

纳米 TiO₂ 膜对水中微量微囊藻毒素的光催化降解

冯小刚 戎非 付德刚 袁春伟 胡艳

(东南大学生物医学工程系生物电子学国家重点实验室, 南京 210096. E-mail: fengxg@seu.edu.cn)

摘要 富营养化水体中的微囊藻毒素是一种传统净水技术难以去除的致癌毒素。研究了低光强辐照条件下, 溶胶凝胶法制备的纳米 TiO₂ 薄膜光催化降解水中微量微囊藻毒素 Microcystin-LR。固相萃取结合高效液相色谱方法的分析结果表明: 自然条件下浓度水平的 Microcystin-LR (μg/L) 能够有效地被光催化氧化分解, 降解受到 pH 值、毒素初始浓度和光照强度的影响。pH 4 左右时降解速度最快, 辐照强度为 400 μW/cm² 条件下 120 min 内浓度为 20 μg/L 的毒素的降解率达到 95%。采用 Langmuir-Hinshelwood 机理研究了微量 Microcystin-LR 的光催化降解, 降解模式符合准一级动力学方程。在 pH 6.7 和辐照强度为 400 μW/cm² 条件下, 浓度为 20 μg/L 的毒素的准一级降解速率常数和半衰期分别为 0.0157 min⁻¹ 和 44 min。在 200~1000 μW/cm² 的 UVA 光照变化范围内, 降解速率随辐照强度的 0.82 次幂值增长, 相应表观量子效率为 5.19 × 10⁻⁸ g/J。

关键词 光催化 微囊藻毒素 TiO₂ 降解 微量

近年来, 水体富营养化现象引起的有毒蓝藻爆发性繁殖已经成为了一个严重的环境污染问题^[1]。作为最常见的一类由淡水蓝藻产生的肝毒素, 微囊藻毒素(Microcystin, MCs)是一种带有共轭双键支链的环状七元多肽结构化合物(图 1), 饮水摄入能够强烈地导致机体中毒^[2,3]。微囊藻毒素的类别是通过环状多肽结构中 2, 4 位不同的氨基酸基团加以区别, 其中最常见 Microcystin-LR(MC-LR)毒素所带的基团分别为亮氨酸和精氨酸。MCs 的毒性主要表现为强烈抑制机体磷酸蛋白酶从而诱发肝癌, 很多研究证据显示饮用水源水中的 MCs 和周围人群的健康状况存在

相关性, 我国江苏一些地区就有因长期饮用含有微量藻毒素的水而导致肝肿瘤高发率的报道^[4-6]。有鉴于此, 世界卫生组织最近公布了饮用水中 MC-LR 的浓度最高上限为 1.0 μg/L^[7]。由于 MCs 分子极其稳定的环状结构使其能够耐受苛刻的酸碱和温度变化, 在自然界环境中很难被分解。常规的水处理技术难以去除水中微量的藻毒素, 相反, 某些传统处理方法会破坏藻细胞而释放毒素; 对于化学氧化和生物降解这些更为先进的方法而言, 过高的成本和较低的效能限制了它们的使用^[8-10]。

作为一种新型高效的氧化分解技术, 光催化方

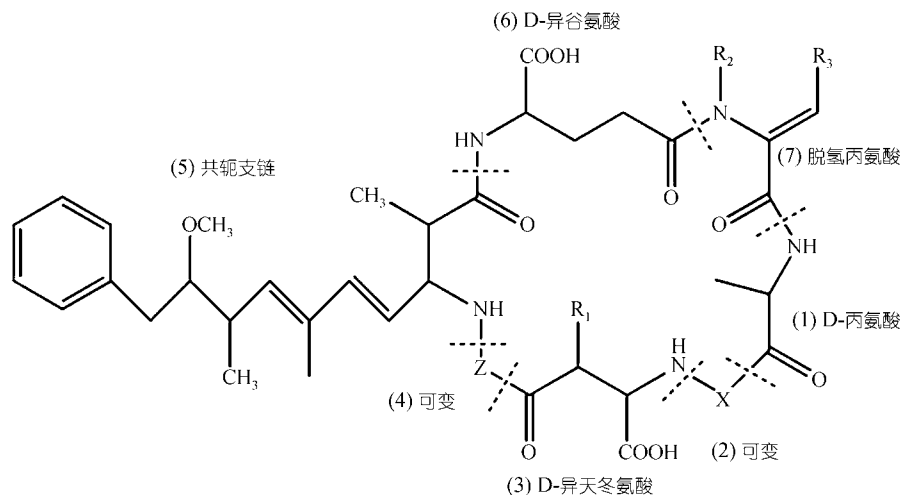


图 1 微囊藻毒素 MCs 分子结构图

R₁, R₂, R₃ 代表 H 或者 CH₃

法能够降解绝大多数的有机污染物,特别是纳米级的锐钛型 TiO_2 材料以其大比表面积、价廉无毒和高效氧化而备受关注^[11]。当能量大于或等于禁带能阻的紫外光照射在纳米 TiO_2 表面时,价带电子被激发跃迁生成电子-空穴对,会在 TiO_2 表面与电子供体(如水)生成强氧化性的羟自由基·OH等一系列活性氧成分,羟自由基·OH被认为是光催化反应中最主要的氧化剂^[12]。由于悬浮状的纳米 TiO_2 光催化系统受到某些内在因素的限制,目前研究更多地转向了固定相光催化降解^[13]。

近年来,光催化方法降解水中微量藻毒素 MCs 研究开始引起关注,一些文献报道了 MC-LR 在悬浮态纳米 TiO_2 材料(P25)体系中被有效地光催化降解^[14-17]。由于自然界水中的藻毒素浓度极低($\mu\text{g/L}$)、种类庞杂而且标准品稀缺昂贵,难以直接检测,为了避免高昂的费用和复杂的分析工作,这些研究通常是以自己从蓝藻中提取的藻毒素为降解对象,浓度约为自然界水体 1000 倍($\mu\text{g/mL}$)。由于提取藻毒素纯度不高,其中存在的色素和腐殖质会在光照条件下因为光敏作用而改变藻毒素本身的降解情况,而且关于真实浓度的藻毒素光催化降解的报道也相对不足^[18]。此外,这些研究采用的紫外光源通常是短波长的杀菌灯(UVC, 254 nm)或大功率的氙灯,但事实上前者所引发的毒素降解有相当一部分是由能量较高的杀菌灯的光照直接分解所致,并没有真正反映出光催化降解方法的本质特征。相比较于杀菌灯和大功率的紫外光源,低光强的紫外辐照(UVA, 365 nm)以其低能耗、能够模拟太阳光照而更受到关注,特别是对于藻毒素这种季节性很强的微量污染物,研究一种在夏季蓝藻水华爆发时能够充分利用太阳光中的紫外辐射来控制藻毒素污染显得尤为重要。因此,本文在建立了固相萃取结合 HPLC 检测微量藻毒素方法的基础上,研究了负载固定的纳米 TiO_2 膜在低光强辐照条件(UVA, 365 nm)下对微量藻毒素 MC-LR 标准品的光催化降解。首先用溶胶凝胶-提拉成膜的方法制备了纳米 TiO_2 薄膜并进行了相关表征,在低光强辐照条件下,依次考查了 pH 值、初始浓度和光照强度对光催化降解的影响,对结果进行了动力学研究并得到了相关常数,同时计算了表观量子效率。

1 实验

1.1 材料

微囊藻毒素标准品 MC-LR(纯度: 98%, Alexis Biochemicals 公司); 6W 紫光灯(UVA, 300~400 nm, 主波长: 365 nm, 南京紫光电器公司); UVA 型紫外辐照计(北师大光电仪器厂); HPLC 级甲醇, 三氟乙酸(TFA)(Tedia 公司); 超纯水; 其他试剂皆为分析纯。

1.2 纳米 TiO_2 薄膜的制备

TiO_2 薄膜的溶胶前驱体是根据以前报道方法的优化而制备的^[19]。0.5 mL 乙酰丙酮和 2.0g PEG1500 溶解于 200 mL 含有 0.1 mol/L HNO_3 的纯水中,充分混合均匀。在室温、剧烈搅拌条件下,25 mL 钛酸四丁酯和 8 mL 异丙醇的混合溶液逐滴加入其中,然后提高温度到 75 搅拌,回流 24 h,最后得到澄清透明的 TiO_2 溶胶。负载基体选用一侧贴有胶带的洁净载玻片(38 mm × 51 mm × 1.5 mm),用浸渍提拉法将 TiO_2 溶胶膜均匀地涂覆在载玻片的一侧表面,提拉速度为 2 mm/s。负载了 TiO_2 溶胶的载玻片放入马弗炉在 450 温度条件下煅烧 2 h,重复上述提拉煅烧步骤 5 次,在载体上得到均一透明的 TiO_2 薄膜。

1.3 试样的表征

使用 X 射线衍射仪(XD-3A, Shimadzu 公司)对纳米 TiO_2 的晶体结构进行分析,并用 Scherrer 公式估算组成晶粒尺寸,测试条件为铜靶,管压 40 kV,管流 30 mA,扫描速度 4°/min。使用场发射的扫描电子显微镜(SEM, Sirion, FEI 公司)对纳米 TiO_2 薄膜的表面形貌进行观察,加速电压为 15 kV。

1.4 光催化降解

光催化降解试验在避光环境中一系列加有石英盖的烧杯里进行。每个烧杯中包括 100 mL 微量 MC-LR 水溶液和一片水平放置的催化剂膜片,烧杯上方放置 2 根紫光灯管。溶液中通入空气,温度通过水浴保持在(20 ± 1.0) °C,降解过程中酸度用 HNO_3 或 NaOH 调节。每组试验都在完全相同的条件下进行,一定的时间间隔取出不同烧杯里的溶液进行固相萃取浓缩和 HPLC 检测,通过对所有试样中不同时间下残留毒素含量的分析,得到在某个确定条件下 MC-LR 的降解曲线。为了确保检测结果的准确性和可靠性,所有使用的 TiO_2 膜片都是在同一批次里制备的新材料。作为对比试验,在仅有紫外光照或催化

剂条件下也考查了 MC-LR 的降解.

1.5 检测分析

微量藻毒素MC-LR的定量检测采用了固相萃取(SPE)结合HPLC的方法并进行了优化^[20]. 首先利用配有LC-18小柱(500 mg, Supelco)的自动固相萃取装置(Zymark)对样品进行浓缩富集, 10 mL甲醇和20 mL超纯水活化小柱石, 100 mL样品以5 mL/min的速度流过, 吸附了毒素的小柱依次通过20 mL超纯水, 10%甲醇, 20%甲醇水溶液进行净化, 再用5 mL含有0.05% TFA的90%甲醇以1 mL/min的流速洗脱毒素, 收集洗脱液并用氮气吹干, 以0.2 mL 70%的甲醇水溶液准确定容. 接下来的HPLC检测采用外标法, 通过与标准品比较在238 nm处特征吸收的色谱峰面积进行准确定量, 试验采用配有C18反相柱(4.6 mm×250 mm, Kromasil)和2996型DAD检测器的Alliance HPLC系统(Waters), 流动相: 70% 甲醇: 30%水(0.1%TFA); 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 10 μL; 保留时间: 6.2 min. 线性定量范围为0.1~25 μg/mL, 最小定量检测限可以达到0.1 μg/mL ($s/n = 3$), 对应于原始反应溶液为0.2 μg/L. 大量的加标回收试验数据表明, 这种检测方法的回收率能够稳定地保持在90%.

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 催化剂的表征

TiO₂ 催化剂的 X 射线衍射图谱(XRD)如图 2 所示, 表明经过 2 h, 450 °C 煅烧处理的 TiO₂ 粉体颗粒, 其衍射峰峰形变得很尖锐, 图中 4 个特征峰: $2\theta = 25.4^\circ, 37.8^\circ, 48.1^\circ, 54.3^\circ$, 分别对应于锐钛相 TiO₂ 的 (101), (112), (200), (211)晶面, 具有典型的锐钛型 TiO₂ 晶体结构. Scherrer 公式的计算结果表明 TiO₂ 晶粒的尺寸为 25.28 nm. 图 3 是 TiO₂ 纳米膜的表面扫描电子显微镜(SEM)照片, 可以看出膜表面为颗粒状的多孔结构, 球形颗粒的尺寸分布在约 30 nm 左右.

2.2 光催化对比试验

在 pH 6.7 和辐照强度为 400 μW/cm² 条件下, 初始浓度为 20 μg/L 的 MC-LR 溶液在不同条件下的降解情况如图 4 所示. 很明显, 当仅有紫外光照或 TiO₂ 催化剂时, 毒素基本没有发生降解, 250 min 只有 5%~10%的降解并且延长长时间也没有明显效果; 而在紫外光和催化剂共存条件下毒素降解就非常明显, 同样在 250 min 的时间内, 毒素浓度下降至 0.5 μg/L.

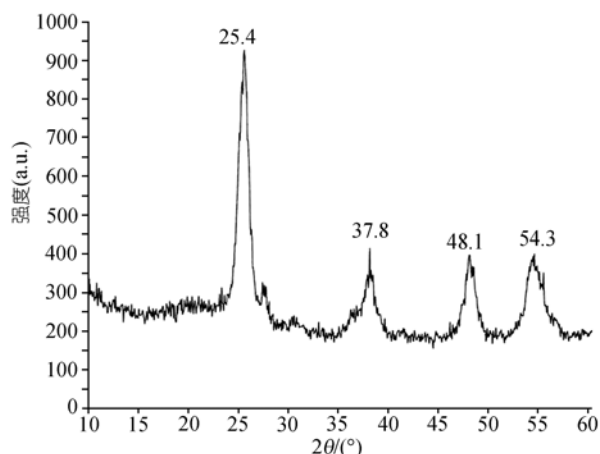


图 2 TiO₂ 催化剂的 X 射线衍射图谱

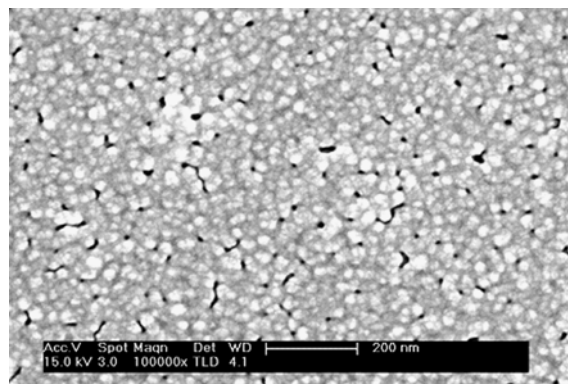


图 3 TiO₂ 纳米膜表面的扫描电子显微镜照片

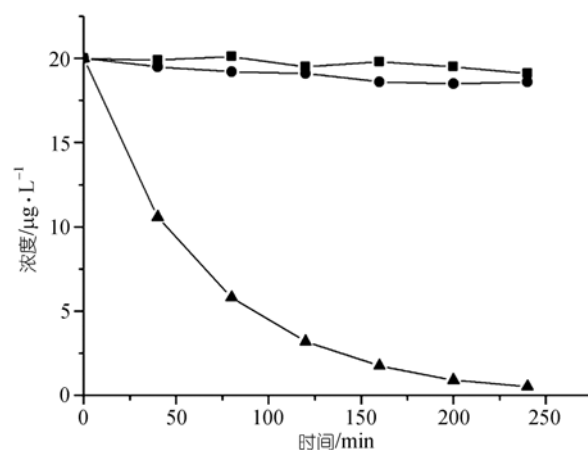


图 4 不同条件下 MC-LR 的降解

pH 6.7, 辐照强度 400 μW/cm², 毒素初始浓度 20 μg/L. ■, 紫外光照; ●, TiO₂ 催化剂; ▲, 紫外光照+TiO₂ 催化剂

藻毒素MC-LR标准品非常稳定, 在自然界阳光照射下能够保持稳定不被分解, 但接近其最大吸收波长(238 nm)的紫外光却可以导致毒素发生光解或光学异构现象^[21,22]. 本文选择主波长为 365 nm的紫

光灯而非 254 nm 的杀菌灯来研究光催化降解 MC-LR, 避免了毒素直接光解对光催化降解的影响. MC-LR 标准品在仅有紫外光照(UVA)条件下的稳定表现证明了这一点, 结果同时表明在黑暗条件下纳米 TiO₂ 膜对 MC-LR 的吸附量很小, 基本可以忽略, 只有当紫外光照(UVA)和 TiO₂ 催化剂共存时才可以导致毒素实质性的降解.

2.3 pH 值对降解的影响

pH 值变化对有机分子的光催化降解速率有重要的影响, 本文在 pH 值为 2.0, 4.0, 6.7, 8.3 四种不同环境中考查了 MC-LR 的光催化降解. 从图 5 可以看出, 在光照强度为 400 μW/cm 的条件下, 初始浓度为 20 μg/L 的 MC-LR 溶液光催化降解的速率随 pH 值从 8.3 降低到 4.0 而增大, 当 pH 值继续降低到 2.0 的时候, 降解速率又略有减小, 在 pH 4.0 时达到峰值, 此时在 120 min 之内 MC-LR 的降解率高达 95%. 另外在酸性环境中毒素浓度随时间的变化明显呈现指数型下降, 而在偏碱性环境中毒素的降解则相对缓慢.

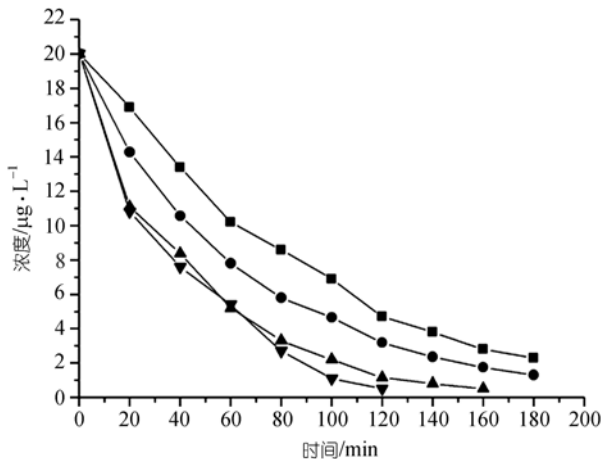


图 5 不同 pH 环境中 MC-LR 的光催化降解
辐照强度 400 μW/cm², 毒素初始浓度 20 μg/L; ■, pH 8.3;
●, pH 6.7; ▲, pH 2.0; ▼, pH 4.0

有机物分子在催化剂表面的吸附在非均相光催化反应中起着主导性作用. 在不同酸度条件下, MC-LR 分子在纳米 TiO₂ 膜表面吸附性能的差异往往会表现在光催化降解速率方面. 先前的报道证明了溶胶凝胶方法制备的纳米 TiO₂ 薄膜(400 煅烧)的零电势点(pH_{ZPC})位于 6.0 ± 0.2^[23], pH 值低于这个点 TiO₂ 薄膜表面为正电性, 高于这个点则为负电性. 对于大部分作为负电受体的有机分子及其降解中间产物而言, pH < 6.0 的偏酸性催化剂表面更有利于被吸附降

解. MC-LR 是一种两性化合物, 肽环链上的天冬氨酸和谷氨酸属于酸性氨基酸, 而精氨酸属于碱性氨基酸, 这些两性基团决定了分子整体的电性在不同 pH 环境中会有所变化. 在 pH < 2.1 的强酸性条件下, 质子化现象使得分子携带正电荷; 而随着 pH 值的增高在 pH > 2.1 时, 依次失去质子的羧基和氨基会使 MC-LR 分子呈现负电性^[16]. 因此, pH 值介于 2.1 ~ 6.0 的范围内最有利于毒素分子吸附在催化剂表面从而被氧化降解. 而当 pH 8.3 时, 氧化降解毒素的反应更多地发生在溶液体相中而非催化剂表面, 导致了降解速率较慢.

2.4 动力学研究

基于在模拟真实水体环境中对藻毒素分子进行光催化降解考查的目的, 本文选择了在 pH 6.7 的中性环境和 400 μW/cm 的平均阳光辐照强度条件下, 通过调整毒素溶液不同的初始浓度进行动力学研究, 选择的范围在 5~20 μg/L 之间, 基本与自然水体中水华爆发时藻毒素的浓度接近. 图 6 显示了一系列不同 MC-LR 溶液的初始浓度随光催化反应时间的下降趋势, 在所有不同初始浓度的溶液里毒素都明显地被氧化降解, 并且随着初始浓度的增加, 降解速率也呈现出提高的态势.

Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理是一种广泛应用于光催化降解有机污染物的动力学模式, 能够通过数学公式合理地拟合表观降解动力学^[24,25]. 公式(1)和(2)为 L-H 机理的基本表达式, 其中 r_0 和 C_0 分别代表体系的初始反应速率和反应物初始浓度, k 和 K 则分别为反应的速率常数和 Langmuir 吸附常数. 如果

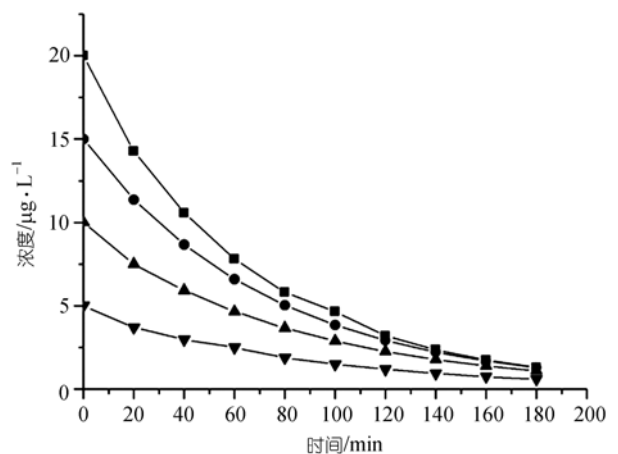


图 6 不同初始浓度条件下 MC-LR 的光催化降解
pH 6.7, 辐照强度 400 μW/cm². 毒素初始浓度 ■, 20 μg/L;
●, 15 μg/L; ▲, 10 μg/L; ▼, 5 μg/L

反应遵守L-H机理, 那么以 $1/r_0$ 和 $1/C_0$ 应为线性关系, 这条直线在坐标轴上的截距是 $1/k$, 而斜率则是 $1/(kK)$, k 和 K 的值也可以因此获得.

$$r_0 = \frac{KkC_0}{1 + KC_0}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{Kk} \cdot \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k}. \quad (2)$$

本试验中的初始速率 r_0 是由反应前 20 min 内平均每分钟浓度下降的值来计算, 结果和对应的浓度列在表 1 中. 根据相关数据, 得到了关于试验中降解藻毒素 MC-LR 的 $1/r_0$ 和 $1/C_0$ 的关系曲线, 如图 7 所示, 二者之间良好的线性相关性证明了这个光催化降解过程确实符合 L-H 机理. 从图 7 中也得到了反应的速率常数 k 和 Langmuir 吸附常数 K 分别为 $19.72 \mu\text{g}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 和 $6.57 \times 10^{-4} \text{ L}/\mu\text{g}$. 其中, Langmuir 吸附常数 K 作为体现 MC-LR 分子和 TiO_2 表面相互作用的特征常数, 先前 Robertson 等人用商业 P25 型 TiO_2 纳米粒子催化剂得到的结果是 $2.9 \times 10^{-5} \text{ L}/\mu\text{g}$, 与本试验中得到的值接近^[26].

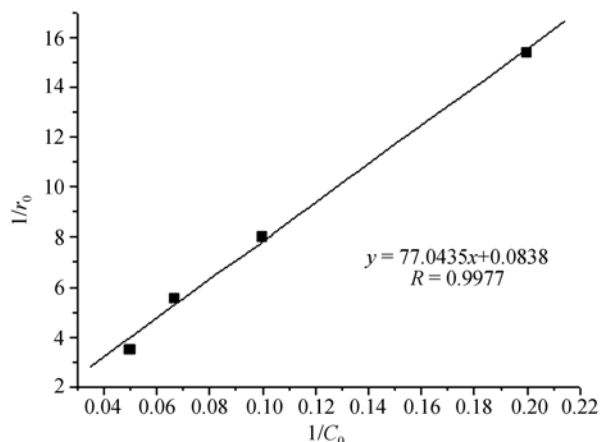


图 7 MC-LR 光催化降解初始速率的倒数 $1/r_0$ 与初始浓度的倒数 $1/C_0$ 的关系曲线
pH 6.7, 辐照强度 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

光催化反应主要是由于有机分子吸附在催化剂表面的羟基光活性位点上而被降解的, 因此研究活性位点和有机分子二者的数量关系对于确定降解动力学机理具有重要的意义. 本文所制备的催化剂中纳米粒子的尺度与 P25 型 TiO_2 材料相近(30 nm), 根

据以往文献有关 P25 的表面羟基活性位点的试验结果: $3.8 \text{ 个}/\text{nm}^2$ ^[27], 若以试验中载玻片面积 19.38 cm^2 来计算, 催化剂表面羟基活性位点总数为 $1.27 \times 10^{-8} \text{ mol}$ (或 7.6×10^{15} 个), 事实上, 由于本文制备催化剂表面的多孔的纳米颗粒结构, 总表面积和活性位点总数远远大于这个估算值; 而 MC-LR 分子的大小尺度则为: $1.2 \text{ nm} \times 1.4 \text{ nm} \times 1.8 \text{ nm}$, 空间效应决定了毒素分子每结合一个羟基活性位点就要占有 4~6 个位点的位置, 如果按照 5 个来计算, 本文中 100 mL 浓度范围在 $5 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间的溶液, 毒素分子占有活性位点摩尔数应该在 $2.5 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9} \text{ mol}$ 之间, 通过计算可以推知: 本试验中较低的毒素浓度相对于过剩的催化剂表面的光活性位点数目而言, 不足以达到吸附饱和, 整个光催化降解过程的限速决定因子在于毒素的初始浓度而非催化剂表面的吸附量, 这也是在本试验的浓度范围条件下, 降解速率为何会随着毒素浓度的升高而加快的原因. 由于本试验中方程(1)和(2)的 KC_0 值远小于 1 忽略不计, 这时 L-H 表达可以改写为方程(3), 因此可以推测微量藻毒素 MC-LR 光催化反应符合准一级反应动力学模式.

$$r = KkC. \quad (3)$$

根据图 6 中的有关数据绘制了关于 $\ln(C_0/C)$ 和时间值的关系曲线, 如图 8 所示, 可以看出二者线性关系良好, 进一步说明在本文的实验条件下, 采用 TiO_2

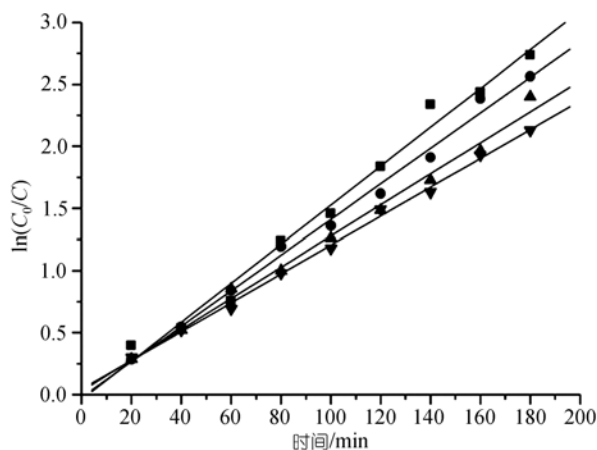


图 8 MC-LR 光催化降解的准一级反应动力学曲线
pH 6.7, 辐照强度 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. 毒素初始浓度: ■, 20 $\mu\text{g}/\text{L}$; ●, 15 $\mu\text{g}/\text{L}$; ▲, 10 $\mu\text{g}/\text{L}$; ▼, 5 $\mu\text{g}/\text{L}$

表 1 不同初始浓度条件下的 MC-LR 光催化降解初始速率^{a)}

$C_0/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	20	15	10	5
$r_0/\mu\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$	0.286	0.180	0.125	0.065

a) pH 6.7, 辐照强度 = $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

表 2 不同初始浓度条件下, MC-LR 光催化降解的准一级反应动力学方程和参数

$C_0 / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	准一级反应动力学方程	相关系数	表观速率常数/ min^{-1}	半衰期/min
20	$\ln(C_0/C) = -0.042+0.0157 t$	0.9833	0.0157	44
15	$\ln(C_0/C) = -0.020+0.0143 t$	0.9927	0.0143	48
10	$\ln(C_0/C) = 0.027+0.0125 t$	0.9920	0.0125	55
5	$\ln(C_0/C) = 0.043+0.0116 t$	0.9966	0.0116	60

a) pH 6.7, 辐照强度 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

纳米薄膜降解微量藻毒素 MC-LR 的反应确实属于准一级反应动力学, 有关的动力学常数和动力学方程列在表 2 中.

2.5 辐照强度的影响和表观量子效率(Φ_{app})的估算

辐照强度是光催化反应中另一个重要的影响因素. 通常, 紫外光在传播过程中, 辐照强度又会随着距离的增长呈二次方形式衰减, 而光催化反应速率又会随特定波长紫外光辐照强度的指数形式变化而改变. 本试验中为了得到低辐照强度对降解速率的影响, 通过调整灯管与样品之间的距离, 使催化剂膜片上辐照强度为 $200\sim 1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 基本在太阳光强度范围之内. 在毒素初始浓度为 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 pH 6.7 条件下, 辐照强度和降解速率的关系如图 9 中曲线所示, 初始降解速率 r_0 和辐照强度 I_{inc} 的关系公式为

$$r_0 = r' I_{\text{inc}}^\alpha, \quad (4)$$

其中 r' 是与光强无关的速率常数为 0.0024, 根据图的拟合可以得到指数项 α 为 0.82. 在本试验的低辐照强度范围内, 初始降解速率 r_0 与辐照强度 I_{inc} 的 0.82 次幂值成比例变化, 二者近似为线性关系, 这个结论与先前的报道相类似^[28].

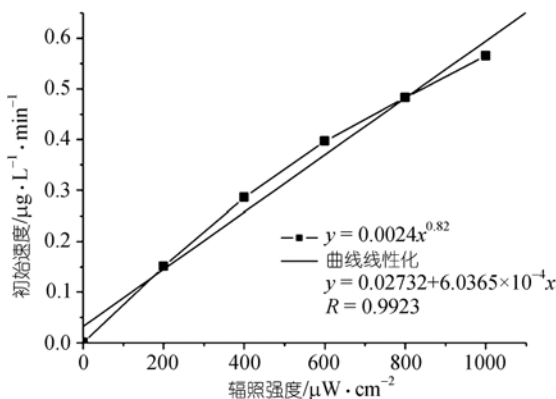


图 9 MC-LR 光催化降解初始速率与紫外辐照强度的关系曲线
pH 6.7, 毒素初始浓度 $20 \mu\text{g}/\text{L}$

量子效率是评估光催化反应效率的一个重要指标. 反应的表观量子效率(Φ_{app})被定义为单位时间内

反应物消失或生成物生成的分子数与激发光源发出的所有入射光子总数(N_{pho})的比值, 计算公式为^[29]

$$\Phi_{\text{app}} = \frac{N_{\text{mole}}}{N_{\text{pho}}} = \frac{-d[C_0]V}{d[N \cdot hv]_{\text{inc}}} = \frac{-d[C_0]V}{A \cdot I_{\text{inc}}} = \frac{r_0 \cdot V}{A \cdot I_{\text{inc}}}, \quad (5)$$

公式中 V 和 A 是反应体系中的溶液体积和催化剂膜的面积, 分别为 100 mL 和 19.38 cm^2 . 本文近似地以波长为 365 nm 的辐照强度为入射光总强度, 通过线性化拟合图 9 中曲线 A 可以得到斜率, 即 r_0/I_{inc} 的近似值, 通过公式(5)计算得到本试验在低辐照强度条件下的表观量子效率(Φ_{app})约为 $5.19 \times 10^{-8} \text{ g}/\text{J}$.

3 结论

本文在模拟太阳光强辐照条件下, 采用固定负载的纳米 TiO_2 薄膜材料光催化降解水中的微量藻毒素 MC-LR, 研究了 pH 值, 毒素初始浓度和辐照光强对 MC-LR 本征光催化降解反应的影响, 得到了以下结论: MC-LR 在催化剂和 UVA 紫外光照同时存在的条件下能够有效地被降解. pH 值主要通过毒素分子在催化剂表面吸附性能的差异来影响光催化降解, 当 pH 4 左右毒素分子在催化剂表面吸附量最大, 降解速率最快. 在本文研究的浓度范围内, MC-LR 光催化降解的速率随毒素的初始浓度增大而提高, 相应浓度下降的半衰期缩短. 表观反应模式符合 Langmuir-Hinshelwood 表面反应机理, 其中降解的速率常数 k 和 Langmuir 吸附常数 K 分别为 $19.72 \mu\text{g}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 和 $6.57 \times 10^{-4} \text{ L}/\mu\text{g}$; 相关数据拟合验证了本文的光催化降解动力学属于准一级反应; 在 pH 6.7 和辐照强度为 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 条件下, 初始浓度为 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 的毒素的准一级降解速率常数和半衰期分别为 0.0157 min^{-1} 和 44 min . 当辐照强度在接近太阳光照的 $200\sim 1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 范围内, 降解速率随辐照强度值的 0.82 次幂增长, 相应表观量子效率为 $5.19 \times 10^{-8} \text{ g}/\text{J}$.

藻毒素污染存在着微量、顽固、种类复杂等特征, 随着人们对饮用水质量要求的不断提高, 探索一种

有效的藻毒素处理技术已成为一个亟待解决的问题。作为一种广谱的有机物氧化降解技术, TiO₂光催化反应材料安全无毒, 条件温和, 较适合低浓度污染体系, 采用这一技术深度处理微污染饮用水具有独特的优势, 包括藻毒素和卤化消毒副产物、残存微生物等有害成分能够一并清除。本文的工作为将来光催化技术控制藻毒素污染的实际应用提供了参考。

致谢 本工作为国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA302304)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Vasconcelos V M, Pereira E. Cyanobacteria diversity and toxicity in a wastewater treatment plant. *Wat Res*, 2001, 35: 1354~1357[DOI]
- 2 Carmichael W W. Cyanobacterial secondary metabolites-the cyanotoxins. *J Appl Bacteriol*, 1992, 72: 445~457
- 3 Dawson R M. The toxicology of microcystins. *Toxicon*, 1998, 36: 953~962[DOI]
- 4 Falconer I R, Humpage A R. Microcystin-LR and liver tumor promotion: Effects on cytokinesis, ploidy, and apoptosis in cultured hepatocytes. *Environ Toxicology*, 1999, 14: 61~75[DOI]
- 5 陈艳, 俞顺章, 杨建波, 等. 太湖地区城市饮用水微囊藻毒素与恶性肿瘤死亡率的关系. *中国癌症杂志*, 2002, 12: 485~488
- 6 周学富, 董传辉, 俞顺章. 泰兴地区肝癌高发因素研究. *现代预防医学*, 1999, 26: 350~351
- 7 WHO (World Health Organization). Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. 2nd ed. Addendum to Vol 2, 1998. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edaddvol2a.pdf
- 8 朱光灿, 吕锡武. 藻毒素在传统净水工艺中的去除特性. *环境化学*, 2002, 21: 584~589
- 9 Chow C W K, Drikas M, House J, et al. The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *microcystis aeruginosa*. *Wat Res*, 1999, 33: 3253~3262[DOI]
- 10 Cornish B J P A, Lawton L A, Robertson P K J. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. *Appl Catalysis B: Environmental*, 2000, 25: 59~67[DOI]
- 11 Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 1523~1529
- 12 Lee S, Nashida K, Otaki M, et al. Photocatalytic inactivation of phage QB by immobilized titanium dioxide mediated photocatalyst. *Water Sci Technol*, 1997, 35: 101~106[DOI]
- 13 陈中颖, 余刚, 张彭义. 碳黑改性 TiO₂ 薄膜光催化降解有机污染物. *科学通报*, 2001, 46: 1961~1965
- 14 Robertson P K J, Lawton L A, Cornish B J P A, et al. Processes influencing the destruction of Microcystin-LR by TiO₂ photocatalysis. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1998, 116: 215~219[DOI]
- 15 Shephard G S, Stockenstrom S, Villiers D D, et al. Photocatalytic degradation of cyanobacterial toxins in water. *Toxicon*, 1998, 36, 1895~1901 [DOI]
- 16 Lawton L A, Robertson P K J, Cornish B J P A, et al. Processes influencing surface interaction and photocatalytic destruction of microcystins on titanium dioxide photocatalysts. *J Catalysis*, 2003, 213: 109~113[DOI]
- 17 Feitz A J, Waite T D. Kinetic modeling of TiO₂-catalyzed photodegradation of trace levels of microcystin-LR. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 561~568[DOI]
- 18 Shephard G S, Stockenstrom S, Villiers D D, et al. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. *Wat Res*, 2002, 36: 140~146[DOI]
- 19 Qing D, Rabani J. Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2002, 148: 17~24[DOI]
- 20 Lawton L A, Edwards C, Codd A. Extraction and high performance liquid chromatographic method for the determination of microcystins in raw and treated waters. *Analyst*, 1994, 119: 1525~1530[DOI]
- 21 Tsuji K, Naito S, Kondo F, et al. Stability of Microcystins from cyanobacteria: effect of light on decomposition and isomerization. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 173~177[DOI]
- 22 陈伟, 甘南琴, 宋立荣. 微囊藻毒素在单波长紫外光照射下的光降解动态研究. *化学学报*, 2004, 62: 142~147
- 23 Tunesi S. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes. *J Phys Chem*, 1991, 95: 3399~3405[DOI]
- 24 McMurray T A, Byrne J A, Dunlop P S M, et al. Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films. *Appl Catal A: General*, 2004, 262: 105~110[DOI]
- 25 Zhu X L, Feng X G, Yuan C W, et al. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben in suspension of TiO₂: identification of intermediates and degradation pathways. *J Mol Catal A: Chemical*, 2004, 214: 293~300[DOI]
- 26 Robertson P K J, Lawton L A, Munch B, et al. Destruction of cyanobacterial toxins by semiconductor photocatalysis. *Chem Commun*, 1997, 4: 393~394[DOI]
- 27 Vasudevan D, Stone A T. Adsorption of catechols, 2-aminophenols, and 1, 2-phenylenediamines at the metal (hydr) oxide/water interface: Effect of ring substituents on the adsorption onto TiO₂. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1604~1613[DOI]
- 28 Timothy N O, Robert T B. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1223~1231[DOI]
- 29 Xie Y B, Yuan C W. Calculation method of quantum efficiency to TiO₂ nanocrystal photocatalysis reaction. *J Environ Sci*, 2003, 14: 70~75

(2005-09-27 收稿, 2005-12-19 接受)