

苹果汁中拟除虫菊酯类农药的超声波-TiO₂催化去除*

袁亚宏¹ 王周利¹ 蔡瑞¹ 郭康权² 岳田利¹ 周郑坤¹

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100)

【摘要】 研究了超声波-TiO₂催化去除苹果汁中拟除虫菊酯类农药残留的作用效果和机理,对比分析了处理前后苹果汁品质变化。采用响应曲面法优化催化去除苹果汁中拟除虫菊酯类农药残留的最佳工艺参数为:TiO₂质量浓度 0.5 g/L、超声波功率 416 W、时间 18 min、温度 37℃,在此条件下,催化去除率可达到 62.17%;超声波-TiO₂处理对苹果汁理化指标没有显著影响,经过处理后的苹果汁符合出口的相关标准。

关键词: 苹果汁 拟除虫菊酯类农药 超声波-TiO₂处理 催化去除

中图分类号: X592:TS255.44; S481⁺.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)11-0124-06

Catalytic Removal of Pyrethroid Pesticides in Apple Juice by Ultrasonic Treatment Coupling with TiO₂

Yuan Yahong¹ Wang Zhouli¹ Cai Rui¹ Guo Kangquan² Yue Tianli¹ Zhou Zhengkun¹

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. College of Mechanical and Electric Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract

The catalytic removal function and mechanism of ultrasonic treatment coupling with TiO₂ on pyrethroid pesticides in apple juice were investigated, the main quality change of apple juice and mechanism of catalytic removal were researched. The response surface method was applied to optimize the process parameters and the results were as follows: the TiO₂ amount was 0.5 g/L, the ultrasonic power was 416 W, the treatment time was 18 min, the ultrasonic temperature was 37℃. Under this condition, the removal rate would reach to 62.17%. The main chemical and physical indexes of apple juice processed by ultrasonic treatment coupling with TiO₂ have no significant change, all accord with the export standards of apple juice.

Key words Apple juice, Pyrethroid pesticide, Ultrasonic treatment coupling with TiO₂, Catalytic removal

引言

浓缩苹果汁中存在的重金属、展青霉素、嗜酸耐热菌和农药残留等不安全因子已成为我国浓缩苹果汁行业发展的瓶颈,急需采取应对措施^[1]。

目前,关于农产品中农药残留的降解和控制,物理方法、化学方法及微生物法均有涉及。超声波作

为前景广阔的应用技术,在化学成分和有机物提取^[2-3]以及水体环境中农药类残留^[4]和二氯苯酚^[5]等有机污染物降解方面应用广泛。近年来,超声波清洗去除农产品中农药残留^[6]以及对农产品中展青霉素^[7]、二嗪农和毒死蜱^[8]等有害物质降解得到了人们的认可。同时,TiO₂作为一种催化剂,单独或者结合其他方法对水溶液中敌敌畏^[9]、敌百

收稿日期:2011-05-20 修回日期:2011-06-20

* 国家自然科学基金资助项目(31071550,31171721)、农业部“948”项目(2011-G8-3)、陕西省科技攻关资助项目(2009K01-20)和西北农林科技大学基本科研业务青年项目(QN2009073)

作者简介:袁亚宏,副教授,主要从事食品技术研究,E-mail: yuan324@msn.com

通讯作者:岳田利,教授,博士生导师,主要从事食品生物技术及食品安全控制研究,E-mail: yuetl@nwsuaf.edu.cn

虫^[10]等农药残留和有机污染物处理效果显著。超声波与 TiO₂ 的联合作用对有害物质的催化处理也引起国内外学者的广泛关注^[11-12]。因此,本文在超声波技术基础上,选择 TiO₂ 作为催化剂,以期获得对苹果汁中拟除虫菊酯类农药催化去除效果好且对苹果汁品质影响小的最佳工艺。

1 材料与方 法

1.1 主要材料及仪器

苹果浓缩汁:购自陕西恒兴果汁饮料有限公司,使用前稀释至可溶性固形物含量 11%。

农药标准品:氯菊酯、氟氯氰菊酯、甲氰菊酯和溴氰菊酯(纯度均大于 95.0%),室温避光保存,由 Dr. Ehrenstorfer 公司提供。

主要仪器有:KQ-700GVDV 型三频恒温数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;GC-2010 型气相色谱仪,日本岛津公司;DIONE 型离子色谱仪,美国戴安公司;waters 型液相色谱仪,美国沃特斯公司;JSM-6360 ML 型扫描电镜,JFC-1600 型离子溅射仪,日本电子公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

准确称取农药标准品,用正己烷溶解,制成 100 mg/L 的农药标准液,密封保存于 4℃ 冰箱中;使用时将农药标准液加入苹果清汁中,制备成农药质量浓度 10 mg/L 的加标苹果汁。

1.2.2 样品处理

按照试验设计将 TiO₂ 加入样品中,超声波处理完毕后,沉淀、离心并过滤除去 TiO₂, 然后对超声波处理后的样品提取检测,每个处理设两个平行。

1.2.3 农药含量测定

农药含量的测定参照 NY/T 761—2008。

1.2.4 相似度分析

为确定能否在后续试验中采用平均值进行数据处理,在单因素试验基础上,采用夹角余弦法对 4 种农药处理效果进行相似度分析,相似度计算公式为

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n y_i y'_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n y'^2}} \quad (1)$$

式中 y_i, y'_i ——不同农药的催化去除率

1.2.5 响应曲面法试验设计

采用统计分析软件 SAS 9.1 中 Box-Behnken 方法,建立四因素三水平试验,确定最佳条件。

1.2.6 苹果汁理化指标的测定方法

可溶性固形物含量测定参照 SB/T 10203—

1994;色值和透光率测定参照 GB/T 18963—2003;葡萄糖、果糖、蔗糖含量用 DIONE 型离子色谱仪检测,积分安倍检测器,CarboPacPA10 柱子,流动相为 50 mmol/L NaOH,柱温 30℃,流速 1.5 mL/min;苹果酸检测在 SN/T 2007—2007 基础上有所改进,用液相色谱仪检测,紫外检测器,波长 210 nm, C₁₈ 柱子 (4.6 × 250 mm),流动相为 0.1 mol/L 磷酸二氢铵溶液,用磷酸调节 pH 值为 2.4;柱温 30℃,流速 1.0 mL/min。

2 结果与分析

2.1 回收率和精密度试验

根据农业部统一的农药检测方法,对 4 种拟除虫菊酯农药标准品进行气相色谱分析,色谱图如图 1。同时,将配制好的 100 mg/L 农药标准液按照梯度稀释并检测,确认检测仪器及方法的可靠性。

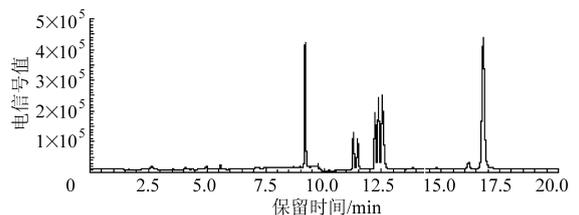


图 1 4 种拟除虫菊酯农药标准溶液色谱图

Fig. 1 Chromatogram of four kinds of pyrethroid pesticides standard solution

结果表明:在给定的条件下,农药检测物质峰形标准,基线稳定,分离效果较好,仪器条件合适;4 种农药标准曲线的 R^2 均大于 0.99,说明气相检测定量准确,可以用作样品检测的定量分析。4 种农药标准品保留时间为甲氰菊酯 9.193 min;氯菊酯 11.283 min 和 11.465 min;氟氯氰菊酯 12.207、12.360 和 12.526 min;溴氰菊酯 16.157 min 和 16.779 min,除甲氰菊酯外,其余 3 种均存在同分异构体,出峰数目较多,由于确定的农药标品各异构体对气相色谱检测器响应因子相当,因此定量分析时以各异构体峰面积总和进行计算。

2.2 相似度分析

对 4 种农药的降解效果进行相似度分析,并用矩阵 M 的下三角部分表示,即

$$M = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ 0.999\ 32 & 1 & & \\ 0.999\ 35 & 0.999\ 13 & 1 & \\ 0.999\ 67 & 0.999\ 59 & 0.999\ 74 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

由矩阵 M 的数值可以看出,4 种农药的降解规律有很高的相似性,因此可采用拟除虫菊酯类农药的平均催化去除率作为响应值建立多项式方程。

2.3 响应面条件优化

以 TiO_2 质量浓度、超声波功率、时间、温度为自变量,4种农药的平均催化去除率为响应值,建立四因素三水平试验,确定最佳条件。因素编码及水平见表1。

按照设计进行试验,利用软件 SAS 9.1 对数据进行多元回归拟合,得到催化去除率 y 对 TiO_2 质量浓度编码值 X_1 、超声波功率编码值 X_2 、时间编码值 X_3 和温度编码值 X_4 的二次多项回归模型方程为

$$y = 61.93 + 1.06X_1 + 1.01X_2 + 0.28X_3 + 0.96X_4 -$$

$$0.29X_1^2 - 0.96X_1X_2 + 0.61X_1X_3 - 1.03X_1X_4 + 0.002X_2^2 - 1.90X_2X_3 - 1.25X_2X_4 + 0.20X_3^2 - 0.82X_3X_4 - 0.55X_4^2 \quad (R^2 = 0.8422) \quad (3)$$

对该模型进行方差分析,结果见表2;模型系数显著性检验见表3。

由表2方差分析可以看出:模型的 $F = 5.34 > F_{0.01}(14,4) = 5.03$, $P_r = 0.0017 < 0.01$,表明模型方程极显著,不同处理间的差异显著;失拟项 $P_r = 0.1921 > 0.05$,不显著;预测值与试验值之间有良好的相关性($R^2 = 0.8422$),说明采用响应曲面法进

表1 响应面法因素水平

Tab.1 Code and level of independent variable

水平	因素			
	TiO_2 质量浓度 $x_1/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	超声波功率 x_2/W	时间 x_3/min	温度 $x_4/^\circ\text{C}$
-1	0.4	350	10	20
0	0.5	420	20	30
1	0.6	490	30	40

表2 回归模型方差分析

Tab.2 Anove for response surface quadratic model

来源	平方和	自由度	均方	F 值	$P_r > F$
模型	73.63	14	5.26	5.34	0.0017
失拟项	11.91	10	1.19	2.53	0.1921
误差	1.88	4	0.47		
总和	87.43	28			

表3 回归方程系数显著性检验

Tab.3 Test of significance for regression coefficients

因子	系数	自由度	标准误差	95%置信下限	95%置信上限	F 值	$P_r > t $
常数项	61.935	1	0.683	93.820	96.750		
X_1	1.058	1	0.287	0.443	1.672	13.64	0.0024
X_2	1.015	1	0.287	0.400	1.629	12.50	0.0033
X_3	0.277	1	0.287	-0.338	0.891	0.94	0.3504
X_4	0.963	1	0.287	0.348	1.577	11.29	0.0047
X_1^2	-0.292	1	0.390	-1.127	0.544	0.56	0.4666
X_2^2	0.002	1	0.390	-0.833	0.838	4.088×10^{-5}	0.9950
X_3^2	0.196	1	0.390	-0.640	1.032	0.25	0.6231
X_4^2	-0.555	1	0.390	-1.391	0.281	2.04	0.1764
X_1X_2	-0.964	1	0.496	-2.028	0.101	3.76	0.0720
X_1X_3	0.613	1	0.496	-0.452	1.677	1.52	0.2374
X_1X_4	-1.025	1	0.496	-2.090	0.039	4.26	0.0578
X_2X_3	-1.901	1	0.496	-2.966	-0.837	14.68	0.0018
X_2X_4	-1.248	1	0.496	-2.312	-0.184	6.32	0.0248
X_3X_4	-0.816	1	0.496	-1.880	0.249	2.70	0.1225

行拟除虫菊酯农药残留的超声波-TiO₂ 去除试验设计所得回归方程(模型)是有效的。由表 3 模型系数的显著性检验可知,模型一次项 X_1 、 X_2 、 X_4 及二次项 X_2X_3 、 X_2X_4 均达到极显著或显著的水平,其余不显著。

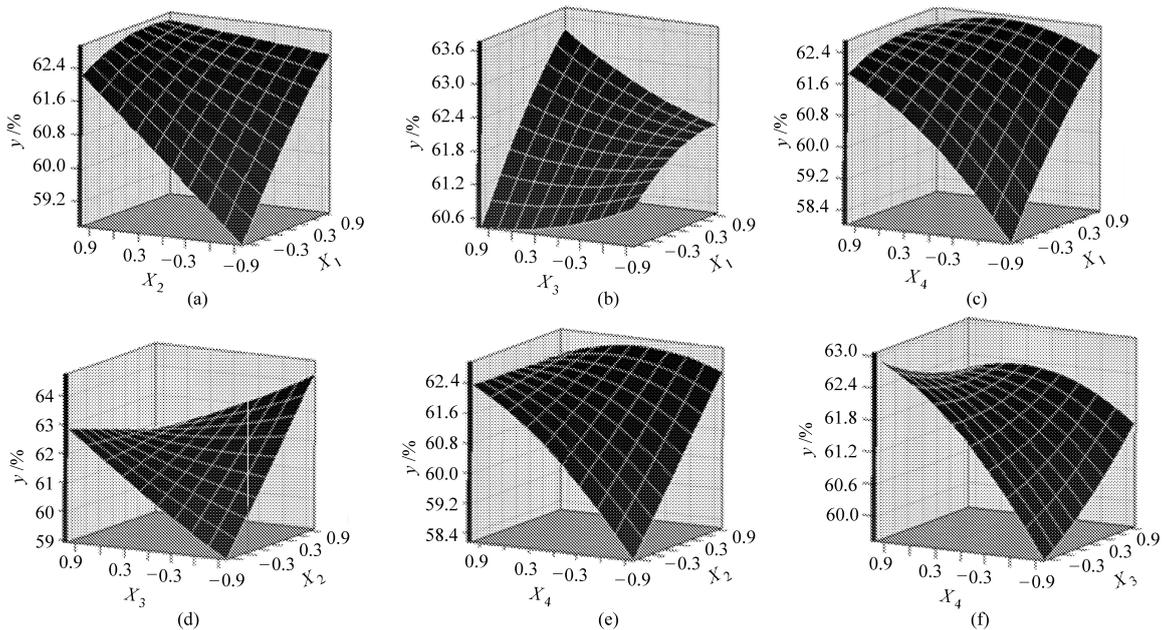


图 2 各因素对农药残留去除率影响的响应面分析

Fig. 2 Response surface analysis of the effects on the removal rate of pesticide residue

由图分析可知:对于农药残留催化去除率的影响,TiO₂ 质量浓度与超声波功率、温度以及超声波功率与温度、时间的交互作用比较强烈。当 TiO₂ 质量浓度、超声波功率、时间、温度等在较低水平取值时,随着其余因素的增大,农药残留的催化去除率均呈升高趋势。TiO₂ 质量浓度较大时,超声波功率对催化去除效果的影响不明显,处理时间延长催化去除率增大,超声波温度升高引起催化去除率呈现先减小后增大的变化趋势。超声波功率大时,随着 TiO₂ 质量浓度的增大、时间延长、温度升高,催化去除率降低。超声波处理时间一定时,农药残留的催化去除率随着 TiO₂ 质量浓度的增大而增大;处理时间较长时,催化去除率随功率增大而下降。超声波处理温度较高时,随 TiO₂ 质量浓度的增大农药残留的催化去除率下降,功率变化的影响不明显,随时间延长而催化去除率增大。

利用 SAS 9.1 软件进行优化后得到超声波-TiO₂ 催化去除拟除虫菊酯农药残留的最优工艺条件为:TiO₂ 质量浓度 0.5 g/L、超声波功率 416 W、时间 18 min、温度 37℃,在此条件下,理论去除率可达到 61.93%。同时,按照优化的条件对模型进行验证试验,得到实际的催化去除率为 62.17%,两者有很高的相似性,说明方程模型是合适有效的。

由模型绘制的响应面分析如图 2 所示,表示 TiO₂ 质量浓度、超声波功率、时间、温度中任意两个变量取零水平时,其余两个变量对农药残留去除率的影响。

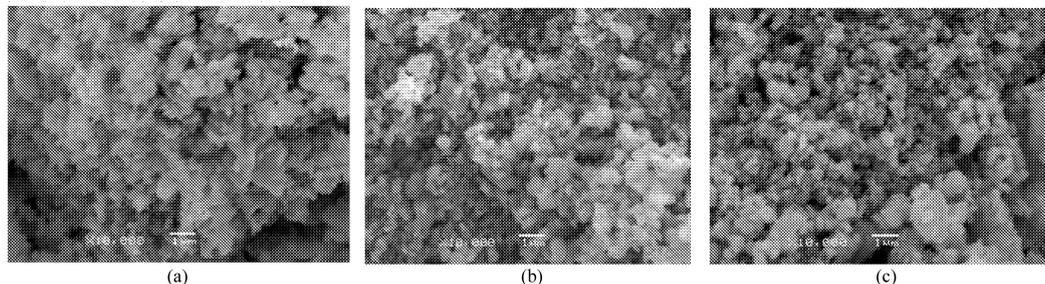
2.4 超声波-TiO₂ 催化去除作用机理

按照空白、TiO₂ 光催化、超声波法和超声波-TiO₂ 法对加标苹果汁样品进行处理,检测并计算农药的催化去除率,比较不同处理之间的差异,每个处理设两个平行。

结果表明,不经处理直接提取检测的农药浓度变化小,甚至出现负值,这是由于农药样品浓度较小,检测中容易出现偏差,以及试验操作的误差等引起的。经过 TiO₂ 短时间处理后农药浓度减小 10.88%,其浓度变化原因主要是光催化和吸附等,并且 TiO₂ 对农药的光催化效果与光照强度、光类型、时间以及环境中各种气体等有密切的关系,只是在短时间内表现不明显。超声波处理条件下农药浓度减小了 34.61%,而同样条件下超声波-TiO₂ 联合作用农药含量减少 63.81%,效果明显,这是由于 TiO₂ 在超声波处理农药的过程中起到了关键的催化作用,提高了效率。

同时,对试验前后 TiO₂ 形态进行电镜扫描,进一步研究 TiO₂ 在本处理过程中的作用和变化,结果如图 3 所示。

由电镜扫描结果得到:未经处理的样品呈成片状,结构均匀;处理后的 TiO₂ 样品呈现颗粒状,结构颗粒分散,微观结构中出现了很多的填充物。原因可能为 TiO₂ 在发挥催化剂作用的同时,吸附了苹果汁中有机物质。

图3 超声波处理前后 TiO₂ 形态变化比较Fig. 3 Comparison of TiO₂ morphological changes before and after treated by ultrasonic

(a) 对照 (b) 苹果汁 (c) 加标苹果汁

目前,对超声波-TiO₂催化去除农药残留等物质的机理解释主要观点有:声致发光机理和高热激发机理。声致发光机理是指在目标物处理过程时,超声波在水溶液中产生一系列波长,这可以促进TiO₂在超声化学反应体系中短时间内较强发挥光催化剂的作用,从而促进农药分子的降解和催化去除^[13-14]。高热激发机理则指超声波在工作过程中会产生特别高的热点温度,促使水分子产生氧化性极强的·OH,但这部分·OH单独作用时对目标物作用效率较低,而在催化剂TiO₂存在时,TiO₂获得这部分能量后可以使氧原子逃离晶格并形成空穴,这种可以产生大量·OH自由基的空穴效应

具有很强的氧化性,从而达到对农药的催化去除作用^[15-17]。

2.5 超声波-TiO₂处理对苹果汁品质影响分析

按照试验得出的最佳条件,对苹果汁进行超声波-TiO₂处理。测定苹果汁样品处理前后的可溶性固形物含量、糖、酸、透光率、色值等理化指标,样品平行测定3次,取其平均值并进行方差分析,结果见表4。

表4分析可以看出,超声波-TiO₂处理对苹果汁的可溶性固形物含量、总糖、葡萄糖、果糖、蔗糖、总酸和苹果酸均没有明显的影响;透光率和色值有下降趋势,但均符合苹果汁出口的相关标准。

表4 超声波-TiO₂处理对苹果汁品质的影响Tab. 4 Effect of ultrasonic treatment coupling with TiO₂ on the quality of apple juice

参数	CK1	CK2	CK3	处理1	处理2	处理3	CK 平均值	处理 平均值
可溶性固形物含量/%	11	11	11	11	11	11	11 ^{aA}	11 ^{aA}
总糖质量浓度/g·(100 mL) ⁻¹	8.746	9.130	8.821	9.130	8.897	8.974	8.899 ^{aA}	9.000 ^{aA}
葡萄糖质量浓度/g·(100 mL) ⁻¹	1.574	1.534	1.624	1.624	1.634	1.544	1.577 ^{aA}	1.601 ^{aA}
果糖质量浓度/g·(100 mL) ⁻¹	3.148	3.098	3.188	3.224	3.124	3.144	3.164 ^{aA}	3.145 ^{aA}
蔗糖质量浓度/g·(100 mL) ⁻¹	0.764	0.814	0.779	0.806	0.786	0.796	0.796 ^{aA}	0.786 ^{aA}
总酸质量浓度/g·L ⁻¹	2.304	2.234	2.281	2.164	2.164	2.199	2.273 ^{aA}	2.176 ^{bA}
苹果酸质量浓度/g·L ⁻¹	1.018	1.051	1.029	1.041	1.019	1.060	1.030 ^{aA}	1.040 ^{aA}
透光率/%	97.74	96.70	97.70	94.47	94.96	95.75	97.38 ^{aA}	95.06 ^{bA}
色值/%	58.10	57.97	58.08	54.02	54.02	54.02	58.05 ^{aA}	54.01 ^{bB}

注:CK*i*、处理*i*分别表示超声波-TiO₂处理前、后苹果汁样品,平行测定3次取平均值(*i*=1,2,3);小写字母和大写字母分别表示5%和1%下的显著性差异检验,相同字母表示差异不显著,不同字母表示有差异,字母间隔越大,表示差异越大。

3 结论

(1)采用响应面法优化得到超声波-TiO₂催化去除苹果汁中拟除虫菊酯类农药残留的最佳工艺条件:TiO₂质量浓度0.5 g/L、功率416 W、时间18 min、温度37℃,在此条件下,对拟除虫菊酯类农药的催化去除率可达到62.17%。

(2)初步揭示了超声波-TiO₂催化去除苹果汁中拟除虫菊酯类农药残留的机理,评价了超声波-TiO₂处理对苹果汁品质的影响。经过处理的苹果汁可溶性固形物含量、总糖、葡萄糖、果糖、蔗糖、总酸和苹果酸均没有明显的变化;透光率和色值有下降趋势,但均符合苹果汁出口的相关标准。

参 考 文 献

- 1 李玮. 中国浓缩苹果汁出口现状分析[J]. 科技信息, 2010(23): 970~979.
Li Wei. Exportation situation of China's apple juice concentrate [J]. Science & Technology Information, 2010 (23): 970~979. (in Chinese)
- 2 高振鹏, 岳田利, 袁亚宏, 等. 超声波强化有机溶剂提取石榴籽油的工艺优化[J]. 农业机械学报, 2008, 39(5): 77~80.
Gao Zhenpeng, Yue Tianli, Yuan Yahong, et al. Technology optimization on extracting pomegranate seed oil using organic solvent assisted by ultrasound [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(5): 77~80. (in Chinese)
- 3 包琴, 唐洁, 马力, 等. 超声波辅助提取茶叶中黄酮物质的条件研究[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2011, 30(2): 102~105.
Bao Qin, Tang Jie, Ma Li, et al. Optimization of ultrasonic extraction of flavonoid from tea [J]. Journal of Xihua University: Natural Science Edition, 2011, 30(2): 102~105. (in Chinese)
- 4 朱杰, 张静, 高梅. 超声波技术与方法在有机磷农药废水降解中的应用研究[J]. 生命科学仪器, 2005, 3(4): 32~34.
Zhu Jie, Zhang Jing, Gao Mei. Application of ultrasound in the degradation of organ-phosphorus pesticide [J]. Life Science Instruments, 2005, 3(4): 32~34. (in Chinese)
- 5 Md. Helal Uddin, Shigeo Hayashi. Effects of dissolved gases and pH on sonolysis of 2, 4-dichlorophenol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2~3): 1273~1276.
- 6 岳田利, 周郑坤, 袁亚宏, 等. 苹果中有机氯农药残留的超声波去除条件优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(12): 324~330.
Yue Tianli, Zhou Zhengkun, Yuan Yahong, et al. Optimization of conditions for organochlorine pesticide residues removal in apples using ultrasonic [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(12): 324~330. (in Chinese)
- 7 高振鹏, 岳田利, 袁亚宏, 等. 苹果汁中展青霉素的超声波降解[J]. 农业机械学报, 2009, 40(9): 139~143.
Gao Zhenpeng, Yue Tianli, Yuan Yahong, et al. Ultrasonic degradation of Patulin in apple juice [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(9): 139~143. (in Chinese)
- 8 Zhang Yuanyuan, Hou Yaxi, Chen Fang. The degradation of chlorpyrifos and diazinon in aqueous solution by ultrasonic irradiation: effect of parameters and degradation pathway [J]. Chemosphere, 2011, 82(8): 1109~1115.
- 9 Tatiana Oncescu, Mihaela I Stefan, Petruta Oancea. Photocatalytic degradation of dichlorvos in aqueous TiO₂ suspensions [J]. Environ. Sci. Pollut. Res., 2010, 17(5): 1158~1166.
- 10 Liu Wei, Chen Shifu, Zhao Wei. Study on the photocatalytic degradation of trichlorfon in suspension of titanium dioxide [J]. Desalination, 2009, 249(3): 1288~1293.
- 11 程欣. 超声催化二氧化钛降解偶氮染料甲基橙的研究[J]. 化工文摘, 2008(5): 25~27.
Cheng Xin. Study on the ultrasonic degradation of MO with TiO₂ as catalyst [J]. China Chemicals, 2008(5): 25~27. (in Chinese)
- 12 Jagannathan Madhavan, Panneer Selvam Sathish Kumar, Sambandam Anandan. Sonophotocatalytic degradation of monocrotophos using TiO₂ and Fe³⁺ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177: 944~949.
- 13 杨玉玲. 超声波技术在农药残留研究中的应用[J]. 农药研究与应用, 2007, 11(2): 10~14.
Yang Yuling. Application of ultrasonic wave technology to pesticide residue research [J]. Agrochemicals Research & Application, 2007, 11(2): 10~14. (in Chinese)
- 14 邱常义, 马维新. 纳米二氧化钛光催化降解有机磷农药的研究[J]. 江西化工, 2008(1): 49~51.
Qiu Changyi, Ma Weixin. Study on photocatalytic degradation of organophosphorous insecticide by using nm-TiO₂ [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2008(1): 49~51. (in Chinese)
- 15 Harir M, Gaspar A, Kanawati B, et al. Photocatalytic reactions of imazamox at TiO₂, H₂O₂ and TiO₂/H₂O₂ in water interfaces: kinetic and photoproducts study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(3~4): 524~532.
- 16 Rauf M A, Salman Ashraf S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1~3): 10~18.
- 17 Gilma Granados Oliveros, Edgar A Páez-Mozo, Fernando Martínez Ortega, et al. Degradation of atrazine using metalloporphyrins supported on TiO₂ under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(3~4): 448~454.