

# 法医毒物实践中五种除草剂光催化降解研究进展

成宝志 杨 斌 郭 琬

(河南科技大学 法医学院,河南 洛阳 471023)

**摘要:** 在现代农业生产中除草剂扮演着重要角色,随着其用量和使用范围的不断扩大,除草剂造成的环境污染问题也随之而来。部分除草剂化学性质稳定,不易降解,在环境中长期蓄积会威胁人类健康和生态平衡。如何有效去除水环境中残留的除草剂成为当前人们关注的焦点。光催化技术因其高效、清洁、绿色等特点是降解除草剂的有效方法,但催化降解机理尚需进一步探讨,光催化性能尚需进一步提高。本文将重点对光催化降解法医毒物实践中五种除草剂的研究情况进行综述。

**关键词:** 除草剂;光催化降解;进展

**中图分类号:** X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2020)02-0148-07

在农业现代化的进程中,除草剂的应用范围不断扩大,用量不断增长。除草剂喷施以后可通过喷雾漂移、灌溉、大气沉降和径流等综合作用进入环境水体<sup>[1-2]</sup>。水中残留的除草剂不仅对动植物有毒性作用,并且最终对人类的健康和生态环境造成威胁。例如,难以被生物降解的除草剂残留经生物富集作用后可能致癌致畸、神经中毒、对细胞生长产生抑制作用、影响生物繁殖等,因此如何有效清除水体中的除草剂污染问题成为人们日益关注的焦点。

在众多高级氧化方法中,光催化技术因其较高的催化效率、较低的能耗、环境友好等优点引起越来越多科研工作者的兴趣<sup>[3]</sup>。光催化技术的基本原理在于光催化剂吸收光能产生光生电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ ),光生电子与氧气结合生成活性氧化物种( $O_2^{\cdot-}$ )和过氧化氢( $H_2O_2$ )等,而空穴( $e^-$ )和水或者 $OH^-$ 生成羟基自由基( $HO\cdot$ ),这些生成的活性氧化物种可将污染物最终氧化降解为无机离子、 $CO_2$ 和 $H_2O$ 。利用光催化技术既能克服传统处理方法的不足,还能充分利用太阳光进行“原位降解”,实现绿色降解。除草剂的种类繁多,可分为联吡啶类、取代苯酚类、苯氧羧酸类、有机磷类、三氮苯类和其它杂环类等。法医毒物司法实践中常见的有百草枯、五氯苯酚、2,4-二氯苯氧

乙酸、草甘膦、阿特拉津(英文名称及化学结构式见表1)。本文对采用光催化方法降解这五种常见除草剂的情况进行综述,阐述不同除草剂的光催化降解性能与机理,并对光催化的发展前景进行展望。

## 1 除草剂光催化降解性能与机理

### 1.1 百草枯

百草枯是一种快速灭生性除草剂,具有触杀作用和一定的内吸作用,能迅速被植物绿色组织吸收,使其枯死。百草枯属剧毒类农药,且无特效解毒药,口服中毒死亡率极高,会对人体的肺、肝脏和肾脏有较大的损害作用<sup>[4-5]</sup>。疑似百草枯中毒者,活体可取血液、尿液等进行检测。疑似百草枯中毒致死者,要特别注意提取肺组织供检测。高效液相色谱法(HPLC)是检测百草枯的常用分析方法,因其结构中含有离子对,流动相常需添加氨类改性剂和离子对试剂,调节pH为2~4,方能改善因易与C18结合而发生的“拖尾”现象。

Kaur等<sup>[6]</sup>比较了纯品P25  $TiO_2$ 和2.5 wt% W掺杂 $TiO_2$ 在相同pH值和最适底物浓度条件下对百草枯的降解效果。研究发现2.5wt% W掺杂 $TiO_2$ 在pH为6.5,催化剂用量为 $1 g \cdot L^{-1}$ 时,

收稿日期:2019-12-12;修回日期:2020-03-10

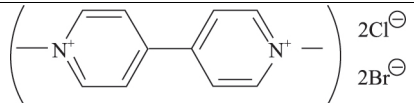
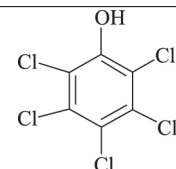
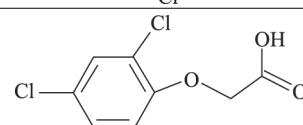
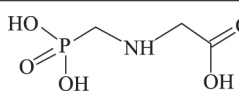
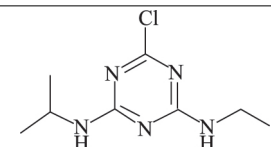
基金项目:国家自然科学基金青年基金(21603061)

第一作者简介:成宝志(1982—),男,河南汝州人,硕士研究生,研究方向为法医毒物分析。E-mail:1257644057@qq.com

通信作者简介:郭琬(1989—),女,河南洛阳人,讲师,博士,研究方向为光催化及毒物分析。E-mail:fmguoan@haust.edu.cn

表1 常见除草剂的名称及化学结构式

Tab. 1 Names and chemical structures of common herbicides

中文名称	英文名称	结构式
百草枯	paraquat	
五氯苯酚	pentachlorophenol	
2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-dichlorophenoxyacetic acid (简称: 2,4-D)	
草甘膦	glyphosate (简称: GP)	
阿特拉津	atrazine	

对浓度为 25 ppm 的百草枯降解率可达到 98% ,高于纯品 P25 TiO<sub>2</sub> 的降解效果. Khodkar 等<sup>[7]</sup> 基于有机框架结构合成了新型  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-101(Cr)@TiO<sub>2</sub> 催化剂. 实验结果显示, 在催化剂用量为 0.2 g·L<sup>-1</sup>, pH 为 7, 百草枯初始浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup> 的最适条件下, 通过 UV 光源照射  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-101(Cr)@TiO<sub>2</sub> 催化剂在 15 min 可实现对百草枯 88.39% 的降解率. Marien 等<sup>[8]</sup> 合成了 TiO<sub>2</sub>/SiC 泡沫结构催化剂用于降解百草枯, 并和短波长紫外线 UV-C(254 nm) 光解百草枯做了实验对比. 反应进行 3 h 后 UV-C 直接光解和 TiO<sub>2</sub>/SiC 泡沫结构催化剂光催化降解百草枯的 TOC 清除率分别为 4% 和 91%. TiO<sub>2</sub>/SiC 泡沫结构催化剂降解百草枯并使其完全矿化主要归因于活性物质 HO· 的产生. LC-MS 和离子色谱检测显示, 百草枯现降解为还原百草枯等含双吡啶环基的物质, 然后进一步降解为 4-羧基-1-甲基吡啶离子和短链羧酸. 只有光催化氧化才能将上述物质彻底氧化为终产物, 如 CO<sub>2</sub>. 降解机理如图 1 所示.

## 1.2 五氯苯酚

五氯苯酚因其具有良好的木材防腐作用和高效率的生物杀灭性而被广泛应用于工农业生产<sup>[9]</sup>. 氯代苯酚由于其 C-Cl 键的稳定性, 因而生物及物理

方法很难对其完全清除<sup>[10]</sup>. PCP 因其毒性和致癌性, 美国环境保护署已将其列为重点污染物, 1999 年被国际癌症研究机构列为人类可疑致癌物<sup>[11]</sup>, 并于 2017 年被国际癌症研究机构列为一类致癌物. 急性中毒者显著病症为体温上升, 高达 40℃, 大汗淋漓, 可引起肺部水肿, 失水及酸中毒, 可于 24 h 内死亡. 将检材酸化后, 用苯、氯仿等提取五氯酚, 采用气相色谱/质谱联用仪可进行检测分析.

Xie 等<sup>[12]</sup> 合成了  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO 复合光催化剂降解 PCP.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入将 ZnO 的光吸收范围从紫外光区扩展到可见光区, 同时抑制了光生电子和空穴的复合, 因此相较于纯品 ZnO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO 复合光催化剂对 PCP 具有更高的光催化活性. Antonopoulou 等<sup>[13]</sup> 利用 N-F-TiO<sub>2</sub> 光催化降解 PCP, 研究发现在模拟太阳光照射下 120 min, 可降解 95% 以上的 PCP, 反应进行 240 min 可实现较高的矿化率. PCP 主要降解途径是脱氯-羧基化反应, 光催化生成的 HO· 是主要的活性物质. 光催化降解处理后溶液的生态毒性和基因毒性降低, 证明了光催化处理 PCP 的有效性. Belarbi 等<sup>[14]</sup> 在 800℃ 下热处理白云石(D800), 然后用 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 化学修饰合成了新的光催化剂 CaD800. 光催化反应 1 h, PCP 的降解率为 95%. CaD800 与 D800 光催化降解 PCP 的降解速率常数之比为 1.58. 反应中 Ca

(OH)<sub>2</sub> 参与了 CaOHCl 和羧酸离子的生成, 进而使 PCP 开环. 光催化反应过程中的活性成分为 HO· 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>·. Ma 等<sup>[15]</sup> 通过 TiO<sub>2</sub>/UV 降解 PCP 探究了活性氧化物种在 PCP 降解过程中的作用. 经 HPLC 检测, 四氯苯醌(TCBQ)、四氯氢醌(TCHQ)、三氯羟基-1,4-苯醌(TrCBQ-OH) 和 2,5-二氯-3,6-二羟基-1,4-苯醌(DCBQ-OH) 是 PCP 降解过程中主要的中间产物. 研究发现 HO· 在 PCP 降

解过程中起主导作用; O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 在 PCP 中间产物 TCBQ 的氧化降解中起主要作用; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 PCP 中间产物 TrCBQ-OH 和 DCBQ-OH 氧化降解过程中起主要作用. TCBQ 在降解反应中最先出现, 由 HO· 氧化 PCP 产生, 然后由活性氧化物种将中间产物进一步氧化, 发生开环反应, 并最终生成 HCl, CO<sub>2</sub> 等, 见图 2. 总体来说, 活性物种 HO· 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 在 PCP 降解过程中起主导作用.

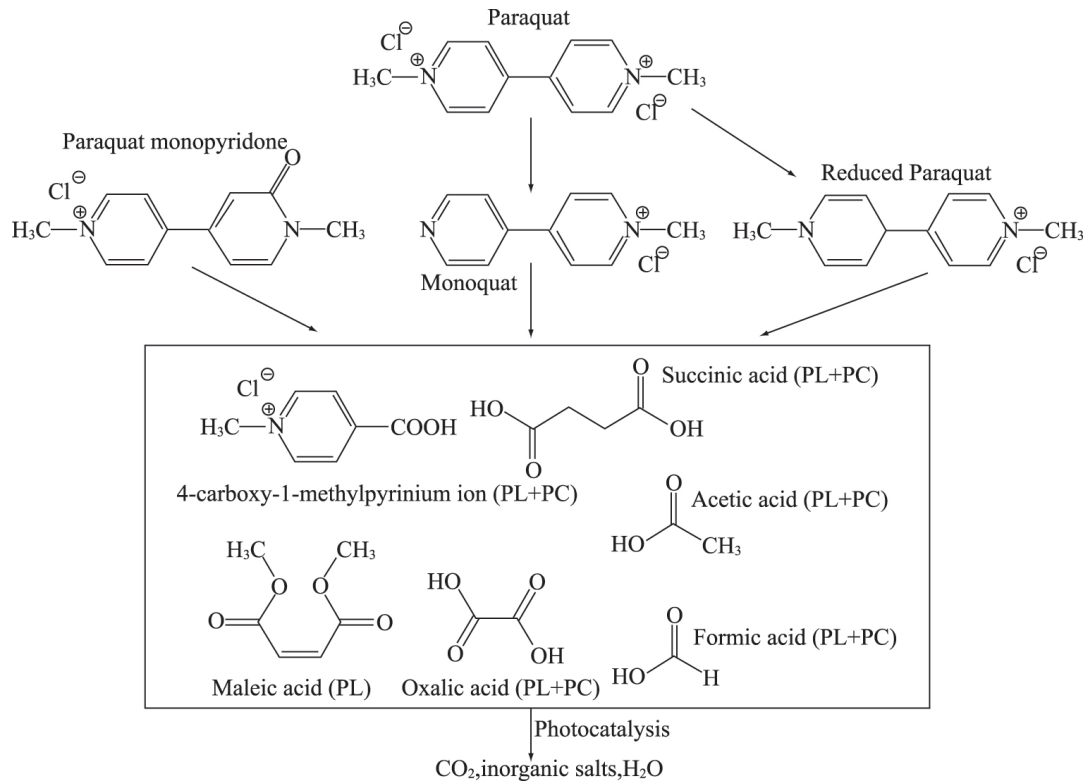


图 1 在 UV - C (254 nm) 辐射下光催化或光解百草枯的机理<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Proposed mechanism for paraquat degradation by photocatalysis or photolysis under UV - C radiation(254 nm)<sup>[8]</sup>

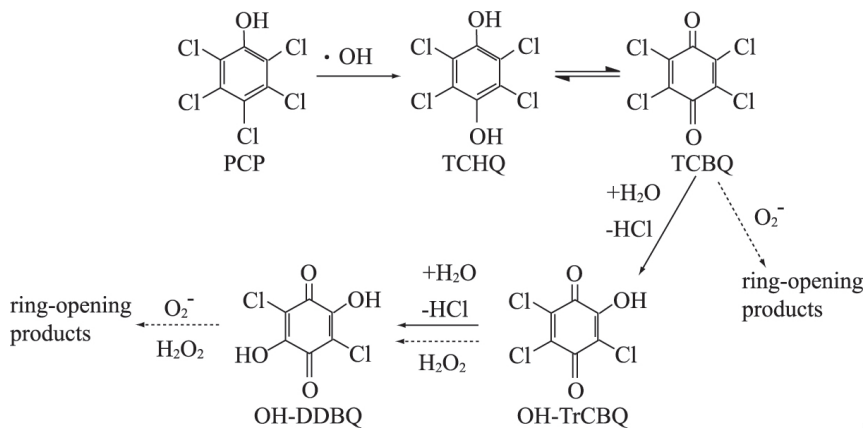


图 2 光催化降解五氯苯酚的机理<sup>[15]</sup>

Fig. 2 Proposed mechanistic steps in the photocatalytic degradation of PCP<sup>[15]</sup>

### 1.3 2,4-二氯苯氧乙酸

2,4-二氯苯氧乙酸是一种激素调节剂类除草剂,其主要用于防治谷物类农田中的阔叶杂草,是一种高风险污染物,对心脏和中枢神经系统有损害作用,且对人类和动物有致癌作用<sup>[16-17]</sup>。它可通过多种途径进入人体,并在体内广泛分布,但无优先蓄积部位。采用气相色谱/质谱联用仪可进行检测分析。

Oladipo<sup>[18]</sup>制备了WO<sub>3</sub>/MIL-53(Fe)双功能复合材料,由于WO<sub>3</sub>和MIL-53(Fe)之间的协同作用,有效抑制了光生电子(e<sup>-</sup>)和空穴(h<sup>+</sup>)的复合,从而提高了光生载流子的分离。相同实验条件下,与纯品WO<sub>3</sub>和纯品MIL-53(Fe)相比,WO<sub>3</sub>/MIL-53(Fe)双功能复合材料具有最高的2,4-D光催化降解效率,活性物质主要为h<sup>+</sup>。Mehrabadi等<sup>[19]</sup>利用TiO<sub>2</sub>改性斜沸石做为光催化剂降解2,4-

D。实验结果表明,TiO<sub>2</sub>改性斜沸石作为光催化剂可将2,4-D降解为H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>。TiO<sub>2</sub>沉积于斜沸石表面这种方法显著提高了光催化剂在太阳光照射下的光催化效率。其原因是斜沸石作为载体有助于光生电子的均匀分布同时阻止了e<sup>-</sup>和h<sup>+</sup>的复合。Sandeep等<sup>[20]</sup>采用水热法合成的TiO<sub>2</sub>光催化降解2,4-D,其在UV和可见光下降解率分别为96%和83%。原因归结于水热法合成TiO<sub>2</sub>光催化剂的纯锐钛矿相以及带隙的减小。如图3所示,1,2,4-苯三酚是2,4-D降解的主要中间产物。在降解反应中,首先e<sup>-</sup>和HO·与2,4-D反应分别生成苯氧乙酸和2,4-二氯苯酚。2,4-二氯苯酚进一步降解生成2-氯苯酚。2-氯苯酚生成多羟基化中间产物,如1,2,4-苯三酚、对氯苯二酚、2,4-二氯邻苯二酚。这些中间产物通过C-Cl键C-O键断裂而开环,并最终代谢为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O等。

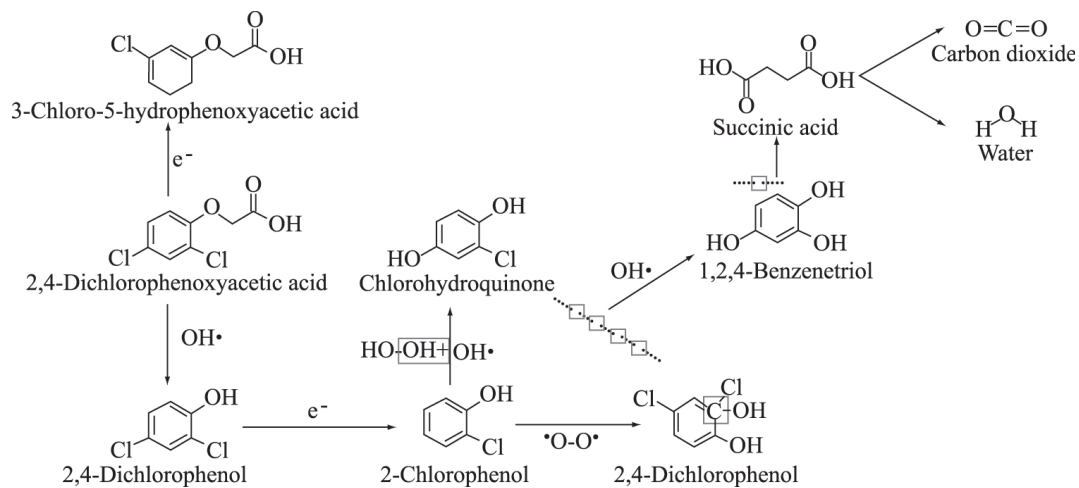


图3 光催化降解2,4-二氯苯氧乙酸的机理<sup>[20]</sup>

Fig. 3 Mechanism of photocatalytic degradation of 2,4-D<sup>[20]</sup>

### 1.4 草甘膦

草甘膦是一种广泛应用于农业生产的有机磷类除草剂。过度使用可造成土壤、水源和食物的污染,可引起严重的急慢性毒理学效应<sup>[21]</sup>。草甘膦及其代谢物无生色团或荧光基团,因此需进行柱前或柱后衍生化才能用HPLC测定。

He等<sup>[22]</sup>合成了由β-CD、O-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、MoS<sub>2</sub>组成的新型夹层复合光催化剂,用于GP的光催化降解。复合光催化剂的层状结构使得催化剂有较高的可见光吸收性能,更多的表面活性位点和较

低的e<sup>-</sup>与h<sup>+</sup>的复合率。自由基清除实验证明O<sub>2</sub><sup>-·</sup>是主要的活性物质。Wang等<sup>[23]</sup>通过高能电子束照射的方法合成了二氧化锰/石墨(MnO<sub>2</sub>/C)复合光催化剂用来降解GP。高能电子束的照射可以通过e<sup>-</sup>, e<sub>aq</sub><sup>-·</sup>, ·H的还原作用高效快捷地将MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>还原为MnO<sub>2</sub>纳米球,同时通过电子束的热和溅射效应使得石墨表面变得粗糙。在制备过程中,MnO<sub>2</sub>球状结构表面引入了大量的羟基基团,促进了MnO<sub>2</sub>通过氢键粘附于石墨粗糙的表面。实验表明合成的MnO<sub>2</sub>/C复合光催化剂有优异的纳米结构,比表面积大、分散性好、且对

太阳光敏感,因而对 GP 具有良好的吸附和光催化降解性能.  $\text{HO}\cdot$  为该光催化降解体系主要的活性物质. Luo 等<sup>[24]</sup>通过简易两部水热法合成了新型花生状  $\text{MoSe}_2/\text{BiVO}_4$  复合光催化剂降解 GP. 制备的  $\text{MoSe}_2/\text{BiVO}_4$  复合光催化剂具有比纯品  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$  更高的光催化活性,其中 0.15  $\text{MoSe}_2/\text{BiVO}_4$  ( $\text{MoSe}_2$  和  $\text{BiVO}_4$  摩尔比为 0.15) 的复合光催化剂具有最高的 GP 可见光催化活性. 新型  $\text{MoSe}_2/\text{BiVO}_4$  复合光催化剂光催化效率的显著提高归因于可见光吸收能力的提高和

异质结形成所导致的光生载流子的有效转移、增强的电荷分离效应. Cao 等<sup>[25]</sup>用溶剂热法成功合成了磁性  $\text{BiOBr}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合光催化剂. 该复合光催化剂在可见光下具有良好的光催化降解活性,反应 60 min 可降解 97% 的 GP,较纯品  $\text{BiOBr}$  相同条件下降解效率更高,其原因是光生  $e^-$  与  $h^+$  的有效分离. 猝灭实验证明,  $h^+$  是 GP 光催化降解过程中主要的活性物质. 离子色谱检测及进一步研究表明 GP 的降解开始于化合键断裂从而生成氨基甲基磷酸(AMPA) 降解途径见图 4.

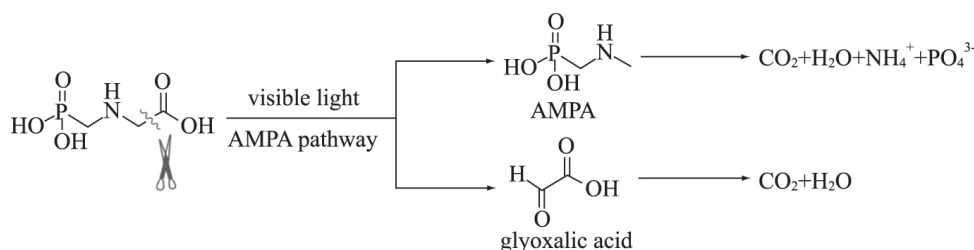


图 4 光催化降解草甘膦的机理<sup>[25]</sup>

Fig. 4 Mechanism of photocatalytic degradation of GP<sup>[25]</sup>

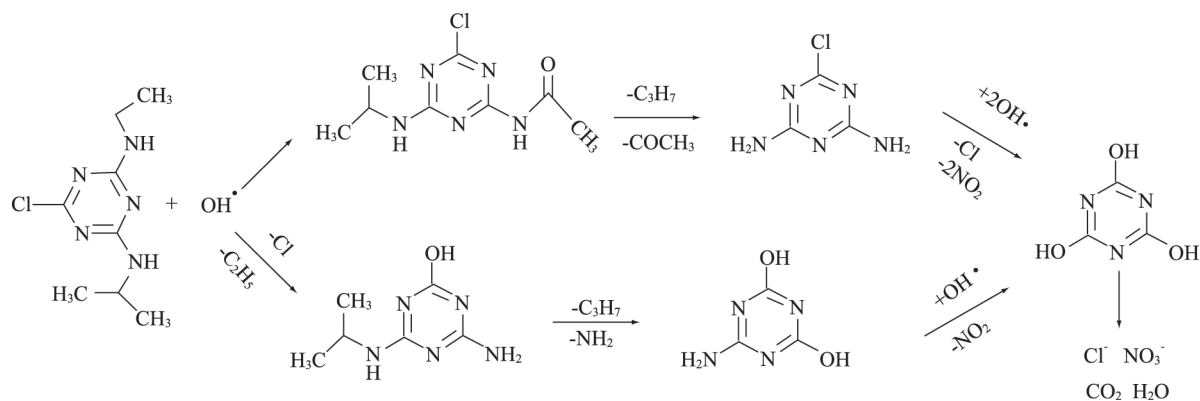
### 1.5 阿特拉津

阿特拉津又叫莠去津,是一种被广泛应用于控制玉米田间杂草的三嗪类除草剂. 阿特拉津是一种内分泌干扰物,对人类健康方面的负面影响有癌症、生殖缺陷、内分泌紊乱<sup>[26]</sup>. HPLC 是检测阿特拉津的常用分析方法.

Al - Amshany 等<sup>[27]</sup>用水热法合成  $\text{Pd}/\text{ZnWO}_4$  纳米复合材料降解水中阿特拉津. 其中 1.65% wt  $\text{Pd}/\text{ZnWO}_4$  纳米复合材料的孔径分布为 62 nm 左右,带隙低、比表面积大且  $e^-$  与  $h^+$  复合率低,因而具有最高的光催化活性. 在其它实验条件不变的情况下当  $\text{Pd}/\text{ZnWO}_4$  纳米复合材料中 Pd 的质量分数从 0 增加到 1.65% 时系统对阿特拉津的光催化效率随之从 72% 显著提高到 100%. 阿特拉津最终可被  $\text{Pd}/\text{ZnWO}_4$  纳米复合材料完全降解为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . Khava 等<sup>[28]</sup>采用超声辅助溶剂热法合成了  $\text{In}_x\text{S}_y - \text{TiO}_2 @ \text{rGO}$  纳米复合光催化剂并用来降解水中的阿特拉津. In 和 S 共掺杂  $\text{TiO}_2$  后,相较于纯品  $\text{TiO}_2$  其光谱吸收范围发生了较明显的红移.  $\text{In}_x\text{S}_y - \text{TiO}_2$  再与 rGO 复合生成  $\text{In}_x\text{S}_y - \text{TiO}_2 @ \text{rGO}$  纳米复合光催化剂,其可见光催化活性显著提高. 当  $\text{In}_x\text{S}_y - \text{TiO}_2 @ \text{rGO}$  纳

米复合光催化剂中 In 为 3 mol%, S 为 1 mol%, rGO 为 5 wt% 时,经过 20 min 的反应  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  阿特拉津溶液的光催化降解效率为 95.5%. 阿特拉津与催化剂表面的  $\text{HO}\cdot$  发生反应从而降解. He 等<sup>[29]</sup>将制备的  $\text{CuWO}_4$  ( $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 加入  $\text{TiO}_2$  光催化体系降解阿特拉津,  $\text{CuWO}_4$  加入后与  $\text{TiO}_2$  表现出协同效应,使得阿特拉津的光催化降解效率显著提高. 阿特拉津的降解效率随  $\text{CuWO}_4$  烧结温度的提高而增高,当温度超过  $\text{CuWO}_4$  的最适烧结温度(500 °C)后,降解效率下降. 光化学实验结果表明当  $\text{TiO}_2$  受到光照后光生电子从受照射的  $\text{TiO}_2$  转移到  $\text{CuWO}_4$ , 这将有利的  $\text{O}_2$  还原和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在水溶液中的生成,从而提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性. 通过对中间产物的检测探讨阿特拉津的光催化降解机理,研究发现阿特拉津三嗪环上的 3 个侧链经强氧化活性种  $\text{HO}\cdot$  进攻,发生烷基氧化、脱烷基化和脱氯羟基化等系列反应,最终被矿化为  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 见图 5. 从五种除草剂的催化降解机理来看,不同化学结构的除草剂在光催化降解过程中,起作用的活性氧化物种不同,这与除草剂自身的化学结构有关,与光催化降解的反应体系有关.



图5 光催化降解阿特拉津的机理<sup>[29]</sup>Fig. 5 Mechanism of photocatalytic degradation of atrazine<sup>[29]</sup>

## 2 除草剂光催化降解研究展望

农药残留对环境和人类健康造成严峻的威胁,通过光催化途径降解各种农药,是解决农药污染的有益探索。目前光催化技术研究重点在于进一步拓宽其可见光的吸收光谱、提高量子效率、通过生成异质结或构建 Z-direct scheme 结构复合材料减少光生电子和空穴的复合、延长催化剂的寿命及简化其回收再利用从而提高光催化技术的氧化降解效率和可操作性。未来光催化技术还可通过采用非均相反应、以及与多种技术诸如超声、离子束、fenton 氧化、电化学氧化技术等联合使用等以期达到更高的综合催化效率,向着产业化的方向发展。

### 参考文献:

- [1] 蔡云东. 软性材料负载的改性 TiO<sub>2</sub> 对水中除草剂的光催化降解[D]. 南京: 东南大学 2016.
- [2] FERNÁNDEZ - DOMENE R M, SÁNCHEZ - TOVAR R, LUCAS - GRANADOS B, et al. Elimination of pesticide atrazine by photoelectrocatalysis using a photoanode based on WO<sub>3</sub> nanosheets [J]. Chemical Engineering Journal 2018, 350: 1114 - 1124.
- [3] MATOH L, ŽENER B, KOROŠEC R C, et al. Photocatalytic water treatment [M] // Nanotechnology in Eco-efficient Construction. Woodhead Publishing 2019: 675 - 702.
- [4] RAINA S, SOOD V, SHAH B, et al. Acute herbicide poisoning: an emerging phenomenon in himachal pradesh, India [J/OL]. Recent Advances in Biology and Medicine, 2019, 5(2019), https://doi.org/10.18639/RABM.2019.881092.
- [5] 廖林川, 王玉瑾, 刘俊亭. 法医毒物分析 [M]. 第 5 版. 北京: 人民卫生出版社 2016: 262 - 263.
- [6] KAUR M, VERMA A, SETIA H, et al. Comparative study on the photocatalytic degradation of paraquat using tungsten - doped TiO<sub>2</sub> under UV and sunlight [J]. Sustainable Engineering 2019: 145 - 155.
- [7] KHODKAR A, KHEZRI S M, PENDASHTEH A, et al. Preparation and application of α - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ MIL - 101 (Cr) @ TiO<sub>2</sub> based on metal - organic framework for photocatalytic degradation of paraquat [J]. Toxicology and Industrial Health 2018, 34(12): 842 - 859.
- [8] MARIEN C B D, PIVERT M L, AZAÏS A, et al. Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV - C photolysis vs UV - C photocatalysis with TiO<sub>2</sub>/SiC foams [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 370: 164 - 171.
- [9] KHUZWAYO Z, CHIRWA E M N. The impact of alkali metal halide electron donor complexes in the photocatalytic degradation of pentachlorophenol [J]. Journal of Hazardous Materials 2017, 321: 424 - 431.
- [10] BA - ABBAD M M, TAKRIFF M S, SAID M, et al. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol using ZnO nanoparticles: study of intermediates and toxicity [J]. International Journal of Environmental Research, 2017, 11(4): 461 - 473.
- [11] MA H Y, ZHAO L X, WANG D B, et al. Dynamic tracking of highly toxic intermediates in photocatalytic degradation of pentachlorophenol by continuous flow chemiluminescence [J]. Environmental Science & Technology 2018, 52(5): 2870 - 2877.
- [12] XIE J, ZHOU Z, LIAN Y W, et al. Synthesis of α - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV - vis light irradiation [J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 2622 - 2625.

- [13] ANTONOPOULOU M ,VLASTOS D ,KONSTANTINO I. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol by N - F - TiO<sub>2</sub>: identification of intermediates ,mechanism involved ,genotoxicity and ecotoxicity evaluation [J]. Photochemical & Photobiological Sciences ,2015 ,14 ( 3 ) : 520 - 527.
- [14] BELARBI I ,CORUH A ,HAMACHA R ,et al. Development and characterization of a new dolomite - based catalyst: application to the photocatalytic degradation of pentachlorophenol [J]. Water Science and Technology , 2019 ,79(4) : 741 - 752.
- [15] MA H Y ,ZHAO L X ,GUO L H ,et al. Roles of reactive oxygen species ( ROS ) in the photocatalytic degradation of pentachlorophenol and its main toxic intermediates by TiO<sub>2</sub>/UV [J]. Journal of hazardous materials , 2019 ,369: 719 - 726.
- [16] SAFA S ,MIRZAEI M ,KAZEMI F ,et al. Study of visible - light photocatalytic degradation of 2,4 - dichlorophenoxy acetic acid in batch and circulated - mode photoreactors [J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering 2019 ,17( 1 ) :233 -245.
- [17] KAMARUDIN N S ,JUSOH R ,SETIABUDI H D ,et al. Cymbopogon nardus mediated synthesis of Ag nanoparticles for the photocatalytic degradation of 2,4 - Dichlorophenoxyacetic acid [J]. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis ,2019 ,14( 1 ) : 173 - 181.
- [18] OLADIPO A A. MIL - 53 ( Fe ) - based photo - sensitive composite for degradation of organochlorinated herbicide and enhanced reduction of Cr ( VI ) [J]. Process Safety and Environmental Protection ,2018 ,116: 413 - 423.
- [19] MEHRABADI Z ,FAGHIHIAN H. Clinoptilolite modified with TiO<sub>2</sub> for simultaneous elimination of two herbicides; 2,4 - D and MCPA by UV and sunlight - assisted photocatalytic degradation [J]. Materials Research Bulletin , 2019 ,119: 110569.
- [20] SANDEEP S ,NAGASHREE K L ,MAIYALAGAN T ,et al. Photocatalytic degradation of 2,4 - dichlorophenoxyacetic acid - A comparative study in hydrothermal TiO<sub>2</sub> and commercial TiO<sub>2</sub> [J]. Applied Surface Science 2018 ,449: 371 - 379.
- [21] GILL J P K ,SETHI N ,MOHAN A ,et al. Glyphosate toxicity for animals [J]. Environmental Chemistry Letters 2018 ,16( 2 ) : 401 - 426.
- [22] HE X F ,WU Z S ,XUE Y T ,et al. Fabrication of interlayer  $\beta$  - CD/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@MoS<sub>2</sub> for highly enhanced photodegradation of glyphosate under simulated sunlight irradiation [J]. RSC Advances 2019 ,9( 8 ) : 4635 - 4643.
- [23] WANG M ,ZHANG G L ,QIU G N ,et al. Degradation of herbicide ( glyphosate ) using sunlight - sensitive MnO<sub>2</sub>/C catalyst immediately fabricated by high energy electron beam [J]. Chemical Engineering Journal , 2016 ,306: 693 - 703.
- [24] LUO X L ,CHEN Z Y ,YANG S Y ,et al. Two - step hydrothermal synthesis of peanut - shaped molybdenum diselenide/bismuth vanadate ( MoSe<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> ) with enhanced visible - light photocatalytic activity for the degradation of glyphosate [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2018 ,532: 456 - 463.
- [25] CAO L D ,MA D K ,ZHOU Z L ,et al. Efficient photocatalytic degradation of herbicide glyphosate in water by magnetically separable and recyclable BiOBr/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites under visible light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal 2019 ,368: 212 - 222.
- [26] MOYET M A ,ARTHUR R B ,LUEDERS E E ,et al. The role of Copper ( II ) ions in Cu - BiOCl for use in the photocatalytic degradation of atrazine [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering 2018 ,6( 4 ) : 5595 - 5601.
- [27] AL - AMSHANY Z M ,HUSSEIN M A . Novel Pd/Zn - WO<sub>4</sub> nanocomposite materials for photocatalytic degradation of atrazine [J]. Applied Nanoscience 2018: 527 - 536.
- [28] KHAVAR A H C ,MOUSSAVI G ,MAHJOUR A R ,et al. Synthesis and visible - light photocatalytic activity of In ,S - TiO<sub>2</sub> @ rGO nanocomposite for degradation and detoxification of pesticide atrazine in water [J]. Chemical Engineering Journal 2018 ,345: 300 - 311.
- [29] HE D W ,YANG Y ,TANG J J ,et al. Synergistic effect of TiO<sub>2</sub> - CuWO<sub>4</sub> on the photocatalytic degradation of atrazine [J]. Environmental Science and Pollution Research 2019 ,26( 12 ) : 12359 - 12367.

( 下转第 183 页 )

lyzed ,and it was concluded that the air pollution in Yantai City was gradually reduced and began to be lower than the atmospheric capacity. This conclusion further proves that with the continuous improvement of pollution control capacity and energy conservation and emission reduction ,the current pollutant emissions of Yantai City can reach the environmentally tolerable range ,and the atmospheric environment is gradually improving. This paper provides suggestions to effectively control atmospheric pollution and improve the quality of the atmospheric environment for Yantai City ,and provides a theoretical basis for the development planning of Yantai City and the development of air pollution prevention measures by government departments.

**Keywords:** Yantai City; atmospheric environment capacity; box model

( 责任编辑 李维卫)

---

( 上接第 154 页)

**Abstract ID:** 1673-8020( 2020) 02-0148-EA

## Advances in the Photocatalytic Degradation of Five Herbicides in the Practice of Forensic Toxicology

CHENG Baozhi , YANG Bin , GUO Wan

( Faculty of Forensic Medicine , Henan University of Science and Technology , Luoyang 471023 , China)

**Abstract:** Herbicides play an important role in modern agricultural production ,but the environmental pollution caused by herbicides also follows with the continuous expansion of its dosage and range of use. Some herbicides have stable chemical properties and are not easy to degrade. Long-term environmental accumulation will threaten human health and ecological balance. How to effectively remove residual herbicides in water environment has become the focus of current attention. Photocatalytic technology is an effective method to degrade herbicides because of its high efficiency ,cleanness and green ,but the mechanism of catalytic degradation needs to be further discussed and the photocatalytic performance needs to be further improved. In this paper ,the review is focused on the research on photocatalytic degradation of herbicides in the practice of forensic toxicology.

**Keywords:** herbicides; photocatalytic degradation; progress

( 责任编辑 刘军深)