

苯噻草胺光催化和直接光解影响因素和降解途径研究

秦超¹, 杨绍贵¹, 孙成¹, 蔡焕兴²

(1.南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2.常州市环境监测中心站, 江苏 常州 213000)

摘要:采用微波辅助光催化降解和直接光解实验方法,研究了苯噻草胺在光催化和直接光解两种体系下的降解情况,并考察了初始 pH 值、腐植酸浓度以及阿特拉津对其光催化降解和直接光解的影响。结果表明,在光照 4 min 内,苯噻草胺直接光解效率为 93.3%,较光催化降解效率高 28.9%;初始 pH 值从 1.88 增加至 10.28 时,苯噻草胺光催化和光解速率常数分别提高了 250% 和 58.6%;添加腐植酸对苯噻草胺的直接光解和光催化均具有抑制效应,并且抑制效应随着腐植酸浓度的增加而增加,当腐植酸浓度增加至 40 mg·L⁻¹ 时,直接光解和光催化降解速率分别降低了 51.8% 和 47.5%;10 mg·L⁻¹ 的阿特拉津抑制了苯噻草胺的前期降解,整体直接光解速率降低了 46.3%,但整体光催化降解速率没有减小。此外,采用 GC-MS 对苯噻草胺两种降解体系下的主要中间产物进行鉴定,并提出了主要的光降解途径。

关键词:苯噻草胺;光催化;直接光解;影响因素;反应途径

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)04-0806-06

Photocatalytic and Direct Photolytic Degradation of Mefenacet: Investigation of Environmental Influencing Factors and Degradation Pathway

QIN Chao¹, YANG Shao-gui¹, SUN Cheng¹, CAI Huan-xing²

(1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2.Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou 213000, China)

Abstract: Degradation of mefenacet in both microwave assisted photocatalysis and direct photolysis system was investigated in this study and the effects of initial pH value, humic acid and atrazine on both photodegradation systems were also explored. The results showed that 93.3% of mefenacet could be directly photodecomposed within 4 min, which was 28.9% higher than that of photocatalytic degradation. The photocatalytic and photolytic degradation rate constants were enhanced by 250% and 58.6%, respectively, when the initial pH value rose from 1.88 to 10.28. The presence of humic acid had displayed retardation effect on photocatalytic and photolytic degradation of mefenacet and the retardation effect became more evident as the concentration of humic acid increased. When the concentration of humic acid increased to 40 mg·L⁻¹, the direct photolytic and photocatalytic degradation rates reduced by 51.8% and 47.5%, respectively. Photocatalytic and photolytic degradation of mefenacet in the initial stage were suppressed significantly due to the presence of atrazine, and the whole direct photolytic degradation rate decreased by 46.3% while the whole photocatalytic degradation rate remained unaffected. Besides, the main intermediates during two photodecomposition systems were identified by GC-MS technique and the primary photodegradation pathways for mefenacet were proposed.

Keywords: mefenacet; photocatalysis; direct photolysis; influencing factor; degradation pathway

苯噻草胺(C₁₆H₁₄N₂O₂S)是一类含有叔胺取代基的除草剂,自上世纪 80 年代商品化以来在韩国、日本和中国广泛应用于阔叶树和杂草的控制^[1]。2001 年,苯噻草胺在日本的销售量达到 420 t^[2]。与敌草隆、西

玛津等其他除草剂不同的是,苯噻草胺对作物也有高毒性^[1]。目前有研究发现苯噻草胺对栅列藻属、小球藻属浮游生物的生长有负面作用^[3]。苯噻草胺施用于农田后,会随着地表径流扩散到水环境中并污染水体。目前日本许多河流和湖泊中可检出苯噻草胺^[4],而我国松花江流域也检测出苯噻草胺及其代谢产物^[5]。因此,对污染水环境中苯噻草胺的快速降解研究逐渐引起人们的关注。TiO₂ 光催化技术作为新兴的高级氧化技术已经在废水处理上显示出卓越的优势。本课题组

收稿日期:2009-09-15

基金项目:江苏省社会发展项目(BS2007051,BS2007026)

作者简介:秦超(1987—),女,江苏靖江人,在读硕士,主要从事光催化降解研究。E-mail:jsjqc1987@163.com

通讯作者:杨绍贵 E-mail:yangdlut@126.com

报道的微波无电极灯具有低成本、装置简单、无需外加电源等特点^[6],具有很好的应用前景。目前国内外对于三嗪类农药、有机磷和有机氯农药的光催化降解途径已有广泛深入研究,但目前尚没有对苯噻草胺的光催化降解途径的研究报道。

本文研究了微波无电极灯体系下苯噻草胺的光催化降解,并与直接光解体系比较,同时考察初始 pH 值、腐植酸以及阿特拉津的添加对苯噻草胺的两种光降解过程的影响。此外对苯噻草胺在两种降解体系下的主要中间产物进行了鉴定,提出苯噻草胺的主要可能降解途径。

1 材料与方法

1.1 试剂

苯噻草胺(Fluka)、腐植酸(Aldrich)、阿特拉津(Aldrich)、氢氧化钠、盐酸和无水硫酸钠均为分析纯。硅烷化试剂(BSTFA + TMCS, 99:1)购自美国 Supelco 公司,色谱纯乙腈和二氯甲烷购自美国 Tedia 公司。二氧化钛(P25)购自德国 Degussa 公司,含 80 %锐钛矿和 20 %金红石相。实验用水为 Milli-Q water。

1.2 光催化实验

微波辅助光催化降解实验装置参考课题组先前报道^[6],由微波炉和微波控制电源两部分组成。向平底烧瓶中依次加入一定浓度 50 mL 苯噻草胺溶液,一根无电极灯,0.025 gTiO₂,暗处振荡 30 min 达到吸附平衡。打开冷凝水,开启微波,当无电极灯在微波作用下发光时按下微波控制电源面板上定时器开始计时,反应一定时间后关闭微波,待冷却后取出全部溶液,在 10 000 r·min⁻¹ 离心 30 min,移取上清液待测。直接光解过程则不加入 TiO₂,其他步骤同上。所有反应均重复 2 次。

1.3 分析方法

1.3.1 HPLC 分析条件

采用高效液相色谱(Agilent)测定苯噻草胺的浓度,液相色谱柱为 HC-C18 柱(Agilent, 15 cm×4.6 mm),流动相为 50:50 (V/V)的乙腈和水,流速为 1 mL·min⁻¹,柱温为 30 ℃,进样量为 20 μL, DAD 检测器,检测波长为 220 nm。

1.3.2 GC-MS 样品前处理

取反应后的溶液 40 mL,加入 20 mL 二氯甲烷溶液振荡萃取 3 次,过 2 g 无水硫酸钠填充柱后旋转蒸发浓缩至 1 mL,然后用高纯氮气吹至近干,最后加入 0.1 mL 硅烷化试剂 70 ℃下衍生化 3 h。

1.3.3 GC-MS 分析条件

降解产物鉴定在气相色谱-离子阱串联质谱仪器(Agilent 5975C GC-MS)上进行。色谱柱为 HP-5MS 柱(30 m×250 μm×0.25 μm, Agilent)。升温程序:初温 60 ℃保持 1 min,然后以 8 ℃·min⁻¹ 速率升至 300 ℃。电子轰击能量为 70 eV。无分流模式,进样量 1 μL。采用 NIST2002 谱库鉴定产物。

2 结果与讨论

2.1 降解动力学

研究证实,通常有机污染物的光催化降解速率符合 Langmuir-Hinshelwood 模型^[7-8],其形式如下:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1)$$

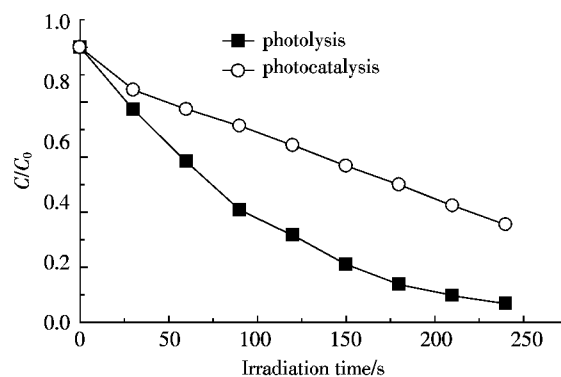
式中: C 为反应物在时间 t 时的浓度; t 为光照时间; k 为反应速率常数; K 为吸附平衡常数。

将(1)式积分简化后得到(2)式:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k't \quad (2)$$

式中: C_0 为反应物的初始浓度; k' 为假一级反应速率常数。将 $\ln(C_0/C)$ 与光照时间对应作图得到一条直线,其斜率为假一级动力学常数 k' 。

图 1 显示了苯噻草胺在有无 TiO₂ 存在下的光降解动力学情况。苯噻草胺和 TiO₂ 的初始浓度分别为 10 mg·L⁻¹ 和 500 mg·L⁻¹,初始 pH 值为 6.59。此外,对照实验表明,苯噻草胺在 TiO₂ 上的吸附可忽略,且在暗处不降解。预实验表明,TiO₂ 初始浓度为 500 mg·L⁻¹ 时,苯噻草胺的光催化降解速率最高。根据 L-H



苯噻草胺和 TiO₂ 的初始浓度分别为 10 mg·L⁻¹ 和 500 mg·L⁻¹
The initial concentrations of mefenacet and TiO₂ were 10 and 500 mg·L⁻¹, respectively.

图 1 苯噻草胺直接光解和光催化降解动力学
Figure 1 Photocatalytic and direct photolytic degradation of mefenacet

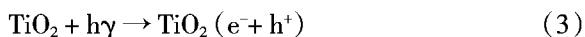
模型计算得出各自的降解动力学方程列于表1,可以看出,苯噻草胺的直接光解和光催化降解反应均遵循假一级动力学。苯噻草胺直接光解速率常数为 $0.010\ 8\ \text{s}^{-1}$,比光催化降解速率($0.004\ \text{s}^{-1}$)提高了1.7倍,在4 min照射时间内,苯噻草胺直接光解效率高达93.3%,而光催化降解效率仅有64.4%。

表1 苯噻草胺光催化和直接光解动力学参数

Table 1 Photocatalytic and direct photolytic degradation kinetic parameters of mefenacet

	降解动力学方程	$T_{1/2}/\text{s}$	R^2
直接光解	$\ln(C/C_0)=0.010\ 8t$	64.2	0.991
光催化降解	$\ln(C/C_0)=0.004t$	173.3	0.986

苯噻草胺直接光解和光催化的原理有着本质差别。苯噻草胺最大吸收波长为220 nm,在紫外区域有较大吸收,因此在无电极灯照射下,生成相应的激发态(单重态或三重态),随后迅速发生直接光解。而 TiO_2 在紫外线照射下,表面产生电子空穴对(式3),空穴捕获水中的 OH^- 产生 $\cdot\text{OH}$ (式4),电子则与水中的氧气反应生成 O_2^- (式5),苯噻草胺被 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 氧化降解。



本实验中苯噻草胺在220 nm紫外区域有最大吸收,无电极灯的主要发射波长是254 nm,因此苯噻草胺在无电极灯照射下吸收紫外光而迅速直接光解。在光催化体系下, TiO_2 颗粒吸收紫外线产生电子空穴对,减弱了入射光的强度,苯噻草胺光催化降解相比直接光解速率降低。直接光解和光催化效率的高低与被降解物质的光吸收区域有关。西玛津的紫外吸收区域与苯噻草胺相似,在254 nm紫外照射下直接光解速率也较光催化速率慢,但将紫外光发射波长调整至300 nm和350 nm后,直接光解效率低于20%,光催化速率显著高于直接光解速率^[14]。但罗丹明和孔雀石绿在550 nm和618 nm可见光区域有最大吸收,在紫外无电极灯照射下不能直接光解,加入 TiO_2 后能迅速发生光催化降解^[6,15]。因此对于在紫外区域有强烈吸收的物质,直接光解效率优于光催化降解效率。

2.2 初始pH值的影响

由于农药在实际排放过程中pH值范围波动较大,而pH也是影响光降解的重要因素之一,本研究考察了初始pH值对苯噻草胺的光催化和光降解速率的

影响。从图2可以看出,当pH值从1.88升至10.28时,苯噻草胺光催化和光解速率均明显增加,降解速率常数分别提高250%和58.6%。而当pH值从10.28升至11.8时,苯噻草胺光催化速率略微降低,光解速率则显著降低22.5%。因此得出本研究中苯噻草胺光降解最佳效率在初始pH值为10.28左右。

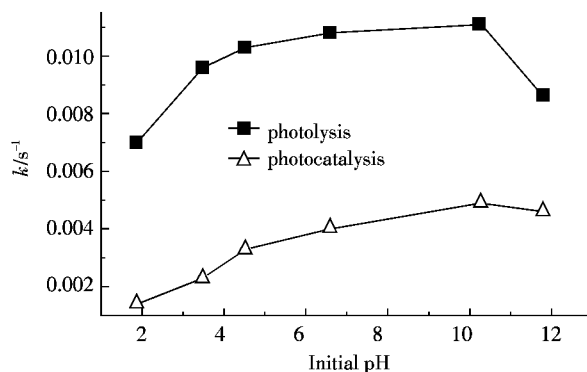


图2 初始pH值对苯噻草胺光催化和光降解影响

Figure 2 Effect of initial pH value on the photocatalytic and direct photolytic degradation of mefenacet

在光催化体系中, TiO_2 受到禁带宽度能量大于3.2 eV的光照射下产生电子空穴对,因此pH值升高,溶液中 OH^- 的浓度增加,促使空穴光致氧化 OH^- 产生更多的 $\cdot\text{OH}$ (式6)^[9],从而提高光催化效率。而在直接光解体系中,pH值的升高一方面提高了溶液中亲核试剂(OH^-)的浓度,另一方面中和水中生成的不利于光解反应的质子^[10],从而加快光解速率。



2.3 腐植酸的影响

地表水中可溶性有机质(DOM)的主要成分是腐殖质。作为水中的主要发色团,腐殖质在河流和湖泊中光化学过程起着主导作用。腐殖质吸收紫外线或太阳光辐射后形成活性氧中间体,可能影响有机物的光致转化过程^[11]。本实验通过添加腐植酸模拟自然水环境下腐殖质对苯噻草胺光催化和直接光解的影响。由图3(a)和(b)可以看出,在10~40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,腐植酸对苯噻草胺的直接光解和光催化均具有抑制效应,且抑制效应随着腐植酸浓度的增加而增加。当腐植酸浓度增加至40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,直接光解和光催化降解速率分别降低了51.8%和47.5%。

腐植酸在190~220 nm紫外区域有很大吸收,因此在直接光解体系中,腐植酸与苯噻草胺共同竞争可利用的光子,削弱入射光的强度,导致苯噻草胺的光解速率降低,这一现象被称为腐殖质的光过滤效

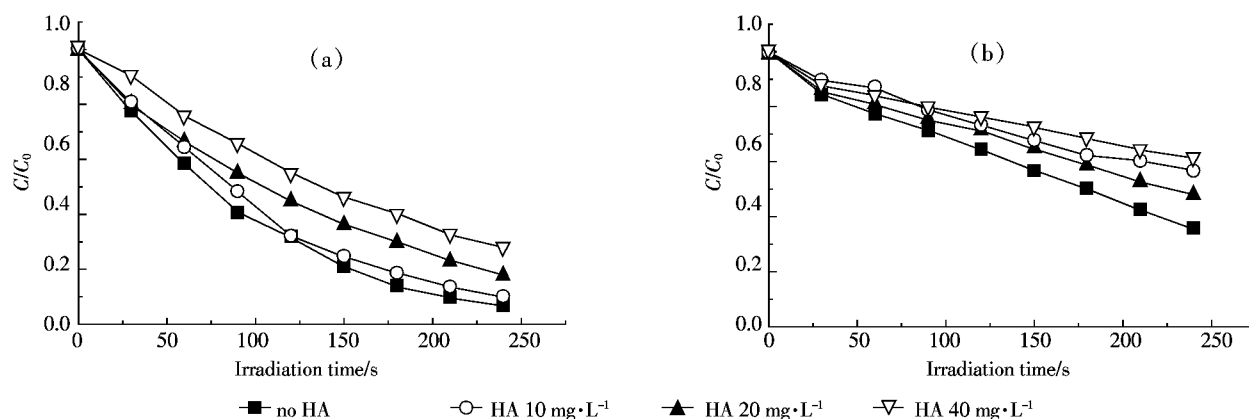


图3 腐植酸对苯噻草胺直接光解(a)和光催化降解(b)的影响

Figure 3 Effect of humic acid on direct photolytic and photo catalytic degradation of mefenacet

应^[11]。在光催化体系中,除了上述因素外,腐植酸上的许多活性官能基团如羧基,能捕获 TiO_2 表面的空穴和 $\cdot\text{OH}$ ^[12];其次腐植酸能造成 TiO_2 表面失活,并且能与有机物共同竞争 TiO_2 表面的活性位点^[13]。这些因素在一定程度上间接减缓苯噻草胺的光催化降解反应速率。

2.4 阿特拉津共存的影响

农田环境中往往施用不同种类的农药,使得实际地表水中苯噻草胺与其他各种农药共存,这种复杂体系很可能影响着苯噻草胺的光降解速率。因此本研究选用常用的除草剂阿特拉津为代表,通过添加相同浓度的阿特拉津研究对苯噻草胺的光降解过程的影响。从图4可以看出,在阿特拉津存在下,在最初的30 s内苯噻草胺的降解处于近乎停滞状态,直接光解几乎为0,光催化仅降解了4.4%,随后苯噻草胺发生迅速降解。在4 min光照时间内,阿特拉津存在下苯噻草

胺的直接光解速率常数为 0.0058 s^{-1} ,降低了46.3%;而光催化降解速率常数仍为 0.004 s^{-1} ,整体催化降解速率没有变化。

阿特拉津在220 nm紫外区域附近有最大吸收,因此在UV照射下,阿特拉津同时发生光解,并能与苯噻草胺同时竞争光子或者 TiO_2 表面的吸附位点,这些因素使得在最初的30 s内苯噻草胺的降解受到很大抑制。

2.5 主要光降解产物的鉴定

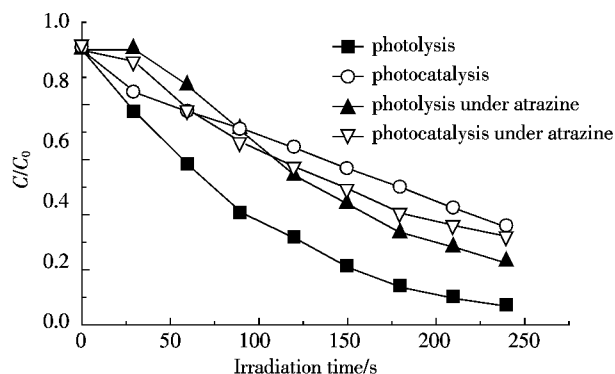
有机物在光降解反应过程中有可能生成比母体化合物毒性更大的物质,因此有必要对光降解过程中的主要产物进行鉴定。分别对苯噻草胺光催化降解11 min和直接光解4 min后的溶液进行液液萃取,衍生化后进行GC-MS分析。所有产物经NIST2002谱库比较鉴定,匹配度达85%以上。表2列出了所有检测到的中间产物的结构、保留时间和特征碎片峰。特别说明的是,表2中列出的所有产物在苯噻草胺光催化降解和直接光解过程中均有检出。

从表2中可以看出,共检测到11种产物,大致可分为几类:

- (1) 苯并噻唑类物质,包括苯并噻唑(B)和2-羟基苯并噻唑(D)。
- (2) 苯环芳香族物质,包括N-甲基-苯胺(A)、2-羟基-N-甲基乙酰苯胺(C)、N-甲基-N-苯基-乙酰胺(E)、苯酚(G)和苯甲酸(H)。
- (3) 吡啶酮类物质,即1-甲基-2-吡啶酮(F)。
- (4) 小分子有机酸,包括己酸(I)、丙二酸(J)和羟基乙酸(K)。

2.6 降解途径推测

根据上述产物的结构,推测苯噻草胺光催化降解



苯噻草胺和阿特拉津初始浓度均为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Both of the initial concentrations of mefenacet and atrazine were $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图4 阿特拉津存在下对苯噻草胺直接光解和光催化降解的影响

Figure 4 Photocatalytic and direct photolytic degradation of mefenacet in the presence of atrazine

和直接降解反应的主要可能途径如图 5 所示。尽管光催化和光降解的机理完全不同,但本实验中检测到两种体系下降解产物没有差别,因此我们推测苯噻草胺在两种体系下降解途径基本一致。从图 5 可以看出,苯噻草胺的光降解主要包括 5 个途径,主要活性部位是酰胺键和醚键。

途径 1 是酰胺键的断裂:酰胺键在光照下或者空穴的作用下发生光致断裂,生成 N-甲基-苯胺(A)和 2-苯并噻唑基-乙酸。但是在本实验中未检测到 2-苯并噻唑基-乙酸,推测可能是该物质不稳定,极易被进一步降解。

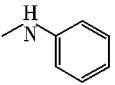
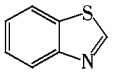
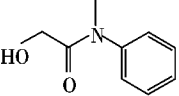
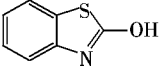
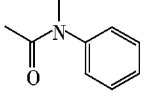
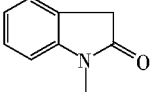
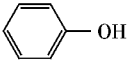
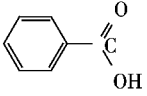
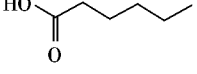
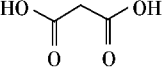
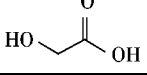
途径 2 是醚键断裂反应:依次生成相应的苯并噻唑(B)、2-羟基-N-甲基乙酰苯胺(C)和 2-羟基苯并

噻唑(D)、N-甲基-N-苯基-乙酰胺(E)。而 N-甲基-N-苯基-乙酰胺(E)能进一步发生缩合反应(途径 3)生成 1-甲基-2-吲哚啉酮(F)。随后这些物质继续脱烷基并且羟基化(途径 4)生成苯酚(G)和苯甲酸(H),最后发生苯环的开环继续矿化(途径 5)生成己酸(I)、丙二酸(J)和羟基乙酸(K)。

3 结论

(1)苯噻草胺光催化降解和直接光解均遵循假一级动力学方程,其中直接光解效率优于光催化降解效率。光催化和光解速率均随着初始 pH 值的升高而明显增加。腐植酸对苯噻草胺的直接光解和光催化均具有抑制效应,并且抑制效应随着腐植酸浓度的增加而

表 2 GC-MS-EI 检测的苯噻草胺光降解产物
Table 2 The main photodegradation intermediates indentified by GC-MS-EI

产物名称	产物结构	保留时间/min	碎片(m/z, %)
A N-methyl-aniline		4.763	106(100), 77(20), 51(12)
B benzothiazole		6.005	135(100), 108(30), 69(15)
C 2-hydroxy-N-methyl acetanilide		9.304	106(100), 134(85), 77(55), 165(48), 51(20)
D 2-hydroxybenzothiazole		13.85	151(100), 96(60), 123(56), 57(20)
E N-methyl-N-phenyl-acetamide		8.093	106(100), 43(88), 55(44), 69(44), 83(30), 77(20)
F 1-methyl-2-indolinone		10.141	118(100), 147(80), 91(16)
G phenol		4.606	151(100), 166(25)
H benzoic acid		7.217	179(100), 147(90), 105(84), 51(15)
I hexanoic acid		4.643	75(100), 173(80), 117(40), 89(20)
J propanedioic acid		4.431	147(100), 73(90), 174(25), 45(10)
K glycolic acid		4.727	147(100), 73(90), 205(10), 177(10)

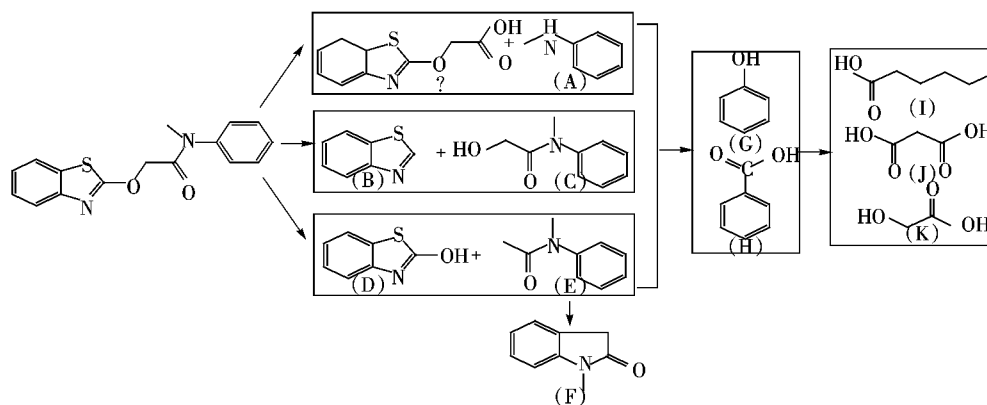


图 5 推测苯噻草胺光催化降解和直接光解主要途径

Figure 5 Proposed photocatalytic and direct photolytic degradation pathways for mefenacet

增加。在阿特拉津存在下,苯噻草胺在前期 30 s 内的光催化和直接光解处于受到很大抑制,直接光解速率降低了 46.3%,但整体光催化降解速率没有变化。

(2)苯噻草胺光催化降解和直接光解体系下的主要产物一致。实验中共检测到 11 种产物,并推测了苯噻草胺的光降解反应途径,包括酰胺键的断裂、醚键的断裂、缩合反应、脱烷基羟基化反应以及苯环开环矿化反应。

参考文献:

- [1] Liu S, Liu Y, Li J, et al. Determination of mefenacet by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection [J]. *Talanta*, 2006, 69(1):154-159.
- [2] National Institute for Environmental Studies. Accessed 30 November 2004. WebKis-Plus [DB/OL]; <http://w-chemdb.nies.go.jp/>.
- [3] Gomez de Barreda Ferraz D, Sabater C, Carrasco J M. Effects of propanil, tebufenozide and mefenacet on growth of four freshwater species of phytoplankton: A microplate bioassay[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(4):315-320.
- [4] Okamura H, Piao M, Aoyama I, et al. Algal growth inhibition by river water pollutants in the agricultural area around Lake Biwa, Japan[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117(3):411-419.
- [5] Yu Z, Liu B, Jiang Z, et al. Simultaneous determination of herbicide mefenacet and its metabolites residues in river water by solid phase extraction and rapid resolution liquid chromatography-mass spectrometry with pre-column derivatization[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(15):3090-3097.
- [6] Ju Y, Yang S, Ding Y, et al. Microwave-Assisted rapid photocatalytic degradation of malachite green in TiO_2 suspensions; Mechanism and pathways[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(44):11172-11177.
- [7] Konstantinou I K, Sakellarides T M, Sakkas V A, et al. Photocatalytic degradation of selected s-triazine herbicides and organo-phosphorus insecticides over aqueous TiO_2 suspensions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(2):398-405.
- [8] Cao Y, Yi L, Huang L, et al. Mechanism and pathways of chlorfenapyr photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO_2 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10):3373-3377.
- [9] Dai K, Peng T, Chen H, et al. Photocatalytic degradation and mineralization of commercial methamidophos in aqueous Titania suspension[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5):1505-1510.
- [10] Ma C W, Chu W. Photodegradation mechanism and rate improvement of chlorinated aromatic dye in non-ionic surfactant solutions[J]. *Water Research*, 2001, 35(10):2453-2459.
- [11] Corin N S, Backlund P H, Kulovaara M A M. Photolysis of the resin acid dehydroabietic acid in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(11):2231-2236.
- [12] Garbin J R, Milori D M B P, Simoes M L, et al. Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(9):1692-1698.
- [13] Lin C, Lin K-S. Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO_2/UV ; The effects of humic substances and organic mixtures[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(10):1872-1877.
- [14] Chu W, Rao Y, Hui W Y. Removal of simazine in a UV/ TiO_2 heterogeneous system[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(15):6944-6949.
- [15] He Z, Yang S, Ju Y, et al. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO_2 supported on activated carbon; Mechanism implication[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(2):268-272.