附量 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), K_{ad} 表示 BPE 在 TiO_2 表面的吸附常数 ($\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$), M 为 BPE 在 TiO_2 表面的平衡吸附量 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), C 为溶液中 BPE 的平衡浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

经计算可以得出, 在 β -CD 存在的体系中, BPE 的最大吸附量及吸附常数分别为 $34.41 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.20 \times 10^{-3} \text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, 而没有 β -CD 存在的体系中, BPE 最大吸附量及吸附常数分别为 $4.93 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.28 \times 10^{-3} \text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, 由此表明, β -CD 能通过分子识别作用有效地将 BPE 分子包结在其空腔内部,

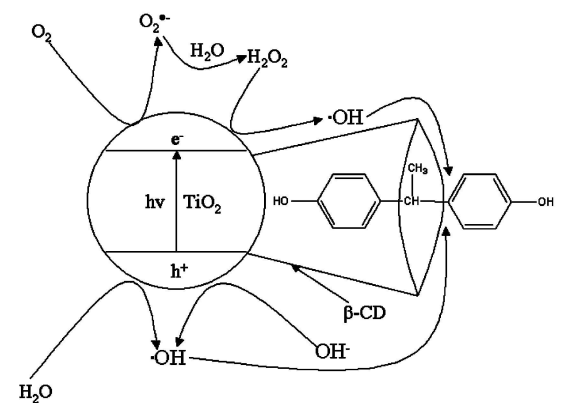


图 5 BPE 光降解促进作用机制
Fig 5 Mechanism of the enhancement of BPE photodegradation

使得更多的 BPE 分子通过 β -CD 的分子识别作用而被浓集到 TiO_2 表面，从而导致 β -CD 促进 BPE 在 TiO_2 表面的吸附，同时受 TiO_2 光致产生的羟基自由基的作用而氧化分解。进而导致其对 BPE 光降解的促进作用，为此可以提出 BPE 的光降解促进作用的三元模型 TiO_2 -BPE- β -CD (图 5)。

3 结论

- (1) β -CD 与 BPE 能形成稳定的 1:1 包结物，其包结形成常数为 $7.83 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- (2) 经 β -CD 分子识别后的 BPE 在 TiO_2 表面的最大吸附量及吸附常数大于其被识别前的最大吸附量及吸附常数。
- (3) 经 β -CD 分子识别后的 BPE 的光催化反应速率常数要大于其被识别前的反应速率常数。
- (4) 经 β -CD 分子识别后的 BPE 的光降解效率可以提高 26%。

参 考 文 献

[1] Chen M Y, Ke M, Fujita M, A cute Toxic ity, Mutagen icity, and Estrogen icity of Bisphenol A and Other Bisphenols. *Environ. Toxicol.*, 2002, **17**: 80—86

[2] 邱立勤, 耿安利, 贾培世, 化学领域的前沿——超分子化学. 化学世界, 1997, **4**: 171—177

[3] Gao S X, Wang L S, Huang Q G et al., Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by β -Cyclodextrin. *Chemosphere*, 1998, **37**: 1299—1305

[4] Wang Y, Zhou S L, Xia J R et al., Trapping and Degradation of Volatile Nitrosamines on Cyclodextrin and Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **75**: 247—254

[5] Kamiya M, Nakamura K, Sasaki C et al., Inclusion Effect of β -Cyclodextrins on the Hydrolysis of Organophosphorus Pesticide. *Chemosphere*, 1995, **30**: 653—660

[6] Michele E L, Xu G X, Lu J et al., Enhanced Fenton Degradation of Hydrophobic Organics by Simultaneous Iron and Pollutant Complexation with Cyclodextrins. *Sci. Total Environ.*, 2003, **307**: 215—229

[7] Ohno M D, Zafra A, Casado A G et al., The Use of β -Cyclodextrin Inclusion Complexes for the Analysis of Bisphenol A Residues in Water by Spectrofluorimetry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1998, **69**: 99—110

[8] Maafi M, Laass B, Aaron J J et al., Photochemically Induced Fluorescence Investigation of a β -Cyclodextrin-Azure A Inclusion Complex and Determination of Analytical Parameters. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1995, **22**: 235—247

[9] Lu P, Wu F, Deng N S, Enhancement of TiO_2 Photocatalytic Redox Ability by β -Cyclodextrin in Suspended Solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **53**: 87—93

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF BISPHENOL E
BASED ON MOLECULAR RECOGNITION

WANG Guang-hui^{1, 2} WU Feng¹ DENG Nan-sheng¹

(1) School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China

2) Department of Civil and Environmental Engineering, East China Institute of Technology, Fuzhou, 344000, China)

ABSTRACT

Photocatalytic degradation of bisphenol E based on molecular recognition was investigated in the system containing TiO_2 . The results show that BPE can form stable inclusion complex with β -cyclodextrin (β -CD) and its formation constant is $7.83 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. β -CD could increase the photodegradation efficiency by about 26% for BPE because of molecular recognition interaction. The effect of pH, initial concentration of BPE and β -CD concentration were evaluated and kinetics analysis was conducted. The enhancement of photodegradation of BPE results from the enhancement of adsorption of BPE on TiO_2 surface.

Keywords bisphenol E, photocatalytic degradation, β -cyclodextrin, molecular recognition.