

环糊精对 Fe(Ⅲ)引发双酚 A 光降解的影响

刘延湘, 张旭, 吴峰*, 邓南圣

(武汉大学资源与环境学院, 武汉 430072)

摘要: 环糊精 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 能分别与双酚 A 形成 1:1 主-客体包结物. 在 250W 金属卤化物灯($\lambda \geq 365$ nm)光照下, 研究了在 Fe(Ⅲ)-OH 配合物体系中, 不同环糊精对双酚 A 光降解的影响. 结果表明, β -CD 能较大地促进双酚 A 的光降解, α -CD 次之, 而 γ -CD 对双酚 A 的光降解存在一定的抑制; 并且 CDs 浓度的变化对双酚 A 光降解的初始速率有明显的影响. 双酚 A 光降解的初始速率随着 β -CD 和 α -CD 浓度增大而增加, 当 β -CD = 60 $\mu\text{mol/L}$ 时达到最大, 然后随着浓度增大而降低, 而 BPA 的光降解初始速率随 γ -CD 浓度的增加总的趋势是减小的. 通过计算机软件 Gaussian98, 采用 PM3 方法模拟了环糊精与双酚 A 的包结行为, 进一步说明 3 种环糊精与双酚 A 形成主-客体包结物对光降解的影响.

关键词: 双酚 A; 环糊精; Fe(Ⅲ)-OH 配合物; 光降解; PM3

中图分类号: X13 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2008)03-0638-05

Influence of Cyclodextrins on the Photodegradation of Bisphenol A Induced by Fe(Ⅲ)

LIU Yan-xiang, ZHANG Xu, WU Feng, DENG Nan-sheng

(School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Cyclodextrins (CDs) can form a host/guest inclusion complex with bisphenol A (BPA). Under a 250 W metal halide lamp ($\lambda \geq 365$ nm), the effects of different cyclodextrins to oxidation of endocrine disrupter BPA in the Fe(Ⅲ)-hydroxyl complexes system were investigated. In the presence of α -cyclodextrin or β -cyclodextrin (α -CD or β -CD), the photodegradation efficiency of BPA can be enhanced, but γ -cyclodextrin (γ -CD) showed inhibitive effect on the photodegradation efficiency. The initial degradation rate of BPA firstly increased with increasing concentration of β -CD and α -CD from 0 to 60 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the maximum rate was reached at the β -CD concentration of 60 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and then decreased. But the initial degradation rate of BPA decreased with increasing concentration of γ -CD. Furthermore, the structures of BPA, CDs and BPA/CDs were optimized used the PM3 method in Gaussian98 software package. The results showed that BPA partly entered the cavity of CDs, which formed different super-molecular host-guest complexes, and resulted in the different photodegradation rates of BPA under UV-vis irradiation.

Key words: bisphenol A (BPA); cyclodextrin; Fe(Ⅲ)-hydroxyl complexes; photodegradation; PM3

双酚 A (BPA) 是一种全球需求量及产量都很高的化工原料, 主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂及阻燃剂等^[1]. 实验证明双酚 A 具有较强的内分泌干扰活性, 是一类典型的环境内分泌干扰物^[2]. 在其生产过程中和人类生活使用过程中, 双酚 A 可以通过各种途径进入环境, 它将对人和动物的生存造成潜在的不利影响. 所以关于含有双酚 A 废水的处理成为了环境科学研究的热点, 其中光化学处理法成为一种被推荐的方法^[3~5].

环糊精(cyclodextrins, CDs)是一类由环糊精葡萄糖基转移酶作用于淀粉所产生的一组环状低聚糖. 由于环糊精具有不同数目的葡萄糖单元, 因此可以拥有不同的空腔尺寸, 最常见的 α -环糊精(α -CD)、 β -环糊精(β -CD)、 γ -环糊精(γ -CD)分别含有 6、7 和 8 个葡萄糖单元, 环糊精内部空腔具有疏水性, 腔内电子云密度较高, 其外部有羟基而表现为亲水性, 由于这种结构的特殊性及无毒的优良性能, 可与多种

弱极性化合物或官能团结合形成稳定的主-客体包结物, 从而使环糊精在医药、食品、印染、化学分离与分析、农业、环保等领域得到广泛的应用^[6]. 特别是在处理环境污染物方面有较多的研究^[7~10], Kamiya 等^[11, 12]研究了 α -CD、 β -CD、 γ -CD 与有机磷农药形成包结物后的光降解作用, 发现 α -CD 能促进对硫磷和对氧磷的降解, β -CD 有助于对氧磷降解而抑制对硫磷降解, γ -CD 抑制对硫磷和对氧磷的降解.

由于实验手段的限制, 分子模拟在环糊精包结物结构研究中变得越来越具有实用性^[13]. 因为环糊精分子含有的原子较多, 所以以往的分子模拟多采用分子力学和分子动力学方法. 随着计算机性能的提升, 量化计算得到越来越多的应用, Huang 等^[14]采

收稿日期: 2007-04-01; 修订日期: 2007-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477031)

作者简介: 刘延湘(1966~), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为环境污染控制化学, E-mail: yxliujd@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fengwu@whu.edu.cn

用 AM1 这种半经验方法计算了 α -环糊精、 β -环糊精与安息香酸和苯酚包结的结构. 在本研究中使用了另外一种近似方法 PM3(parameter method3)来研究 BPA 与 β -环糊精包结物的结构. 虽然 PM3 是一种半经验的量化计算方法, 但是它有很高的计算性能, 往往被用于那些由于体系太大超出了从头算和密度泛函适用范围的体系, 并且可以得到较好的计算结果^[15], 另外 PM3 对于处理原子之间的氢键作用也能得到好的结果^[16].

在酸性溶液中, Fe(Ⅲ) 通过光化学反应: $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH}$ 产生羟基自由基, 能氧化水中有机污染物^[17]. 采用 250 W 金属卤化物灯 ($\lambda \geq 365 \text{ nm}$) 作为光源, 研究了 α -CD、 β -CD、 γ -CD 及其浓度对水溶液中铁 Fe(Ⅲ) 引发双酚 A 光降解的影响, 并且通过量化软件 Gaussian98, 采用 PM3 方法来模拟环糊精与双酚 A 的包结行为, 进一步说明环糊精包结作用对双酚 A 光降解的影响.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

双酚 A 为化学纯, 天津市大茂化学仪器供应站生产, 其结构如图 1. α -CD、 γ -CD 为分析纯, 上海西宝生物有限公司生产; β -CD 为分析纯, 北京双旋微生物培养基厂生产. 这 3 种环糊精的主要性质如表 1. 其他试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水.

高压液相色谱仪 (LC-10ATVP, 日本 SHIMADUZ). 荧光分光光度计 (F-4500, 日本 HITACHI). 金属卤化物灯 (250 W, 波长 $\geq 365 \text{ nm}$, 锦州晨光照明电器有限公司).

表 1 α -、 β -、 γ -环糊精主要的物理参数^[18]

Table 1 Properties of cyclodextrins

参数	α -CD	β -CD	γ -CD
葡萄糖单元数	6	7	8
分子量	972	1 135	1 297
溶解度/ $\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ (25℃)	14.5	1.85	23.2
空腔直径/ $\text{\AA}$	4.7~5.3	6.0~6.5	7.5~8.30
腔体高度/ $\text{\AA}$	7.9 $\pm$ 0.1	7.9 $\pm$ 0.1	7.9 $\pm$ 0.1
空腔体积/ $\text{\AA}^3$	174	262	427
扩散系数(40℃)	3.434	3.224	3.00
pK_a (25℃)	12.332	12.202	12.801

1.2 实验方法

配制含有一定浓度的 Fe(Ⅲ)、环糊精、双酚 A 混合溶液, 用稀盐酸溶液和稀氢氧化钠溶液调节体系至 pH 3.0, 然后分别装入石英试管中, 置于自转式光反应器中, 用 250 W 金属卤化物灯照射, 每隔一

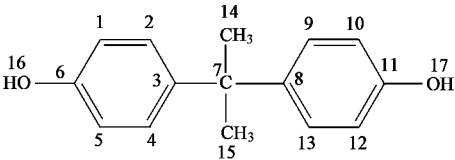


图 1 双酚 A 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of bisphenol A

定时间取样立即分析. 双酚 A 浓度用高压液相色谱法测定. 同时改变环糊精及其浓度, 实验对双酚 A 光降解的影响.

1.3 计算方法

在 Gaussian view 下建立 BPA、 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 的计算输入文件, 用 PM3 方法进行优化, 然后使用优化好的结构建立包结物的输入文件, 同样使用 PM3 方法进行结构优化, 对所有的优化结构进行了单点频率计算以保证得到最优化结构.

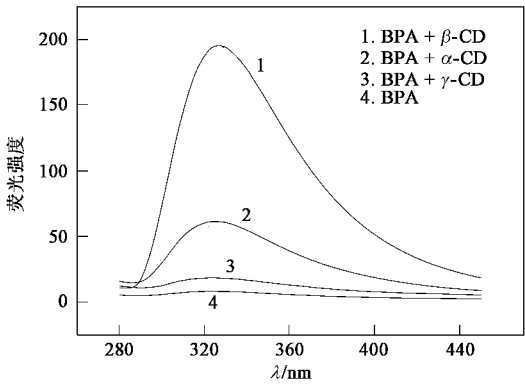
2 结果与讨论

2.1 α -CD、 β -CD、 γ -CD 与双酚 A 的包结作用

主-客体分子的包结行为可以通过红外吸收光谱、X 射线衍射、差热、热重分析、紫外吸收光谱、荧光光谱、圆二色光谱等方法进行表征^[18]. 双酚 A 本身的荧光强度较弱, CDs 加入后荧光强度明显增加, 且荧光强度随着 CDs 浓度的增大而增强, 3 种不同环糊精增强的顺序是 β -CD > α -CD > γ -CD (如图 2). 另外环糊精与双酚 A 形成包结物的包结比和包结常数可以用荧光双倒数法即改进的 Hildebrand-Benesi 方程来测定^[19], 固定客体 (BPA) 的浓度, 改变主体 (CDs) c_1 的浓度, 用 $1/\Delta F$ 对 $1/c_1$ 作图, 见图 3, 由图 3 可知, $1/\Delta F$ 与 $1/c_1$ 存在很好的线性关系, 可以推断 α 、 β 、 γ -CD 可分别与 BPA 以 1:1 的形式进行包结, 由此计算得出它们的包结常数分别为: 1.73×10^3 、 4.61×10^3 、 $2.60 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 包结常数是表示包结物稳定性的参数, 所以包结物的稳定性是 γ -CD/BPA > β -CD/BPA > α -CD/BPA.

2.2 α -CD、 β -CD、 γ -CD 对 Fe(Ⅲ) 引发双酚 A 光降解的影响

在实验条件下, 研究了 α -CD、 β -CD、 γ -CD 对 Fe(Ⅲ) 引发双酚 A 光降解的影响, 实验结果如图 4. 结果表明: 在相同条件下, β -CD 能较大地促进双酚 A 的光降解, 光照 3 h 后, 降解率提高约 22%, α -CD 次之, 而 γ -CD 的加入, 不利于双酚 A 的光降解, 表现一定的抑制作用. 从上面计算得到的包结常数大



[BPA] = 40 μmol·L⁻¹, [α-CD] = [β-CD] = [γ-CD] = 40 μmol·L⁻¹, pH = 3.0; λ_{ex} = 276 nm, λ_{em} = 325 nm

图 2 不同 CD 对 BPA 荧光强度的影响

Fig.2 Effects of different cyclodextrins on the fluorescence intensity of BPA

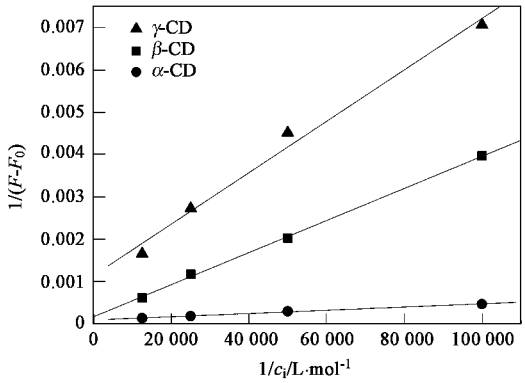
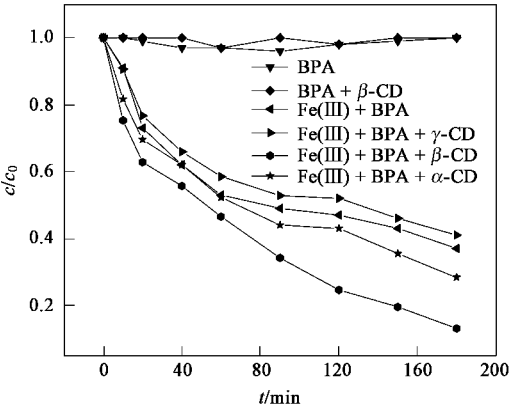


图 3 BPA/CDs 包结物的荧光双倒数图

Fig.3 Stern-Volmer plots for BPA/CDs complexes

(BPA *o*-quinone)^[21]; 或双酚 A 在羟基自由基的进攻下,在双酚 A 的酚基处断裂,形成 4-异丙基酚、对苯二酚、4-(1-羟基-1-甲基-乙基)酚和苯酚^[22]. 所以双酚 A 被 α-CD 包结不稳定(包结常数小),或完全包在腔体内(γ-CD,包结常数大),都不利于羟基自由基的进攻;而 β-CD 有中等大小的腔体,双酚 A 部分进入腔体,有利于羟基自由基进攻留在腔体外部的分子部分;另外环糊精与双酚 A 形成包结后,会导致客体分子的一些结构参数的变化,如键长明显变长,键能降低,从而可能导致底物更容易发生降解^[23].



[BPA]₀ = 40 μmol·L⁻¹, [Fe(III)]₀ = 100 μmol·L⁻¹,
[α-CD] = 60 μmol·L⁻¹, [β-CD] = 60 μmol·L⁻¹,
[γ-CD] = 60 μmol·L⁻¹, pH = 3.0

图 4 6 种环糊精对双酚 A 光降解的影响

Fig.4 Effects of α-CD, β-CD, γ-CD on the photodegradation of BPA

2.3 α-CD、β-CD、γ-CD 浓度对双酚 A 光降解的影响

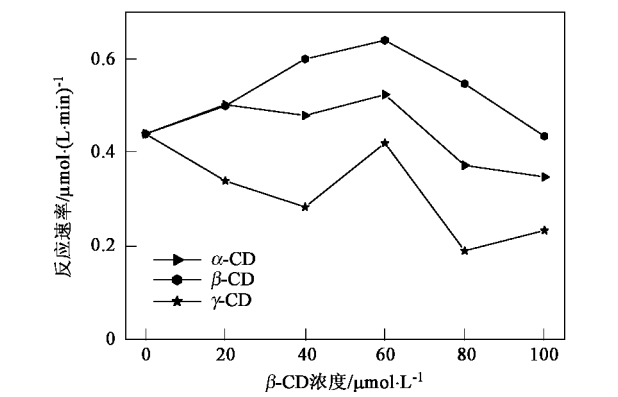
溶液中环糊精与双酚 A 形成体包结物一般是一个可逆的动态平衡过程,可用式(1)表示:



由式(1)可知形成包结物的比例与包结常数及环糊精的浓度有关,随环糊精浓度的增加,平衡向右移动,形成包结物的比例增加. 所以双酚 A 光降解的效果与包结常数及环糊精的浓度有关. 实验表明 α-CD、β-CD、γ-CD 浓度的变化对 Fe(III)引发双酚 A 光降解有明显的影 响,结果如图 5. 随环糊精浓度增大到 60 μmol/L, α-CD/BPA、β-CD/BPA 的光降解初始速率也随着增大,且当 CDs = 60 μmol/L 时,初始速率达到最大,然后随着环糊精浓度的进一步增加而减小,这是由于它与双酚 A 有可能形成 2:1 的包结物,从而增加包结物的稳定性,不利于羟基自由基的进攻,另外溶液中过量的环糊精也可能与双酚 A 竞争

小和下面的计算机模拟结果可知,不同环糊精对双酚 A 光降解的这种差异可能有 2 个方面的原因:包结物的包结常数和包结物的空间几何构象. 在酸性溶液中,通过 Fe(III)-OH 配合物光氧化-还原反应: [Fe(OH)]²⁺ + hν → Fe²⁺ + •OH 产生羟基自由基,羟基自由基氧化能力强且没有选择性,但是它在水中存在的时间非常短,所以吸附在包结物表面或接近在包结物周围的 [Fe(OH)]²⁺ 光解产生的羟基自由基能很快被双酚 A 捕获而降解. 根据报道,自由基氧化降解双酚 A 的反应机制表明:羟基自由基可能首先进攻双酚 A 中的 2 个甲基,然后导致双酚 A 的 2 个苯环开环^[20];也可能同 OH 自由基反应,生成羟基化的 BPA(儿茶酚衍生物 BPA-*o*-catechol),进而再分 2 步氧化一次脱除 1 个羟基上的 H 原子分别形成半醌式自由基(BPA-semiquinone)和邻醌结构衍生物

羟基自由基而影响双酚 A 的降解^[24]. 而 γ -CD/BPA 的光降解初始速率随着环糊精浓度的增加, 总的趋势是减小的, 但在 γ -CD = 60 $\mu\text{mol/L}$ 时有一个较大值.



[Fe(Ⅲ)]₀ = 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, [BPA]₀ = 40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.0
图 5 CDs 浓度对双酚 A 光降解速率的影响
Fig.5 Effect of the concentration of CDs on the initial rate of BPA photodegradation

2.4 环糊精与双酚 A 形成主-客体包结物的计算机模拟结果

客体分子几何形状与环糊精分子空腔的匹配程度是能否形成稳定包结物的重要因素, 客体分子与环糊精空腔相比太大或太小, 均不易被紧密包含^[25]. 使用 PM3 方法得到的双酚 A 及包结物最优化结构分别如图 6 和 7. 由图 6 可知, 经优化后的双酚 A 分子的构型为非平面型, 2 个苯环不在同一平面, 呈现一定的夹角. 由图 7 可知, 由于 3 种环糊精的腔体大小不同, 可以清楚地看出双酚 A 分子被 CD 包

结的程度也不同, 双酚 A 分子进入 γ -CD 腔体最深, 进入 β -CD 腔体的深度次之, 而很难进入 α -CD 腔体.

同时计算得到双酚 A 与 α -CD、 β -CD、 γ -CD 形成包结物的反应能如表 2, 从中发现表示形成包结物难易的参数 ΔE 都是负值, 这就清楚表示 3 种环糊精都可以和双酚 A 形成包结物, 形成包结物的稳定性按照 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 的顺序递增, 这与实验得出的结果也是一致的.

所以, 双酚 A 进入 γ -CD 腔体最深, 形成的包结物最稳定, 表现出 γ -CD 对双酚 A 光降解的抑制结果; 而双酚 A 与 β -CD 形成的包结物稳定性适中, 留在腔体外部的分子部分就是选择性反应区域, 所以表现出明显光降解增强的实验结果, 与 β -CD 形成的包结物相比, 双酚 A 与 α -CD 形成的包结物不稳定, 很容易从腔体中解析出来, 因而表现出较弱的双酚 A 光降解增强的效果.

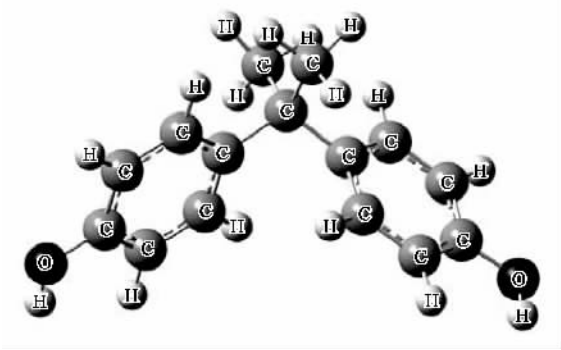


图 6 PM3 优化后的双酚 A 的构型
Fig.6 Optimized structure of BPA with PM3

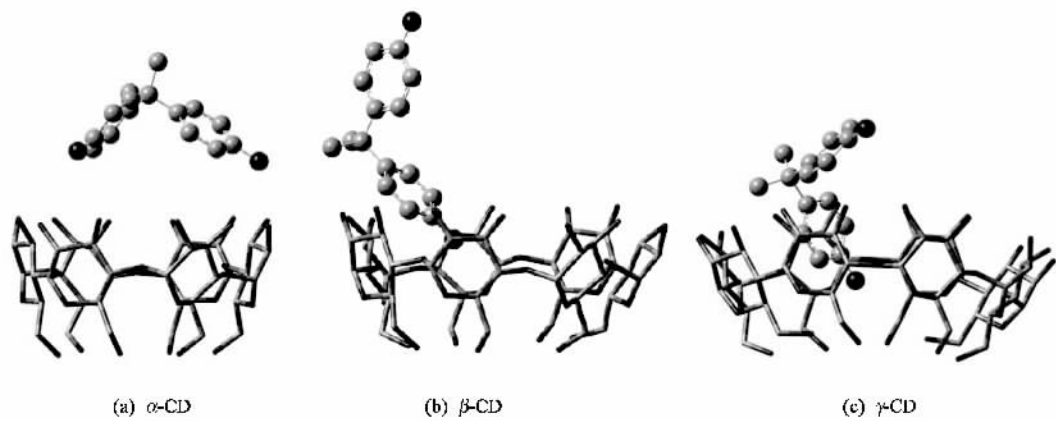


图 7 双酚 A 分子与 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 分子之间形成包结物的优化构型
Fig.7 Optimized structure of BPA/ CDs inclusion complex

表 2 双酚 A 与 α -、 β -、 γ -环糊精形成包结物的反应能¹⁾/kJ·mol⁻¹

Table 2 Interaction energies for the inclusion complexation of α -, β -, γ -CD with BPA/kJ·mol ⁻¹							
反应能	BPA	α -CD	α -CD/BPA	β -CD	β -CD/BPA	γ -CD	γ -CD/BPA
E	-223.0	-5 215.8	-5 457.3	-6 060.1	-6 307.8	-6 967.0	-7 228.8
ΔE			-18.5		-24.7		-38.8

1) E 表示物质能量, ΔE 表示形成包结物的能差, $\Delta E = E_{\text{complex}} - (E_{\text{BPA}} + E_{\text{CD}})$

3 结论

3 种环糊精: α -CD、 β -CD 和 γ -CD 分别与双酚 A 能形成 1:1 主-客体包结物, 由于双酚 A 进入 CDs 腔体的深度不同, 形成的包结物的稳定性也不同, 其中双酚 A 和 β -CD 之间有着好的适配性, 所以在铁-羟基配合物光催化体系中, β -CD 能较大地促进双酚 A 的光降解, 而 γ -CD 对双酚 A 光降解存在一定的抑制作用. 随环糊精浓度增大到 60 $\mu\text{mol/L}$, α -CD/BPA、 β -CD/BPA 的光降解初始速率也随着增大, 且 CDs = 60 $\mu\text{mol/L}$ 时, 初始速率达到最大, 然后随着环糊精浓度的进一步增加而减小, 而 γ -CD/BPA 的光降解初始速率随 γ -CD 浓度增加存在减小的趋势.

参考文献:

[1] Staples C A, Dom P B, Klecka G M, *et al.* A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(10): 2149-2173.

[2] Krishnan A V, Stathis P, Permuth S F, *et al.* Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving[J]. *Endocrinology*, 1993, **132**(6): 2279-2286.

[3] Kuramitz H, Kawabe S, Kaneco S, *et al.* Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction[J]. *J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **162**(2-3): 297-305.

[4] Sajiki J, Yonekubo J. Degradation of bisphenol-A (BPA) in the presence of reactive oxygen species and its acceleration by lipids and sodium chloride [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(2): 345-354.

[5] Sajiki J, Yonekubo J. Leaching of bisphenol-A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(1): 55-62.

[6] Martin E M, Valle D. Cyclodextrin and their uses: a review [J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**(9): 1033-1046.

[7] Villaverde J, Pérez-Martínez J I, Maqueda C, *et al.* Inclusion complexes of α - and β -cyclodextrins and the herbicide norflurazon: I. Preparation and characterization. II. Enhanced solubilisation and removal from soils [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(5): 656-664.

[8] Wang G H, Wu F, Zhang, X, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol-F by beta-cyclodextrin in aqueous TiO₂ dispersion [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2006, **15**(1): 61-67.

[9] 邵云, 高士祥, 伏彩中, 等. 环糊精和表面活性剂对土壤中 2-硝基联苯的解吸行为的影响[J]. *生态环境*, 2006, **15**(1): 32-36.

[10] 孔德洋, 高士祥, 林志芬, 等. 环糊精对硝基苯微生物降解的

影响[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(5): 576-578.

[11] Kamiya M, Nakamura K, Sasaki C. Inclusion effects of cyclodextrins on photodegradation rates of parathion and paraoxon in aquatic medium [J]. *Chemosphere*, 1994, **28**(11): 1961-1966.

[12] Kamiya M, Nakamura K. Cyclodextrin inclusion effects on photodegradation of organophosphorus pesticides [J]. *Environment International*, 1995, **21**(3): 299-304.

[13] Lipkowitz K B. Applications of computational chemistry to the study of cyclodextrins [J]. *Chemistry Reviews*, 1998, **98**(5): 1829-1873.

[14] Huang M J, Watts J D, Bodor N. Theoretical Studies of Inclusion Complexes of α - and β -Cyclodextrin with Benzoic Acid and Phenol [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1997, **65**(6): 1135-1152.

[15] Murrell J N. Semi-Empirical Alatomic Structure Methods [J]. *Theochemistry*, 1998, **424**(1-2): 93-99.

[16] Zheng Y J, Grand L, Merz K M, *et al.* Conformational preferences for hydroxyl groups in substituted tetrahydropyrans [J]. *Journal of Computer Chemistry*, 1992, **13**: 772-791.

[17] Faust B C, Hoigné J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complex as sources of OH radicals in clouds fog and rain [J]. *Atmospheric Environment*, 1990, **24A**(1): 79-89.

[18] 童林荟. 环糊精化学基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

[19] Sánhez F G, Lopez M H, Gómez J C M. Fluorimetric determination of scandium using the cyclodextrin-1, 4-dihydroxyanthraquinone inclusion complexes [J]. *Analyst*, 1987, **112**: 1037-1040.

[20] Watanabe N, Horikoshi S, Kawabe H, *et al.* Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(5): 851-859.

[21] Zhou D N, Wu F, Deng N S, *et al.* Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts [J]. *Water Research*, 2004, **38**(19): 4107-4116.

[22] Katsumata H, Kawabe S, Kaneco S, *et al.* Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction [J]. *Journal Photochemistry Photobiology A*, 2004, **162**(2-3): 297-305.

[23] Wang G H, Wu F, Zhang X, *et al.* Enhanced TiO₂ photocatalytic degradation of bisphenolA by β -cyclodextrin in suspended solutions [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **179**(1-2): 49-56.

[24] Lindsey M E, Xu G, Lu J, Tarr M A. Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins [J]. *Science Total Environment*, 2003, **307**(1-3): 215-229.

[25] 孔德洋, 高士祥, 林志芬, 等. 环糊精及其衍生物对硝基化合物毒性的影响[J]. *中国环境科学*, 2002, **22**(5): 387-391.