

# 载 Pt 纳米 TiO<sub>2</sub> 抑制滇池蓝藻生长的研究\*

周丽娟<sup>1</sup>, 尹海川<sup>2</sup>, 陈小兰<sup>1</sup>, 涂学炎<sup>3</sup>, 林强<sup>4</sup>, 王炎炎<sup>1</sup>, 陈善娜<sup>1</sup>

(1. 云南大学 生命科学学院, 云南 昆明 650091; 2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;

3. 云南大学 化学系, 云南 昆明 650091; 4. 海南大学, 海南 海口 570228)

**摘要:** 对蓝藻样品的叶绿素含量、光合速率、呼吸速率、氧化物歧化酶(SOD)活性以及超氧阴离子含量进行测定. 比较研究纳米 TiO<sub>2</sub> 和负载 Pt 纳米 TiO<sub>2</sub> 对蓝藻生长抑制的影响. 结果表明, 与纳米 TiO<sub>2</sub> 相比, 在太阳光下负载 Pt 纳米 TiO<sub>2</sub> 对蓝藻的抑制效果更好. 另外, 研究表明, 载 Pt 纳米 TiO<sub>2</sub> 的载 Pt 量选择 1.5% 为最佳.

**关键词:** 负载纳米 TiO<sub>2</sub>; 蓝藻抑制; SOD; 超氧阴离子; 叶绿素

**中图分类号:** X 171.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2005)04-0361-04

滇池水体富营养化造成蓝藻大量生长, 严重地影响了滇池水域的生态系统和旅游景观. 目前, 为改变这一现状, 采取了许多措施和方法进行治理, 但是这些方法都未能彻底解决滇池蓝藻问题<sup>[1]</sup>. 近年来, 纳米 TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂用于抗菌及污水处理的研究已经成为环境治理研究中的一个热点. Tadashi Matsunaga<sup>[2]</sup>, Willian A<sup>[3]</sup>, 对此都有报道. 但贵金属改性纳米 TiO<sub>2</sub> 用于抑制滇池蓝藻生长的研究未见报道, 本实验针对这种情况对其进行了初步研究.

## 1 材料与方法

**1.1 材料** 所选材料来自于滇池自然水域, 催化剂由云南大学化学系合成. 据材料的 SEM 图及 XRD 图显示并计算得: 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末粒径为 35.8 nm, 物相主要为锐钛型, 四方晶系. 负载了 1%, 1.5% 和 2% Pt 的纳米 TiO<sub>2</sub>, 黑色的 Pt 均匀地分布在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面, 负载 Pt 以后, 纳米 TiO<sub>2</sub> 不同程度发生了团聚, 其物相主要为锐钛型.

### 1.2 方法

**1.2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 和载 Pt 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备** 按方柏等<sup>[4]</sup>的方法, 制得 TiO<sub>2</sub> 透明溶胶后, 采用唐亚文等<sup>[5]</sup>的方法进行进一步合成得到.

**1.2.2 处理方法** 本实验将滇池蓝藻分为 3 组进行培养, 分别取相同浓度的藻液, 分装于 500 mL 的大烧杯中, 分别取 2 组 0.01 g 纳米 TiO<sub>2</sub>、负载 1%、1.5% 和 2% Pt 的纳米 TiO<sub>2</sub> 投放于上述藻液中, 搅拌均匀后, 1 组置于自然太阳光条件下静置培养, 另 1 组置于黑暗条件静置培养. 另取上述未加催化剂的藻样分别置于自然太阳光条件及黑暗条件下静置培养作为空白对照组. 收集 3 组培养的藻体分别按以下方法作进一步的生理测定. 实验设 3 个重复, 最终结果取平均值.

**1.2.3 蓝藻生理指标测定方法** 叶绿素含量测定: 按文献[6]方法进行. 酶液的制备: 参照唐萍等的方法进行<sup>[7]</sup>. SOD 活性测定: 参照 NBT 测定超氧化物歧化酶法<sup>[8]</sup>. 超氧阴离子含量的测定: 参照王爱国、罗广华等的方法进行<sup>[9]</sup>.

## 2 结果与分析

**2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 及载 Pt 纳米 TiO<sub>2</sub> 对蓝藻藻样形态的影响** 在太阳光照条件下, 经纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的藻样, 置于显微镜下观察以微囊藻为主的藻样中, 微囊藻胶群体部分解体. 经过 5~6 d, 颜色逐渐由绿色变为淡绿色, 但藻液混浊; 经负载 Pt 纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的藻样, 置于显微镜下观察微囊藻胶群体解体, 颜色变

\* 收稿日期: 2005-01-15

基金项目: 国家重点基础研究发展规划课题基金资助(2002CB412306); 云南大学“211”二期建设费资助.

作者简介: 周丽娟(1981-), 女, 云南人, 硕士生, 主要从事植物生理方面的研究.

陈善娜(1947-), 女, 博导, 教授, 主要从事植物生理与分子生物学方面的研究.

化较快, 4~5 d 后已变为黄绿色, 第 10 天溶液上层水质变澄清. 在黑暗条件下, 经纳米  $\text{TiO}_2$ 、负载 1%、1.5% 和 2% Pt 的纳米  $\text{TiO}_2$  处理的蓝藻颜色和空白相比差别不大, 逐渐由绿色变为浅黄绿色.

**2.2 滇池蓝藻藻样叶绿素质量浓度的变化** 如图 1 所示, 经过 10 d 的光照培养, 对照组的叶绿素含量变化不明显; 经纳米  $\text{TiO}_2$  处理的蓝藻样品, 叶绿素质量浓度下降 36%; 而经不同载 Pt 浓度纳米  $\text{TiO}_2$  处理的 3 个藻样, 叶绿素质量浓度非常显著地降低, 尤其是经负载 1.5% Pt/ $\text{TiO}_2$  处理的藻样, 叶绿素质量浓度降低了 90.3%, 效果十分显著. 在暗室条件下, 只有经 2.0% Pt/ $\text{TiO}_2$  处理的蓝藻藻样的叶绿素质量浓度有较为明显的变化, 而经其它纳米催化剂处理的蓝藻藻样叶绿素质量浓度与对照组的差别并不大(见图 2).

**2.3 光照条件下蓝藻样品的光合速率及呼吸速率的变化** 如表 1 所示, 在光照条件下培养的第 8

天, 经纳米催化剂处理的藻样, 光合速率和呼吸速率都受到了有效的抑制. 尤其是经负载 Pt 纳米  $\text{TiO}_2$  处理的藻样其光合速率和呼吸速率抑制效果最为明显. 同样, 在暗室条件下, 经纳米催化剂处理的蓝藻藻样的光合速率和呼吸速率都没有明显的下降, 而且与对照组的光合速率和呼吸速率无太大差别(数据没有显示).

**2.4 光照条件下蓝藻样品中超氧自由基含量的变化** 在本研究中, 空白对照组的蓝藻藻样中几乎检测不到超氧自由基, 而经载 Pt 纳米  $\text{TiO}_2$  在光照条件下处理的蓝藻藻样中则有大量超氧自由基存在(图 3). 以经 1.5% Pt/ $\text{TiO}_2$  处理的蓝藻藻样为例, 在太阳光照射下, 第 2 天时每毫克藻蛋白中超氧自由基达到  $225.0 \mu\text{mol}$ , 第 4 天每毫克藻蛋白中超氧自由基达到最高值  $230.3 \mu\text{mol}$ , 说明载 Pt 纳米  $\text{TiO}_2$  在光照条件下产生了大量的超氧自由基.

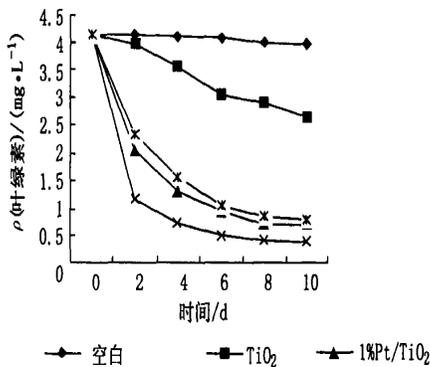


图 1 太阳光照射下蓝藻样品的叶绿素质量浓度变化  
Fig. 1 The chlorophyll value changing of cyanobacteria under sunniness

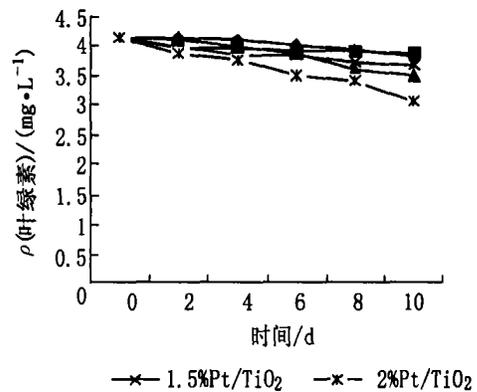


图 2 暗室中蓝藻样品的叶绿素质量浓度变化  
Fig. 2 The chlorophyll value changing of cyanobacteria sample in the dark room

表 1 光照条件下蓝藻的光合速率和呼吸速率

Tab. 1 The photosynthetic and photorespiration rate of cyanobacteria under sunny condition  $\text{mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$

光催化剂	第 2 天		第 6 天		第 8 天	
	呼吸强度	光合强度	呼吸强度	光合强度	呼吸强度	光合强度
空白	4.225 1	2.613 2	3.912	2.561 7	3.833 1	2.436 0
$\text{TiO}_2$	3.918	1.997 1	3.892	1.981	3.880	1.955
1% Pt/ $\text{TiO}_2$	2.036 1	0.909 5	0.236 9	0.100 5	0.135 4	0.095 4
1.5% Pt/ $\text{TiO}_2$	1.876 2	0.746 3	0.019 7	0.009 1	0.009 2	0.006
2% Pt/ $\text{TiO}_2$	2.642 1	1.362 3	0.632 7	0.313 7	0.350 6	0.211 3

2.5 光照条件下蓝藻样品的超氧化物歧化酶活性的变化 植物体内的超氧化物歧化酶是抵御超氧自由基产生的一种重要的酶. 如图4所示, 与对照组相比, 经纳米催化剂处理的蓝藻藻样, SOD活性都呈现出下降的趋势, 其中经载 Pt 纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的降低趋势尤为显著. 造成这种现象的主要原因是

由于大量超氧自由基的存在, 抑制了SOD的活性. 由此说明, 纳米催化剂的加入使得蓝藻藻细胞内超氧自由基生成和清除之间的动态平衡被打乱, 并引起脂质过氧化反应的生物学效应. 值得注意的是, 经纳米催化剂处理的蓝藻藻样在第4天时的SOD活性均高于在第2天时的SOD活性.

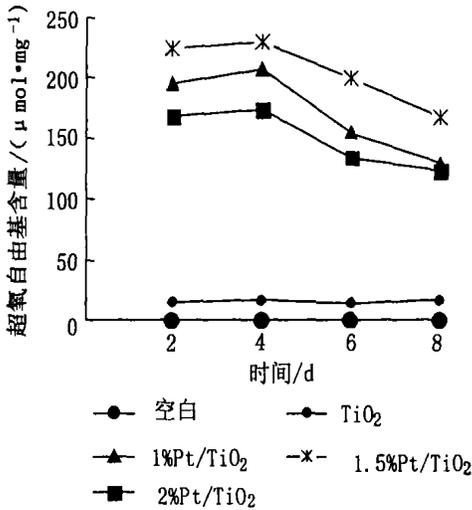


图3 太阳光照射下蓝藻样品的超氧自由基含量变化  
Fig. 3 The superoxide free radical changing of cyanobacteria under sunniness

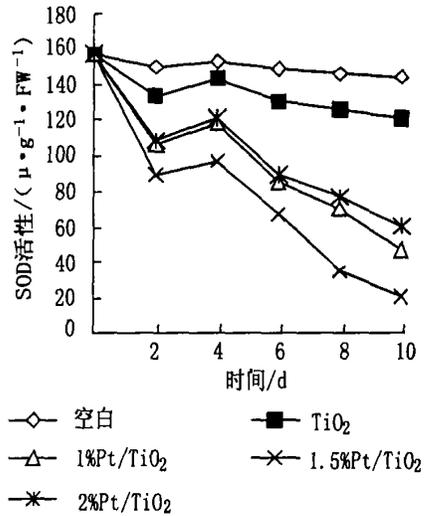


图4 太阳光照射下蓝藻样品的SOD活性变化  
Fig. 4 The SOD activity changing of cyanobacteria under sunniness

### 3 讨论

纳米催化剂抑制滇池蓝藻的机理是纳米催化剂在太阳光照射下, 在催化剂内产生电子和空穴, 电子和空穴由催化剂内部迁移至表面, 并与存在于周围的氧和水反应产生活性氧(如超氧自由基)<sup>[10]</sup>, 而这些活性氧具有较强的氧化能力, 对滇池蓝藻的微囊藻胶群体、叶绿素以及SOD活性等产生了明显的破坏性影响, 从而对滇池蓝藻的生长产生了显著地抑制作用.

研究表明, 负载金属 Pt 的纳米 TiO<sub>2</sub> 比无负载的纳米 TiO<sub>2</sub> 效果要好. 首先, 经负载金属 Pt 的纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的滇池蓝藻、微囊藻胶群体解体的程度要比经纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的高; 其次, 经负载金属 Pt 的纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的滇池蓝藻叶绿素质量浓度大大降低. 比如, 经过负载 1.5% Pt 的纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的蓝藻样品叶绿素质量浓度仅为对照组的 10%, 而经过纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的蓝藻样品叶绿素质量浓度为对照组的 64% (图 1). 由于叶绿素遭到严重破坏, 蓝藻样品的光合速率和呼吸速率大大降低

(表 1), 以至滇池蓝藻不能正常进行光合代谢和呼吸代谢; 最后, 经负载 Pt 后的纳米 TiO<sub>2</sub> 处理的蓝藻样品其 SOD 活性明显受到抑制. 目前, 负载 Pt 后的纳米 TiO<sub>2</sub> 能更有效地抑制蓝藻生长的机理正在研究中, 其原因可能为负载金属 Pt 后的纳米 TiO<sub>2</sub> 减少了催化剂表面电子浓度, 从而减少了电子与空穴在表面的复合几率, 提高了催化剂的活性以及产生活性氧的效率<sup>[11]</sup>, 最终更有效地抑制了滇池蓝藻的生长.

另外, 当载 Pt 量过多或负载量不足, 均会使催化剂的活性降低<sup>[12]</sup>. 所以, 本实验中发现负载 1.5% Pt 的纳米 TiO<sub>2</sub> 产生的效果较好. 而且, 无论是负载 Pt 后的纳米 TiO<sub>2</sub> 还是未负载 Pt 的纳米 TiO<sub>2</sub>, 其催化作用必须在自然光光照条件才可发挥, 在黑暗条件下纳米催化剂的作用则无从发挥.

在本试验中发现, 经纳米催化剂处理的滇池蓝藻在第 4 天的 SOD 活性均高于在第 2 天的 SOD 活性. 对此的解释是, 在植物和细菌的生长中, 在抗逆胁迫下(如本文的大量超氧自由基), 作为对环境

压力的一种反应性保护机制,可能会诱导 SOD 酶活性的提高<sup>[13]</sup>.但随着催化剂继续发挥作用,蓝藻细胞功能受损而逐渐死亡,所以,第 6 天以后, SOD 的值逐渐下降(图 4).

### 参考文献:

- [1] 李 维,张 灼,王丽珍.生物操纵法治理富营养化湖泊的细菌类群研究[J].云南大学学报(自然科学版), 1996, 18(2): 131—134.
- [2] Tadashi Matsunga, Ryoza Tomoda, Toshiaki Nakajima, et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders[J]. FEMS Microbiology Letters, 1985, 29: 211—214.
- [3] William A Jacoby, Pin Vhing Maness, Edward J Wolfrum, et al. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(17): 2650—2653.
- [4] 方 柏,古国榜,李新军,等. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米材料的制备及光催化性能[J]. 物理化学学报, 2000, 16(11): 997—1002.
- [5] 唐亚文,包建春,周益明,等. 碳纳米管负载铂催化剂

的制备及其对甲醇的电催化氧化研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(8): 905—908.

- [6] 尹海川,林 强,涂学炎,等. 稀土改性纳米 TiO<sub>2</sub> 对抑制蓝藻生长的研究[J]. 昆明理工大学学报, 2004, 29(6): 11—19.
- [7] 唐 萍,吴国荣,陆长梅,等. 凤眼莲根系分泌物对栅藻结构和代谢的影响[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 354—359.
- [8] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [9] 王爱国,罗广华. 植物的超氧自由基与羟胺反应的定量关系[J]. 植物生理学通讯, 1990, (6): 55—57.
- [10] 何愿华,王宝玲,柳清菊,等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化机理[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2001, 23(4A): 69—73.
- [11] 何愿华,周湘萍,王宝玲,等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化改性[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2001, 23(4A): 74—80.
- [12] PAPP J. Titanium (IV) oxide photocatalysts with palladium[J]. Chem Matter, 1993, 1(5): 284—288.
- [13] 李合生. 现代植物生理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.

## Study on the inhibitory effect of Pt dopant on nano-TiO<sub>2</sub> on growth of *Cyanobacteria*

ZHOU Lirjuan<sup>1</sup>, YIN Haichuan<sup>2</sup>, CHEN Xiaolan<sup>1</sup>,  
TU Xueyan<sup>3</sup>, LIN Qiang<sup>4</sup>, WANG Yanyan<sup>1</sup>, CHEN Shanna<sup>1</sup>  
(1. School of Life Sciences, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China; 4. Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** The content of chlorophyll, the rates of photosynthesis, photorespiration, superoxide dimutase activity as well as content of O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> in *Cyanobacteria* are determined. The inhibitory effects of nano-TiO<sub>2</sub> and Pt dopant nano-TiO<sub>2</sub> on the growth of *Cyanobacteria* were studied. The current results have showed, compared with nano-TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> was more effective in inhibiting growth of *Cyanobacteria* under the sunlight. In addition, the current study has shown that 1.5% of Pt dopant nano-TiO<sub>2</sub> exhibits the best inhibitory effect on the growth of algae of *Cyanobacteria*.

**Key words:** Pt dopant nano-TiO<sub>2</sub>; inhibition of *Cyanobacteria* growth; SOD; superoxide dimutase, O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>; chlorophyll