H₂O₂调控TiO₂体系中活性氧物种的产生及其五氯酚的降解过程

马海艳^{1,2}, 赵利霞^{1,2*}, 张辉¹, 郭良宏^{1,2}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: zlx@rcees.ac.cn

收稿日期: 2018-04-10; 接受日期: 2018-07-04; 网络版发表日期: 2018-09-13

国家重点研发计划(编号: 2016YFA0203102)、中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB14040100)和国家自然科学基金(编号: 21677152, 91543203, 21577156)资助项目

摘要 五氯酚的二氧化钛光催化氧化技术由于降解效率高、毒性低等优点受到了广泛关注。如何合理调控五氯酚降解过程中高毒性中间产物的产生是目前研究的热点。而五氯酚的光催化降解过程与活性氧物种的产生息息相关。基于此, 本文研究了H₂O₂的加入对3种不同类型TiO₂光催化体系中所产生的ROS包括·OH、O₂^{·-}和H₂O₂浓度及其对五氯酚降解效率和降解过程的影响。结果显示, 加入H₂O₂后, P25溶液所产生的3种ROS的量均增加, 且五氯酚的降解速率 k 增大。锐钛矿TiO₂溶液所产生的·OH减少, O₂^{·-}和H₂O₂含量增多, 五氯酚的降解速率降低。金红石相TiO₂溶液所产生的3种ROS的量均增加, 且五氯酚的降解速率提高50倍。用高效液相色谱法和发光菌抑制法分别对3种TiO₂/H₂O₂体系光催化降解五氯酚过程中所产生的中间产物及其急性毒性的影响进行了鉴定。结果显示, 降解过程中均没有高毒性中间产物四氯苯醌产生, 且降解过程中的急性毒性显著降低。这些结果表明, H₂O₂的加入可以调控TiO₂光催化体系中ROS的产生及五氯酚的降解过程, 显著降低了五氯酚降解过程中的急性毒性。

关键词 二氧化钛, 过氧化氢, 光催化降解, 活性氧, 五氯酚

1 引言

五氯酚(pentachlorophenol, PCP)是一种典型的难降解有机化合物, 其对生物体具有致癌、致畸、致突变的“三致”效应^[1]。同时, 其结构复杂, 稳定性强, 不易被微生物降解, 是公认的有毒有害污染物。而五氯酚作为氯代烃类杀虫剂和灭真菌剂, 具有低成本优势, 曾被广泛用作杀虫剂、除草剂和木材防腐剂等^[2,3]。它可以

通过废水排放、容器泄漏、农药使用等途径进入环境, 严重污染大气、土壤、地下水和地表水。因此, 除去环境中的五氯酚污染物受到了广泛关注。目前, 氯酚类物质的去除方法主要集中在生物处理法、物理化学法和化学氧化法等几种类型。这些方法通常存在处理速度慢、净化不彻底、造成二次污染等局限。而二氧化钛(TiO₂)光催化氧化技术具有氧化能力强、降解效率高、毒性低等特点, 不仅能降解、完全矿化绝大部

引用格式: Ma HY, Zhao L, Zhang H, Guo LH. H₂O₂ regulates the production of reactive oxygen species in TiO₂ system and the degradation process of pentachlorophenol. *Sci Sin Chim*, 2018, 48, doi: 10.1360/N032018-00088

分有机物,而且能杀死微生物,在五氯酚降解和治理方面得到了广泛关注^[4,5]。但在我们前期研究中发现,五氯酚在 TiO_2 光催化降解过程中产生的主要中间产物四氯苯醌毒性更强,且其在母体化合物降解完全后,仍大量存在^[6]。而四氯苯醌具有极强的肝毒性及致癌性,其可以通过Michael加成或亲核取代反应,与DNA、蛋白质等生物大分子共价结合,产生氧化性损伤^[7],这就给环境和人类健康造成更大的危害。因此,合理调控五氯酚降解过程中毒性中间产物的产生,从而降低五氯酚降解过程中的急性毒性,是目前环境化学研究的关注点之一,也是本文研究的主要目标。

五氯酚光催化降解过程与 TiO_2 光催化体系中产生的活性氧(ROS)种类和浓度密切相关。这些ROS主要包括羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)和过氧化氢(H_2O_2)等^[8-10]。通常认为, TiO_2 在紫外光照射下,可以产生电子(e_{cb}^-)-空穴(h_{vb}^+)载流子,而 h_{vb}^+ 可以与 TiO_2 表面的 OH^- 反应,生成氧化能力较强的 $\cdot\text{OH}$,其可以把许多难降解的有机物氧化成 CO_2 和 H_2O 等无机物。另外,吸附在 TiO_2 表面的 O_2 可以与具有还原性的 e_{cb}^- 生成过氧化物自由基如 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 H_2O_2 等,此类物质对有机分子也具有良好的降解效果^[11]。但是,不同晶相的 TiO_2 的光催化能力不同。Gesenhues^[12]认为,锐钛矿型 TiO_2 的光催化能力是金红石相的300~2000倍。这主要由于锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度 $E_g=3.2\text{ eV}$,大于金红石相的禁带宽度($E_g=3.1\text{ eV}$)。因此,锐钛矿 TiO_2 产生的电子-空穴对的氧化还原能力更强。锐钛矿 TiO_2 晶格中由于有较大的畸变,含有较多的缺陷和位错,因此能产生更多的氧空位来捕获电子,从而致使所产生的光生电子和空穴较易分离。而金红石相 TiO_2 对氧气的吸附能力相对较弱,产生更少的ROS^[13]。另外,锐钛矿 TiO_2 由于具有更小的晶体密度,因此具有更多的ROS产生位点^[14]。但是也有文献报道,对于从水中析氧的能力,金红石相 TiO_2 却优于锐钛矿 TiO_2 ^[15]。P25是锐钛矿和金红石相的混晶结构,其中锐钛矿约占80%,金红石相约占20%。当这两种晶相以此比例混合时,所得到的光催化效果要好于单一晶相。这主要是由于两种晶相 TiO_2 的费米能级不同,在两相界面间形成的Schottky势垒可促进电子及空穴转移、分离及迁移,从而使得颗粒内部的电子-空穴分离效果更好,生成的ROS更多,催化能力也更强^[16]。综上所述,不同晶相 TiO_2 之间催化能力的巨大差异,归根结底是由于所生成的ROS的种类及

浓度不同,进而导致其可能会影响污染物如五氯酚的降解效率和过程。

不同晶相生成ROS能力的差异,一方面与 TiO_2 表面性质有关,另一方面与ROS之间的互相转化有关。在 TiO_2 光催化体系中, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 等几种ROS同时产生,且其之间可以相互转化,尤其 H_2O_2 是一种 TiO_2 光催化过程中所产生的重要的ROS,它既可以来自于 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的自歧化,也可以来自于 $\cdot\text{OH}$ 的二聚体作用。因此, H_2O_2 的加入会对光催化体系中 $\cdot\text{OH}$ 及 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产生有很大影响^[14,17],进而可能影响五氯酚的降解过程。基于此,本文考察了 H_2O_2 的加入对3种不同晶相 TiO_2 体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 产生的影响,研究不同晶相 TiO_2 产生ROS机理的差异性,并通过加入 H_2O_2 来调控 TiO_2 光催化降解PCP过程中毒性中间产物的种类,达到避免高毒性中间产物的产生,从而降低PCP降解过程中的急性毒性的目的。

2 实验部分

2.1 试剂

实验中共用到3种商品化的纳米 TiO_2 颗粒,即金红石相(rutile, R)、锐钛矿(anatase, A)和混合相(P25, P),均购自Sigma-Aldrich公司(美国)。3种纳米 TiO_2 的参数参见我们前期实验的测定结果^[18]。其他所用试剂包括五氯酚(pentachlorophenol, PCP)、四氯苯醌(tetrachloro-1,4-benzoquinone, TCBQ)、四氯氢醌(tetrachloro-1,4-hydroquinone, TCHQ)、2,5-二氯-3,6-二羟基对苯醌(2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone, OH-DDBQ)、对苯二甲酸(terephthalic acid, TA)、2-羟基对苯二甲酸(2-hydroxyterephthalic acid, TAOH)、3,3'-[1-(苯氨酰基)-3,4-四氮唑]-二(4-甲氧基-6-硝基)苯磺酸钠(3-bis(2-methoxy-4-nitro-5-sulphophenyl)-2H-tetrazolium-5-carboxanilide, XTT)、对羟基苯乙酸(p-hydroxyphenylacetic acid, POPHA)、辣根过氧化物酶(horseradish peroxidase, HRP)和色谱级甲醇均购于Sigma-Aldrich公司(美国)。三氯-1-羟基对苯醌(trichlorohydroxy-1,4-benzoquinone, OH-TrCBQ)由朱本占课题组友情提供。本实验使用的明亮发光杆菌502 (*photobacterium phosphoreum* 502)冻干粉及其复苏液和稀释液均购自北京滨松光子技术股份有限公司(中国)。

2.2 光催化反应装置

实验中所用的光催化反应装置如图1所示. 所有的光催化反应均在一个具有冷却系统的反应箱中进行. 反应池中化合物浓度通常为: 10 μM PCP, 0.02 g/L TiO_2 和1 mM H_2O_2 . 当需要测试溶液中的ROS含量时, 反应池中溶液替换为相应的 TiO_2 或 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系. 光源采用500 W氙灯(北京畅拓科技有限公司, 中国). 实验过程中在氙灯的出光口处安装了一片365 nm滤光片和一片400 nm截止滤光片. 安装滤光片的目的包括: (1) 更方便控制样品的温度; (2) 防止PCP及中间产物的直接光解反应发生. 实验前用UV辐射计(光电仪器厂, 北京师范大学, 中国)测量了样品处365 nm的入射光光强, 所测强度为100 mW/cm^2 . 降解光照前, 样品在黑暗处搅拌30 min使其达到吸附解离平衡. 降解过程中, 样品保持在持续的磁力搅拌状态下. 需要进行HPLC或者毒性检测时, 抽取约2 mL样品, 用高速离心机在12000 r/min转速下离心10 min, 然后进行所需的分析及测定.

PCP降解速率反应常数 k 通过以下公式进行拟合, 并确定降解反应级数和速率常数^[19].

$$-\ln \frac{c_t}{c_0} = kt \quad (1)$$

式中 c_t 是降解 t 分钟后的PCP浓度, c_0 是PCP的初始浓度, t 是降解持续的时间, k 是降解速率常数(min^{-1}).

2.3 HPLC分析

使用Agilent 1260高效液相色谱仪(安捷伦公司, 美国)和分离柱(Eclipse Plus C18, 4.6 mm $\times$ 100 mm,

图1 光催化反应装置示意图(网络版彩图)

Figure 1 Experimental equipment for photocatalytic degradation of PCP (color online).

2.7 μm , 安捷伦公司, 美国)进行PCP及主要中间产物的定性及定量测定. 从正在进行光催化反应的反应池中抽取2 mL悬浮液, 经过高速离心去除 TiO_2 固体后, 将上清液直接转入液相色谱棕色小瓶中, 并用HPLC方法进行检测^[20]. 检测PCP及OH-DDBQ时, 流动相的组分为: 流动相A为pH 6.8的10 mM磷酸盐缓冲溶液; 流动相B为甲醇. 检测PCP时, A/B=30:70 (v/v), 检测波长设为220 nm; 检测OH-DDBQ时, A/B=70:30 (v/v), 检测波长设为320 nm. 检测OH-TrCBQ、TCBQ和TCHQ所用的流动相A为含0.04%三氟乙酸(体积比)的水溶液; 流动相B为甲醇. 最优的分离条件为A/B=40:60, 检测波长为294 nm. 所有的流速设为0.4 mL/min. 柱温设为35 $^{\circ}\text{C}$.

2.4 ROS检测

实验中采用TA荧光法测定溶液中所生成的 $\cdot\text{OH}$ ^[9,21]. 具体步骤如下: 光催化反应进行前, 取150 μL TA溶液(30 mM)加入100 mL TiO_2 溶液中, 搅拌均匀后, 在光源下进行照射, 并且在固定时间点取一定量样品进行离心分离后, 取上清液在Horiba Fluoromax-4荧光仪(美国)上进行荧光检测. 所加入的TA会与溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 反应生成TAOH, TAOH的荧光检测条件为: 激发波长为312 nm, 发射波长为426 nm. 采用TAOH绘制标准曲线, 进而测定 $\cdot\text{OH}$ 的浓度^[22].

实验中采用XTT分光光度法测定 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[23]. 具体步骤如下: 光催化反应进行前, 取1.8 mL XTT溶液(1 mg/mL)加入到80 mL TiO_2 溶液中, 搅拌均匀后, 在光源下进行照射. 在固定时间点取样品进行离心分离后, 取上清液在Agilent 8453 UV-Vis紫外分光光度计(美国)上检测470 nm处的吸光度(A_{470}).

本实验中采用荧光法进行 H_2O_2 浓度的测定^[24]. 在光照时, 取固定时间点的样品进行离心分离. 取上清液0.5 mL加入到0.5 mL的POPHA溶液中(8 mg POPHA及2 mg HRP溶解到50 mL 0.1 M的pH 8.8 Tris-HCl缓冲溶液中). 在37 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育30 min, 采用Horiba Fluoromax-4荧光仪(美国), 315 nm波长激发, 检测406 nm处的荧光信号强度.

2.5 急性毒性测定

实验中采用明亮发光杆菌502在光催化反应溶液中的发光抑制率(INH%)作为急性毒性大小的指标. 实

验按照《GB/T 15441-1995》标准测定. 所购买的明亮发光杆菌502冻干粉使用前均保存于-20℃环境. 使用时, 取一支明亮发光杆菌502冻干粉置于室温平衡10 min, 然后取0.5 mL复苏液加入到发光菌冻干粉瓶中, 摇匀后将溶解的冻干粉溶液置于室温下再平衡15 min即可用于样品毒性测定. 样品毒性测定前, 固定时间点取2 mL样品加入20 μL 0.02 g/L过氧化物酶溶液, 以去除溶液中的H₂O₂. 然后进行TiO₂的离心分离. 离心后, 取1 mL上清液, 并向其中加入0.1 mL发光菌离子强度调节液及20 μL明亮发光杆菌502溶液. 混匀后, 将此溶液在25℃孵育15 min后在BPCL-2-TGC超微弱化学发光仪(中国科学院生物物理所, 中国)上进行化学发光信号测定. 采用下式计算发光菌的发光信号抑制率^[25], 从而检测样品的急性毒性大小:

$$\text{INH}\% = \left(1 - \frac{\text{IT}_{15}}{\text{IT}_0 \times \text{KF}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中KF=IC₁₅/IC₀, IC₀和IT₀分别为空白溶液及样品溶液在0 min时的化学发光信号, IC₁₅和IT₁₅分别为空白溶液及样品溶液在15 min时的化学发光信号. IC₅₀的数据处理方法采用Origin软件中的“sigmoidal fit”功能对数据拟合进行计算得到.

3 结果与讨论

3.1 H₂O₂对TiO₂光催化体系中ROS产生的影响

3.1.1 H₂O₂的添加对•OH的影响

TiO₂溶液在光照条件下会生成•OH, 推测其产生机理如下^[14,26]:

我们首先对3种TiO₂生成的•OH含量进行了比较. 从图2(a)可以看出, 未添加H₂O₂时, 3种TiO₂在光照2 min条件下, 生成的•OH含量对比为: P25>锐钛矿TiO₂>金红石相TiO₂, 这也与之前的文献报道结果相符^[14,27]. 不同TiO₂之间所产生的•OH含量的差异可能是由晶相间缺陷的不同及两相界面间形成的Schottky势垒造成的^[12-16,28].

由于H₂O₂自身也是强氧化剂, 通常能够直接氧化有机物, 所以我们也考察了H₂O₂溶液在紫外光照射下所产生的•OH浓度. 从图2(a)可以看出, H₂O₂在紫外光照射下, 可以产生少量的•OH. 我们推测, H₂O₂在紫外光照射下, 可以被光子激发生成激发态H₂O₂, 激发态H₂O₂又能均裂生成•OH:

从图2(a)可以看出, 当H₂O₂与P25及金红石相TiO₂混合后再进行紫外光照射时, H₂O₂的添加大大促进了TiO₂溶液中•OH的生成. 而锐钛矿TiO₂与H₂O₂共存后, 所生成的•OH浓度反而降低. 其•OH的增加量顺序为金红石相TiO₂>P25>锐钛矿TiO₂.

从图2(b)可以看出, 加入H₂O₂后, •OH的信号随着光催化时间的延长而增加, 在4 min左右达到平衡. 所生成的•OH信号强弱为: 金红石相TiO₂/H₂O₂>P25/H₂O₂>锐钛矿TiO₂/H₂O₂. 推测加入H₂O₂使•OH信号增加的原因可能是H₂O₂与e_{cb}⁻反应或者与O₂⁻反应可以生成•OH:

图2 (a) 各种体系中所产生的•OH含量的比较; (b) 各种体系中生成的•OH含量的浓度-时间曲线(网络版彩图)

Figure 2 (a) Comparison of the •OH concentrations produced by various systems at 2 min; (b) concentration-time profiles of •OH generated in various systems (color online).

另外, H_2O_2 也可以被价带空穴(h_{vb}^+)或者 $\cdot\text{OH}$ 氧化成 $\text{O}_2^{\cdot-}$:

Kakuma等^[14]也观察到, 锐钛矿 TiO_2 溶液中加入 H_2O_2 会导致所生成的 $\cdot\text{OH}$ 含量降低. 他们推测, 在锐钛矿 TiO_2 溶液中, 反应(4)是生成 $\cdot\text{OH}$ 的主要途径. 而在锐钛矿 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中, 由于 H_2O_2 的氧化电位($E^0 = 1.48 \text{ V vs. SHE, pH } 0$)低于 H_2O ($E^0 = 2.7 \text{ V vs. SHE, pH } 0$), 反应(11)成为主要反应, 从而导致 $\cdot\text{OH}$ 含量降低. 而在金红石相 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中, H_2O_2 的加入却可以使 $\cdot\text{OH}$ 含量极大地提高(图2(a)), 这可能是由于金红石相 TiO_2 表面吸附的 H_2O_2 可以作为催化剂促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[17].

3.1.2 H_2O_2 的添加对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的影响

TiO_2 溶液中的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 有可能来源于反应(10)和反应(11), 也有可能来源于氧气与 e_{cb}^- 的直接反应:

图3(a)为光照2 min时各种体系所产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 信号比较. 从图3(a)中可以看出, 在加入 H_2O_2 前, 3种 TiO_2 所生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 信号值大小为 $\text{P25} > \text{锐钛矿} > \text{金红石相} \text{TiO}_2$. Kakuma等^[14]使用MCLA化学发光法检测了锐钛矿及金红石相 TiO_2 在 $\text{pH } 9$ 条件下产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 结果显示, 所生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 含量是金红石相 $\text{TiO}_2 > \text{锐钛矿} \text{TiO}_2$, 与我们的结果不一致, 这可能是 pH 不同及检测方法不

同造成的差异.

加入 H_2O_2 后, 所生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的信号为 $\text{P25}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{金红石相} \text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{锐钛矿} \text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, 且 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的信号随着光催化时间的延长而增加(图3(b)). 锐钛矿 TiO_2 加入 H_2O_2 后, $\cdot\text{OH}$ 含量降低, 而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的含量升高, 说明在锐钛矿 TiO_2 溶液中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 主要来源于反应(10). 金红石相 TiO_2 加入 H_2O_2 后, $\cdot\text{OH}$ 含量和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的含量均升高, 说明在金红石相 TiO_2 溶液中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 主要来源于反应(11)和(12).

3.1.3 H_2O_2 的添加对 H_2O_2 浓度的影响

根据文献报道, H_2O_2 的生成途径包括^[14,29]:

本实验中, 加入 H_2O_2 前, 测试的 H_2O_2 浓度结果表明, 3种 TiO_2 所生成的 H_2O_2 浓度大小为 $\text{P25} > \text{锐钛矿} \text{TiO}_2 > \text{金红石相} \text{TiO}_2$ (图4(a)), 与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成结果相一致, 说明在3种类型的 TiO_2 溶液中, 反应(15)和(16)在 H_2O_2 的生成机理中均占据重要地位.

加入 H_2O_2 后, 3种 TiO_2 溶液中的 H_2O_2 均有所增加. 但是结果显示, 锐钛矿 TiO_2 中的 H_2O_2 增加仅来源于所添加的 H_2O_2 , 而不是来源于其他的ROS转换途径. 综合考虑锐钛矿 TiO_2 溶液中加入 H_2O_2 后导致 $\cdot\text{OH}$ 信号的降低, 我们推测, 在锐钛矿 TiO_2 溶液中, $\cdot\text{OH}$ 在 H_2O_2 的生成过程中起到关键作用:

图3 (a) 各种体系中所产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 信号的比较; (b) 各种体系中生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的信号-时间曲线

Figure 3 (a) Comparison of the signals of $\text{O}_2^{\cdot-}$ generated in various systems at 2 min; (b) signal-time profiles of $\text{O}_2^{\cdot-}$ generated in various systems (color online).

图4 (a) 各种条件下所产生的 H_2O_2 浓度的比较; (b) 各种条件下生成的 H_2O_2 的浓度-时间曲线(网络版彩图)

Figure 4 (a) Comparison of the H_2O_2 concentrations generated in various systems at 2 min; (b) concentration-time profiles of H_2O_2 generated in various systems (color online).

3.2 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系用于光催化降解PCP

3.2.1 对PCP降解速率的影响

首先考察了加入 H_2O_2 前后对PCP降解率及降解速率 k 的影响。从图5及表1可以看出, 加入 H_2O_2 前, 3种类型的 TiO_2 降解PCP的 k 值为 $\text{P25} > \text{锐钛矿-TiO}_2 > \text{金红石相-TiO}_2$, 这与许多文献报道的不同晶相 TiO_2 的催化能力相一致^[14,22,30]。混合晶相P25的光催化能力远大于锐钛矿和金红石相 TiO_2 。但是当加入 H_2O_2 以后, 金红石相 TiO_2 的 k 值得到极大的提升, 是加入前的约50倍, 且3个光催化体系的 k 值大小变为金红石相 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{P25}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{锐钛矿-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 。我们推测这主要是由于PCP与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应。Mills等^[31]报道, 在P25光催化体系中, $\cdot\text{OH}$ 主要进攻PCP对位的碳原子形成半醌自由基, 随后半醌自由基可以均裂生成TCBQ和TCHQ。所生成的中间产物可以进一步与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成甲酸、乙酸等小分子。Antonopoulou等^[5]也曾探究PCP在N-F- TiO_2 光催化体系中的光催化降解, 发现PCP在pH 10的条件下主要是与 $\cdot\text{OH}$ 反应。从我们所得的实验结果可以看出, P25加入 H_2O_2 后, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 及 H_2O_2 的信号值均上升, 同时PCP的光催化降解速率 k 也增大, 说明 H_2O_2 的加入增强了P25的光催化能力。 TiO_2 (锐钛矿)加入 H_2O_2 后,

图5 不同反应体系光催化降解PCP时的降解率与降解时间关系曲线图(网络版彩图)

Figure 5 Relationship between degradation ratio and time during photocatalytic degradation of PCP in different reaction systems (color online).

表1 不同反应体系光催化降解PCP时的反应速率 k 比较

Table 1 Comparison of reaction rate k during photocatalytic degradation of PCP with different reaction systems

反应体系	k (min^{-1})	R^2
P25	0.1323	0.9959
锐钛矿- TiO_2	0.0325	0.9899
金红石相 TiO_2	0.0107	0.9916
P25/ H_2O_2	0.2929	0.9933
锐钛矿 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	0.0242	0.9951
金红石相 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	0.5081	0.9926

$\cdot\text{OH}$ 信号降低, 说明 H_2O_2 的加入反而抑制了 TiO_2 (锐钛矿)中 $\cdot\text{OH}$ 的产生。同时, H_2O_2 的加入使 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 信号增强, 说明 H_2O_2 的加入促进了锐钛矿 TiO_2 中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产生。并且加入 H_2O_2 后, 溶液中的 H_2O_2 浓度也增强。但是, 锐钛矿 TiO_2 溶液加入 H_2O_2 后, PCP的光催化降解速率 k 减小, 说明在PCP光催化降解过程中, $\cdot\text{OH}$ 起主要作用, 其浓度的大小决定了PCP的降解速率。最后, 加入 H_2O_2 后, 金红石相 TiO_2 降解PCP的能力得到了极大的提升, 甚至优于P25, 这也是由于加入 H_2O_2 后, 金红石相 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中产生的 $\cdot\text{OH}$ 更多, 从而对PCP具有更强的催化能力。

3.2.2 对中间产物的影响

在之前的关于PCP的报道中^[5,31], 均检测到TCBQ为主要的中间产物。本文用HPLC法对中间产物进行定性和定量检测, 结果发现, 用P25对PCP进行光催化降解时, 中间产物主要有TCBQ、TCHQ及OH-TrCBQ

(图6(a)). 我们在之前的工作中用电喷雾离子源-四极杆-飞行时间质谱仪(ESI-Q-TOF-MS)对P25/PCP光催化体系中所产生的主要中间产物进行了鉴定且其结果显示, 在P25/PCP光催化体系中, 所生成的中间产物主要包括TCBQ、TCHQ、OH-TrCBQ和OH-DDBQ^[6]. 其中TCBQ的毒性强于母体化合物PCP, 且是一种高毒性高活性的中间产物, 它可以与DNA发生加成反应, 从而造成DNA损伤与DNA缺陷. 而从图6(b)可以看出, 在P25/H₂O₂/PCP光催化体系中, 高毒性中间产物TCBQ及其还原态TCHQ均未检测到, 而是生成了OH-TrCBQ和少量的OH-DDBQ (图7).

我们用HPLC方法对TiO₂/H₂O₂/PCP光催化体系中

图6 用HPLC方法检测(a) P25/PCP及(b) P25/H₂O₂/PCP体系中所产生的主要中间产物

Figure 6 HPLC analysis of major intermediates produced in (a) P25/PCP and (b) P25/H₂O₂/PCP systems.

图7 用HPLC法测定(a) P25/H₂O₂/PCP、(b) 金红石相TiO₂/H₂O₂/PCP、(c) 锐钛矿TiO₂/H₂O₂/PCP光催化体系中的主要中间产物(网络版彩图)

Figure 7 HPLC analysis of concentrations of major intermediates produced in (a) P25/H₂O₂/PCP, (b) rutile/H₂O₂/PCP, and (c) anatase/H₂O₂/PCP (color online).

所产生的主要中间产物进行了测定. 从图7可以看出, 加入H₂O₂后, P25型TiO₂能够快速降解PCP, 且在降解过程中生成少量的OH-TrCBQ, 其最大浓度仅为约1 μM. 另外生成了微量的OH-DDBQ, 其浓度几乎可以忽略不计. 在降解时间达到15 min后, 无论是PCP, 还是中间产物, 均降解完全. 金红石相TiO₂本身的催化活性差于锐钛矿TiO₂, 但当金红石相TiO₂与H₂O₂共存后进行光催化降解时, 其无论是在降解母体化合物PCP方面, 还是在生成更少的中间产物方面, 均有更好的表现, 其光催化能力甚至高于P25. 这可能是由于相对金红石相TiO₂溶液, 金红石相TiO₂/H₂O₂体系能够产生更多的ROS. 而锐钛矿型TiO₂加入H₂O₂后, 也并没有生成高毒性的中间产物TCBQ, 这可能是由于锐钛矿TiO₂/H₂O₂能够产生更多的O₂^{•-}及H₂O₂, 而TCBQ可以与H₂O₂在缓冲溶液中迅速发生加成反应, 生成OH-TrCBQ, 并进一步生成OH-DDBQ^[32].

3.3 五氯酚降解过程的急性毒性研究

本文用明亮发光杆菌502测定了PCP及其光催化降解中生成的几种主要中间产物的急性毒性(IC₅₀). 从表2的数据可以看出, TCBQ的毒性要大于PCP及其他中间产物. OH-TrCBQ的毒性与PCP相当, 而TCHQ与OH-DDBQ的毒性要小于母体化合物PCP. 之前有文献报道, PCP降解过程中, 出现了毒性升高的过程^[33], 可能是降解过程中生成了更高毒性的TCBQ导致的.

进一步, 采用明亮发光杆菌发光抑制法检测了PCP/TiO₂体系及PCP/TiO₂/H₂O₂体系降解过程中的毒性变化. 在我们前期的实验中, 曾考察过TiO₂对明亮发光杆菌的毒性^[8]. 前期的实验结果表明, 即使TiO₂浓度增加到900 mg/L, 其对明亮发光杆菌仍没有明显的毒

表2 明亮发光杆菌502所测化合物的IC₅₀值^{a)}Table 2 IC₅₀ values of the compounds tested by *photobacteria phosphoreum* 502

化合物	IC ₅₀ (μM)
PCP	13.73±0.21
TCBQ	1.43±0.01
TCHQ	40.19±3.07
OH-TrCBQ	7.09±0.03
OH-DDBQ	104.72±6.14

a) IC₅₀值是通过计算标准品溶液中的发光菌的发光信号值与阴性样品对比, 发光信号被抑制了50%时所对应的浓度值

性, 且本实验在测试毒性之前, 已将TiO₂通过离心去除, 因此TiO₂本身的毒性可以忽略。图8表明, 在PCP/TiO₂体系中, 随着降解的开始, 溶液的毒性均有所增加, 这是由于降解过程中生成了高毒性的中间产物TCBQ所导致。3种TiO₂相比, P25的降解效果最好, 毒性最低。加入H₂O₂后, 3种TiO₂溶液对发光菌的抑制率INH%与加入H₂O₂前相比均下降, 且顺序为金红石相TiO₂>P25>锐钛矿TiO₂, 表明降解过程中的急性毒性均降低, 这与PCP的降解过程一致。这些结果表明, H₂O₂的加入可以调控TiO₂光催化降解PCP过程, 使其降解过程中的急性毒性显著降低。

4 结论

本文研究了H₂O₂的加入对3种TiO₂光催化过程中ROS的产生及其五氯酚降解过程的调控。结果发现, H₂O₂的加入可以促进P25和金红石相TiO₂中光催化体

图8 用明亮发光杆菌502抑制法测试(a) TiO₂/PCP体系及(b) TiO₂/H₂O₂/PCP体系降解过程中的毒性变化(网络版彩图)
Figure 8 Toxicity changes during degradation of (a) TiO₂/PCP system and (b) TiO₂/H₂O₂/PCP system (color online).

系中·OH、O₂^{·-}及H₂O₂的浓度大大增加, 对PCP的降解速率均增大, 金红石相TiO₂降解效果甚至优于P25, 对PCP降解速率提高了50倍之多, 并显著抑制了高毒性中间产物TCBQ的产生, 降低了五氯酚光催化降解过程中的急性毒性。而在锐钛矿TiO₂体系中加入H₂O₂后, ·OH浓度降低, 导致PCP的降解速率有所降低。但是由于O₂^{·-}及H₂O₂的浓度都增大, 从而避免了高毒性中间产物TCBQ及其还原态TCHQ的生成, 因此也可以调控五氯酚降解过程, 表现出更好的应用前景。

致谢 本工作得到金泽大学共同研究课题(18033)的资助及朱本占课题组的帮助, 特此一并致谢。

参考文献

- 1 Piskorska-Pliszczynska J, Strucinski P, Mikolajczyk S, Maszewski S, Rachubik J, Pajurek M. *Environ Pollut*, 2016, 208: 404–412
- 2 Tong H, Liu C, Li F, Luo C, Chen M, Hu M. *J Hazard Mater*, 2015, 298: 252–260
- 3 Khuzwayo Z, Chirwa EMN. *J Hazard Mater*, 2016, 321: 424–431
- 4 Kim JK, Choi K, Cho IH, Son HS, Zoh KD. *J Hazard Mater*, 2007, 148: 281–286
- 5 Antonopoulou M, Konstantinou I. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22: 9438–9448
- 6 Ma HY, Zhao L, Wang DB, Zhang H, Guo LH. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2870–2877
- 7 Ling B, Gao B, Yang J. *J Toxicol*, 2016, 2016: 1–8
- 8 Wang D, Zhao L, Ma H, Zhang H, Guo LH. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 10137–10145
- 9 Wang D, Zhao L, Guo LH, Zhang H. *Anal Chem*, 2014, 86: 10535–10539

- 10 Wang D, Zhao L, Guo L, Zhang H, Wan B, Yang Y. *Acta Chim Sin*, 2015, 73: 388–394
- 11 Maeda K. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2011, 12: 237–268
- 12 Gesenhues U. *Chem Eng Technol*, 2001, 24: 685–694
- 13 Chen L, Yang SD, Wang CY, Ma PC. *Ion Exch Adsorpt*, 2013, 29: 86–96 (in Chinese) [陈琳, 杨苏东, 王传义, 马鹏程. 离子交换与吸附, 2013, 29: 86–96]
- 14 Kakuma Y, Nosaka AY, Nosaka Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 18691–18698
- 15 Ohtani B, Prieto-Mahaney OO, Li D, Abe R. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2010, 216: 179–182
- 16 Li G, Gray KA. *Chem Mater*, 2007, 19: 1143–1146
- 17 Zhang J, Nosaka Y. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1383–1391
- 18 Wang D, Zhao LX, Zhang H, Guo LH. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45: 1882–1887 (in Chinese) [王丹, 赵利霞, 张辉, 郭良宏. 分析化学, 2017, 45: 1882–1887]
- 19 Lin SH, Chiou CH, Chang CK, Juang RS. *J Environ Manage*, 2011, 92: 3098–3104
- 20 Gao HY, Mao L, Li F, Xie LN, Huang CH, Shao J, Shao B, Kalyanaraman B, Zhu BZ. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 2934–2943
- 21 Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2000, 134: 139–142
- 22 Hirakawa T, Yawata K, Nosaka Y. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 325: 105–111
- 23 Li Y, Zhang W, Niu J, Chen Y. *ACS Nano*, 2012, 6: 5164–5173
- 24 Kormann C, Bahnemann DW, Hoffmann MR. *Environ Sci Technol*, 1988, 22: 798–806
- 25 Wang XH, Fan LY, Wang S, Wang Y, Yan LC, Zheng SS, Martyniuk CJ, Zhao YH. *J Hazard Mater*, 2017, 338: 458–465
- 26 Elmolla ES, Chaudhuri M. *Desalination*, 2010, 252: 46–52
- 27 Zhang J, Nosaka Y. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 166–167: 32–36
- 28 Prieto-Mahaney OO, Murakami N, Abe R, Ohtani B. *Chem Lett*, 2009, 38: 238–239
- 29 Hirakawa T, Nosaka Y. *Langmuir*, 2002, 18: 3247–3254
- 30 Guo Y, Cheng C, Wang J, Wang Z, Jin X, Li K, Kang P, Gao J. *J Hazard Mater*, 2011, 192: 786–793
- 31 Mills G, Hoffmann MR. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1681–1689
- 32 Zhu BZ, Mao L, Huang CH, Qin H, Fan RM, Kalyanaraman B, Zhu JG. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 16046–16051
- 33 Manilal VB, Haridas A, Alexander R, Surender GD. *Water Res*, 1992, 26: 1035–1038

H₂O₂ regulates the production of reactive oxygen species in TiO₂ system and the degradation process of pentachlorophenol

Hai-Yan Ma^{1,2}, Lixia Zhao^{1,2*}, Hui Zhang¹, Liang-Hong Guo^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Eco-toxicology, Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: zlx@rcees.ac.cn)

Abstract: The titanium dioxide photocatalytic oxidation technology of pentachlorophenol (PCP) has attracted widespread attention because of its high degradation efficiency and low toxicity. How to reasonably regulate the production of highly toxic intermediates during the degradation of PCP is currently the hotspot. The photocatalytic degradation of PCP is closely related to the production of reactive oxygen species (ROS). This article studied the effect of H₂O₂ addition on the production of ROS including •OH, O₂^{•-} and H₂O₂ in three different types of TiO₂ photocatalytic systems and their effects on the degradation efficiency of PCP. The results showed that after H₂O₂ was added, the amount of three kinds of ROS produced by the P25 solution increased, and the degradation rate *k* of PCP increased. The anatase TiO₂ solution produced less •OH, but more O₂^{•-} and H₂O₂ after H₂O₂ was added. The amount of three kinds of ROS produced by the rutile TiO₂ solution increased, and the degradation rate of PCP increased by 50 times. The effects of three kinds of TiO₂/H₂O₂ systems on the photocatalytic degradation of PCP and its intermediate acute toxicity were identified by high performance liquid chromatography and luminescence inhibition. The results showed that there were no highly toxic intermediate products such as tetrachloro-1,4-benzoquinone during the degradation process, and the acute toxicity during degradation was significantly reduced. These results indicated that the addition of H₂O₂ can regulate the ROS production and PCP degradation process in TiO₂ photocatalytic system, and significantly reduced the acute toxicity during the degradation of PCP.

Keywords: titanium dioxide, hydrogen peroxide, photocatalytic degradation, reactive oxygen species, pentachlorophenol

doi: [10.1360/N032018-00088](https://doi.org/10.1360/N032018-00088)