

# TiO<sub>2</sub> 光催化降解有机磷农药的研究

王健孙鸿 (运城学院应用化学系, 山西运城 044000)

**摘要** [目的] 探讨以TiO<sub>2</sub>作催化剂的光催化法降解有机磷农药的可行性。[方法] 用TiO<sub>2</sub>作催化剂, 测其对乙酰甲胺磷、乐果、氧化乐果、久效磷4种市售农药的光解效果。[结果] 结果表明, 随着TiO<sub>2</sub>用量的增加, 光解率也增大; 有机磷农药的降解率与其结构有关。[结论] 用TiO<sub>2</sub>作催化剂光降解有机磷农药是可行的。

**关键词** 光催化降解; 有机磷农药; TiO<sub>2</sub>

中图分类号 X592 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)05-02165-02

## Research on the Degradation of Organic Phosphorus Pesticide with TiO<sub>2</sub> photocatalytic

WANG Jian et al (Department of Applied Chemistry, College of Yuncheng, Yuncheng, Shanxi 044000)

**Abstract** [Objective] The feasibility of the degradation of organic phosphorus pesticides with photocatalytic method with the TiO<sub>2</sub> as catalyst was explored. [Method] The effect of TiO<sub>2</sub> catalyst on the photolysis degradation of four kinds of commercial pesticide such as acephate, dimethoate, omethoate and monocrotophos was measured. [Results] The results showed that the photolysis rate of pesticide was increased with the increment of the amount of TiO<sub>2</sub>; and the degradation rate of organic phosphorus pesticide was related to its structure. [Conclusion] It was feasible to degrade the organic phosphorus pesticide with TiO<sub>2</sub> as catalyst.

**Key words** Photocatalytic degradation; Organic phosphorus pesticide; TiO<sub>2</sub>

有机磷农药是世界上生产和使用最多的农药品种。为了减少农药的污染, 农药生产过程中排放的废水以及贮槽、贮罐的洗涤废水都需要处理<sup>[1]</sup>。目前, 有机磷农药的降解研究一般都以细菌<sup>[2]</sup>或真菌<sup>[3]</sup>为降解媒介, 而且国内普遍采用稀释生化法处理有机磷农药废水, 但这种方法存在着稀释倍数高(20~40倍)、负荷大、运行不稳定和二次污染等问题<sup>[4]</sup>。光催化降解是目前污染物降解方式研究的热点。光催化法是用光激发催化剂产生光生电子空穴, 光生空穴与H<sub>2</sub>O、OH<sup>-</sup>作用产生强氧化性的·OH, 无选择性地将污染物完全降解为H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等, 无二次污染。半导体TiO<sub>2</sub>材料由于本身无毒无害、性质稳定、耐磨损且价廉, 被广泛应用于光催化领域。目前, 利用半导体TiO<sub>2</sub>降解溶液中各种有机磷农药的研究较多, 多集中在有机磷农药模拟废水上<sup>[5-6]</sup>, 笔者探讨以TiO<sub>2</sub>作催化剂的光催化法处理有机磷农药模拟废水和市售有机磷农药的可行性, 以为农药污染的防治提供科学方法及理论依据。

## 1 材料与方

**1.1 试剂与仪器** 试剂: 农药(市售), 质量分数为30%的甲胺磷, 50%的乐果, 40%的氧化乐果, 40%的久效磷; TiO<sub>2</sub>(分析纯)。其他试剂均为分析纯。

仪器: 722S分光光度计; 安捷伦6890N气相色谱, 色谱柱为DB17(30 m×0.322 mm×0.25 μm), 柱温自20以80/min升温至240保持2 min, 进样口、气化室、检测器温度250, 氮气流速1.5 ml/min, 氢气流速90 ml/min。

**1.2 方法** 试验前向玻璃反应管中加入500 ml一定浓度的有机磷农药试液和一定量的TiO<sub>2</sub>, 构成悬浮体系, 置于恒温槽中, 使光催化降解温度不超过40。空气发生器的曝气头放在反应器底部间断鼓气, 在提供光催化反应所需氧的同时起搅拌作用。用400 W的高压汞灯作为光源进行照射, 光照一定时间后取样, 经离心分离, 去除光催化剂, 所得澄清液用分光光度法测定PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>浓度, 以此求出降解率, 用气相色谱

仪测定有机磷农药的浓度。

农药降解率、消失率、单位TiO<sub>2</sub>降解量以及单位时间降解量和消失量的计算方法如下:

$$\text{降解率}(\%) = \frac{\text{生成磷酸根的量}}{\text{农药溶液中磷的总量}} \times 100$$

$$\text{消失率}(\%) = \frac{\text{农药初始量} - \text{农药残留量}}{\text{农药残留量}} \times 100$$

$$\text{TiO}_2 \text{ 降解量} = \frac{\text{生成磷酸根的量}}{\text{TiO}_2}$$

$$\text{降解量} = \frac{\text{新增磷酸根的量}}{\text{时间增量}}$$

$$\text{消失量} = \frac{\text{农药消失量}}{\text{时间增量}}$$

## 2 结果与分析

**2.1 光催化降解乙酰甲胺磷** 光催化降解乙酰甲胺磷时, 通气量为2 L/min, 光照时间为2 h, 催化剂用量为0.4 g/L, 乙酰甲胺磷浓度为5×10<sup>-4</sup> mol/L。除了用分光光度法测定PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>来计算乙酰甲胺磷的降解率外, 还采用气相色谱仪测定了乙酰甲胺磷随时间的消失率。由图1可知, 乙酰甲胺磷的降解率即PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的生成率滞后于乙酰甲胺磷的消失率, 当光催化降解进行了100 min时, 乙酰甲胺磷已消失71.9%, 但PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>只生成40.4%, 说明乙酰甲胺磷先降解为中间产物, 最后才降解为PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等无机离子。由此可见, 仅仅用有机磷农药的消失率来衡量有机磷农药的光催化降解效率是不太合适的, 因为光催化降解一定时间后, 虽然有机磷农药本身不存在了, 但它转变成中间产物, 有机污染物并没有完全消除。此外, 有研究表明, 中间产物毒性比有机磷农药本身的毒性还要大, 故有机磷农药必须完全降解才能消除毒性<sup>[7]</sup>。因此, 通过测定最终产物PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>或CO<sub>2</sub>来计算其光催化降解率, 以说明光催化降解效率, 是比较合适的。

**2.2 TiO<sub>2</sub>用量对光解效果的影响** 由图2可以看出, 随着TiO<sub>2</sub>用量的增加, 乙酰甲胺磷及氧化乐果的降解率都逐渐增加。研究表明, TiO<sub>2</sub>用量存在一个最佳值, 即随着TiO<sub>2</sub>用量的增加, 降解率先升高而后降低<sup>[8]</sup>。这主要是由于起初光催化剂增加使催化表面积加大, 光利用率逐渐提高, 产生的光生空穴和电子逐渐增加, 因而降解率提高; 当体系悬浮

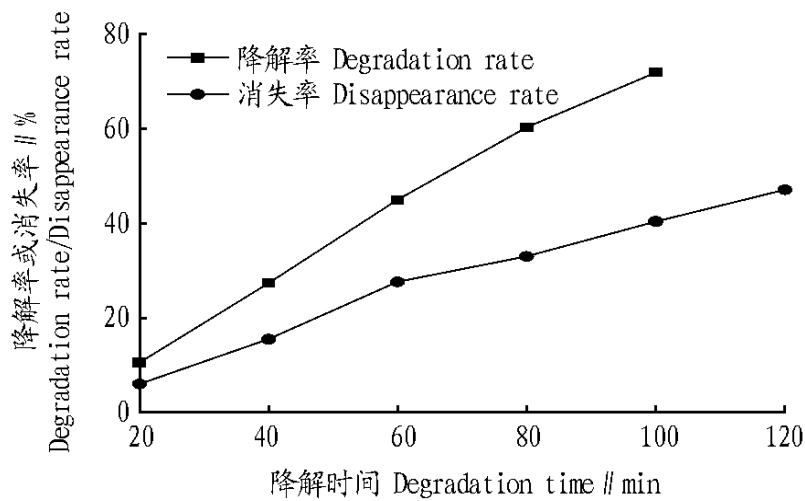


图1 乙酰甲胺磷的降解率和消失率

Fig.1 Degradation rate and disappearance rate of acephate

的催化剂增加到一定量后,催化剂对光的遮蔽和散射作用使光利用率大大降低,催化效率也随之降低<sup>[9]</sup>。太阳光  $\text{TiO}_2$  薄层光催化降解有机磷农药时,随着  $\text{TiO}_2$  薄层附着量的增加,有机磷农药的光降解率表现出先增大然后趋于不变的趋势,由于  $\text{TiO}_2$  薄层附着量达到一定值后,形成的  $\text{TiO}_2$  薄层比较致密,到达其表面的光子被全部吸收,因此  $\text{TiO}_2$  薄层表面产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2\cdot$  数基本保持不变,光降解率也趋于不变。

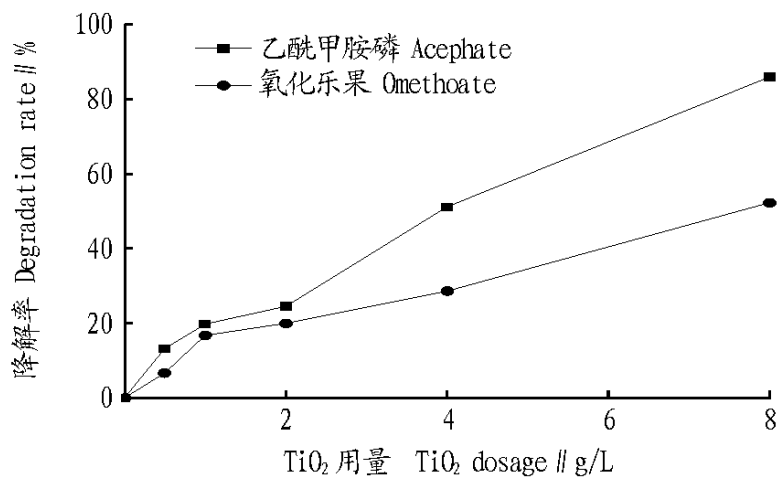


图2  $\text{TiO}_2$  用量对降解率的影响

Fig.2 Effects of  $\text{TiO}_2$  dosage on the degradation rate

**2.3 结构关系对光催化效果的影响** 用  $\text{TiO}_2$  光催化降解乙酰甲胺磷和水胺硫磷浓度均为  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 其他条件如图1所示。由图3可知,在2 h的光催化降解过程中,乙酰甲胺磷的降解率均高于水胺硫磷,说明乙酰甲胺磷完全无机化要比水胺硫磷快。这是由于尽管两者的结构类似,都含有甲氧基  $\text{CH}_3\text{O}-$  和氨基  $\text{NH}_2-$ , 但乙酰甲胺磷属硫代磷酰胺类,分子结构相对来说比较简单,而且虽然S的电负性小于O,但由于S原子易极化且P-S键分布少,造成p-重叠在3p轨道上比在2p轨道上差,从而使P-S键的强度较低,所以其反应活性较高;而水胺硫磷属硫逐磷酸酯类,分子结构则比较复杂,其中S的电负性小于O,即吸电性不如O,造成P原子的亲电性较低,故其反应活性较差<sup>[10]</sup>。此外,由于乙酰甲胺磷溶于水,而水胺硫磷不溶于水,故水胺硫磷先配成  $0.05 \text{ ml/L}$  的乙醚溶液,再按要求配成  $1 \times 10^{-4} \text{ ml/L}$  模拟废水溶液,光催化降解时乙醚也会消耗一部分  $\cdot\text{OH}$ , 从而使水胺硫磷的降解率较低。

**2.4 4种有机磷农药的光催化降解率的比较** 从图4可以看出,随着时间的延长,4种农药的降解率均增大。随着光照时间的延长,  $\text{TiO}_2$  表面将产生越来越多的电子-空穴对,相应的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2\cdot$  也随着增加,而光催化降解有机磷农药的实

质就是使具有强氧化性的  $\cdot\text{OH}$  氧化有机磷最终变成无机磷,因此随时间增加,消失率和降解率也逐渐升高<sup>[11]</sup>。陈士夫等证实,随着光照时间的继续增加,有机磷农药将被完全光催化降解成磷酸根  $\text{PO}_4^{3-}$ , 因此只要光照时间足够长,农药将完全被光催化降解成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等无机物<sup>[12]</sup>。4种市售有机磷农药的降解率按以下顺序减小:乙酰甲胺磷>乐果>氧化乐果>久效磷。而在文献[13]中,不同结构有机磷农药的降解率按以下顺序减小:硫赶磷酸酯类>磷酸酯类>硫逐硫赶磷酸酯类,即乙酰甲胺磷>氧化乐果>久效磷>乐果。试验结果与此有出入,这是因为上述降解率是针对纯有机磷农药,而试验中采用的是商品化的农药,其含有一半或一半以上的有机溶剂,有机溶剂也会与  $\cdot\text{OH}$  作用,而且不同农药的有机溶剂不一样,从而使实际应用的有机磷农药的降解难易顺序与理论预测的顺序不太一样。比较图4与图3的结果可知,商品乙酰甲胺磷的降解明显地比标样乙酰甲胺磷慢,这是由于商品乙酰甲胺磷含有其他有机溶剂及少量的乳化剂、稳定剂等,这些有机溶剂对光催化降解有较大的影响;实际上除了光催化降解乙酰甲胺磷外,还存在着光催化降解有机溶剂。因此,在光催化降解实际应用的有机磷农药的废水时,由于存在其他有机物,故必须测定TOC或COD,以确定不再存在有机碳或有机物,从而确定光催化降解已完全消除有机污染物。

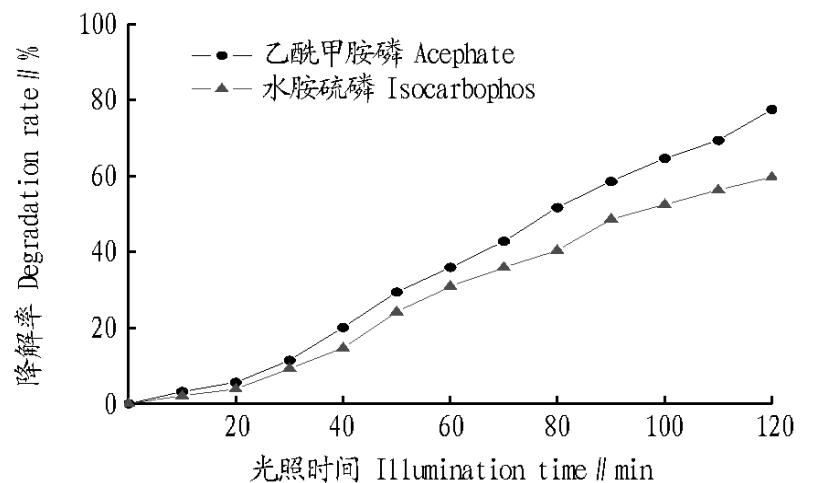


图3 乙酰甲胺磷和水胺硫磷的降解率曲线

Fig.3 The degradation rate curve of acephate and isocarbophos

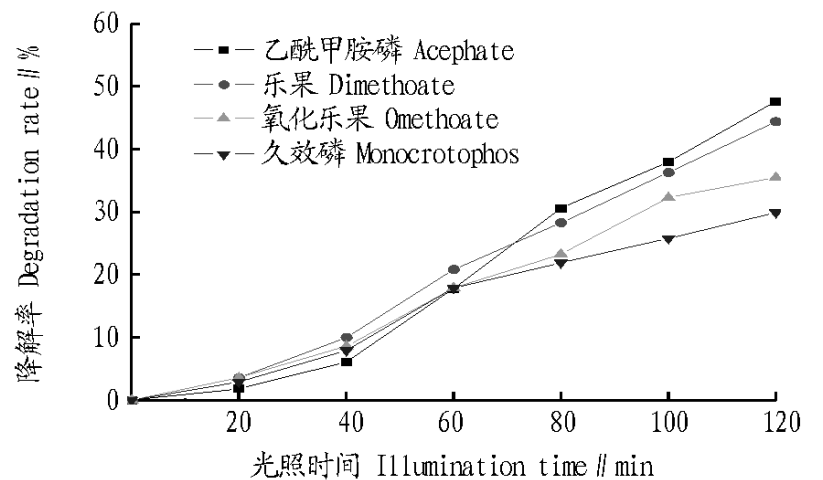


图4 4种农药的降解率曲线

Fig.4 The degradation rate curve of four kinds of pesticides

### 3 结论

用  $\text{TiO}_2$  光催化降解乙酰甲胺磷,用生成的  $\text{PO}_4^{3-}$  深度来衡量其降解效率。用分光光度法测定  $\text{PO}_4^{3-}$  来衡量光催化降解效率。  $\text{TiO}_2$  光催化降解乙酰甲胺磷和水胺硫磷的结果,显示有机磷农药的降解率与有机磷农药的结构有关系。市售

值即  $x$ , 见表5。

由表5可知, 293、283 及 273 K 贮藏温度下香菇的货架寿命分别为 5.5、9.7 和 15.88 d, 根据公式(5), 求得  $Q_{10}(273\text{ K})_{\text{感官}} = 1.8$ ;  $Q_{10}(283\text{ K})_{\text{感官}} = 1.6$ 。通过比较发现氨基酸含量的计算值  $Q_{10}$ (见表4) 最接近感官评定值, 当达到感官评定对

应的货架寿命终点时, 氨基酸含量在 299、283、273 K 时分别为 1.34、1.40、1.43 g/100 g 或与初始值之比分别为 7.3、7.6 和 7.8。因此, 氨基酸含量可作为香菇鲜度指标, 并且可作为动力学模型进行货架寿命的预测。

表5 各温度下香菇通过感官评定获得的货架寿命

Table 5 The shelf life of *Lentinula edodes* at different temperature obtained by sensory evaluation

温度 Temperature K	293	283	273
回归方程 Regression equation	$Y = -0.3593x + 4.6023$	$Y = -0.2457x + 5.1353$	$Y = -0.1286x + 5.0138$
切分点为3时的货架寿命 Shelf life at cut-off point of 3 d	5.5	9.7	15.88

注:  $x$  为贮藏天数;  $Y$  为感官评分值。

Nte:  $x$  stands for storage days and  $Y$  stands for the sensory score.

### 3 结论与讨论

(1) 山下市二等<sup>[11]</sup> 曾经对香菇鲜度进行研究, 指出香菇鲜度下降与游离氨基酸, 有机酸等含量变化有关。在贮藏过程中, 香菇颜色变化很明显, 主要是由酶促褐变引起的, 多酚氧化酶为主要的褐变酶, 因此在试验中选定氨基酸、pH 值和褐变强度这3种化学指标对不同温度下香菇品质进行动力学分析研究。

(2) 通过对香菇品质进行动力学分析, 结合感官评定, 发现氨基酸含量的变化最能反应香菇的品质变化。在香菇货架寿命终点时, 对应氨基酸的限值为 1.34 ~ 1.43 g/100 g 或是初始值的 7.3 ~ 7.8 倍。因此, 应选择氨基酸含量作为香菇的变质因子即鲜度指标。

(3) 根据  $Q_{10}(283\text{ K}) = 1.76$  和公式(5) 可求得 283 K 温度对应的货架寿命为 9.7 d, 根据公式(6) 可得在温度段(283 ~ 293 K) 内任一点温度  $T$  下货架寿命预测公式为:

$$Q_s(T) = 5.5 \times 1.76^{(293-T)/10}$$

通过计算可求得在 283 K 条件下货架寿命为 9.8 d, 与通过感官值获得的货架寿命的误差仅为 0.8%, 同样, 在温度段(273 ~ 283 K) 内任一点温度  $T$  下货架寿命预测公式为:

$$Q_s(T) = 9.7 \times 1.76^{(283-T)/10}$$

通过计算可求得在 273 K 条件下货架寿命为 17.1 d, 与通过

感官值获得的货架寿命的误差只有 7.5%。

由此可看出, 所得公式能较好预测香菇在不同温度段的货架寿命, 而且低温段的预测精度要高于高温段。

#### 参考文献

- [1] 中国农业百科全书总编辑委员会蔬菜卷编辑委员会. 中国农业百科全书·蔬菜卷[M]. 北京: 中国农业出版社, 1990: 299.
- [2] 河南省农业厅. 出口香菇保鲜贮运法[J]. 中国农业信息快讯, 2002(7): 32.
- [3] 大连轻工业学院等. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 235-237.
- [4] 王璋, 许时婴, 江波, 等. 食品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 853-855.
- [5] LABUZA T P. Application of chemical kinetics to deterioration of foods[J]. Journal of Chemical Education, 1984, 61(4): 348-357.
- [6] 杨宏顺, 冯国平, 李云飞. 嫩茎花椰菜在不同气调贮藏下叶绿素和维生素C的降解及活化能的研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(4): 172-175.
- [7] 佟懿, 谢晶. 时间温度指示器响应动力学模型的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(22): 9341-9343, 9348.
- [8] 张蓉晖, 肖凯君, 银玉容. 利用动力学理论预测蛋卷货架寿命的研究[J]. 食品研究与开发, 2001, 22(5): 51-53.
- [9] LABUZA T P, SCHMIDL M K. Use of sensory data in the shelf life testing of foods: Principles and graphical methods for evaluation[J]. Cereal Foods World, 1988, 33(2): 193-206.
- [10] LAU M H, TANG J, SWANSON B G. Kinetics of texture and color changes in green asparagus during thermal treatment[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 45(4): 231-236.
- [11] 山下市二. 香菇鲜度下降机理[J]. 国外农学: 国外食用菌, 1989(4): 24-25.
- [5] SAIYEN G, SANJAY P K, SUDHR B S, et al. Photocatalytic degradation of 3-nitrobenzenesulfonic acid in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81(3): 359-364.
- [6] HARADA K, HSANAGA T, TANAKA K. Photocatalytic degradation of organophosphorus insecticides in aqueous semiconductor suspensions[J]. Water Res, 1990, 24(11): 1415-1417.
- [7] LU M C. Pretreatment of industrial wastewaters[J]. Water Sci Technol, 1997, 36(2/3): 117-122.
- [8] 陈梅兰, 陈金媛, 蒋传庆, 等. 二氧化钛光催化降解低浓度溴氰菊酯[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(1): 13-14.
- [9] 张丽梅, 梁喜珍, 周跃明, 等. 光催化降解农药乐果的动力学研究[J]. 浙江化工, 2006, 37(5): 1-9.
- [10] 江滕永念. 有机磷农药的有机化学与生物化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981: 53.
- [11] 刘春英, 弓晓峰, 张政辉, 等. 光催化氧化法降解有机磷农药的研究[J]. 四川环境, 2006, 25(6): 5-8.
- [12] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃舞, 等. 光催化降解有机磷农药的研究[J]. 环境科学, 1995, 16(5): 61-63.

(上接第2166页)

有机磷农药可用 TiO<sub>2</sub> 光催化降解, 并且随着 TiO<sub>2</sub> 用量的增加, 光解率也增大。但由于市售有机磷农药含有大量的有机溶剂及少量的乳化剂、稳定剂导致市售农药的光催化降解的难易顺序与理论预测的顺序有出入。

#### 参考文献

- [1] MALATO S, BLANCO J, RICHER C, et al. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos[J]. Chemosphere, 1999, 38(5): 1145-1156.
- [2] 李淑彬, 钟长英. B82 细菌的筛选及降解乙酰甲胺磷的实验研究[J]. 上海环境科学, 1999, 18(12): 564-567.
- [3] 刘玉焕, 钟长英. 乙酰甲胺磷降解真菌的研究[J]. 中国环境科学, 1999, 19(2): 172-175.
- [4] 高明华, 梁载琪, 周湘梅. 乙酰甲胺磷生产废水处理试验研究[J]. 化工环境, 1999, 19(2): 69-73.