

饮用水 TiO₂ 光催化消毒机理及应用研究进展

赵金辉^{1,2}, 陈 卫¹

(1. 河海大学 环境科学与工程学院, 南京 210098; 2. 南京工业大学 环境学院, 南京 210009)

摘 要: TiO₂ 光催化氧化技术具有无毒、广谱性杀菌的特点, 将其应用于饮用水消毒的研究受到重视. 笔者综述了 TiO₂ 光催化氧化的消毒机理及其在微生物灭活方面的研究进展. 研究表明: TiO₂ 光催化氧化产生的 HO· 及其它活性氧类物质对水中细菌、病毒、细菌孢子等具有很强的灭活能力, 其代表性的微生物灭活机理主要有代谢破坏、遗传物质破坏和细胞壁(膜)结构破坏等机理. 在对几种机理分析后认为, 其机理应是强氧化性自由基, 首先破坏微生物细胞壁, 造成细胞膜及胞内代谢物质及遗传物质的氧化破坏, 最终导致细胞死亡. TiO₂ 光催化对兰伯氏贾第虫、隐孢子虫等杀灭能力有限, 且缺乏持续消毒能力, 未来应针对 TiO₂ 饮用水光催化消毒的影响因素、过程控制因子及其与化学消毒剂优化组合等问题进行深入研究.

关键词: 光催化; 饮用水; 消毒; 机理

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—4602(2008)01—0079—05

目前, 饮用水源水有机微污染及氯化消毒副产物对传统水处理工艺提出了挑战, 微污染原水处理工艺及替代消毒技术成为给水处理研究的重点^[1]. 1972 年 Fujishima 等^[2]发现受光辐射的 TiO₂ 微粒可使水持续发生氧化还原反应并产生氢气, 其产生的强氧化性活性自由基能够氧化去除水中绝大多数有机污染物. 1985 年 Matsunaga^[3]等发现, TiO₂ 在紫外光照射下有杀菌作用, 由于 TiO₂ 催化剂本身不溶于水, 无毒无污染, 适宜于对饮用水进行消毒. 基于 TiO₂ 技术及性能上的优势, 其光催化灭菌机理及其在饮用水消毒中的应用成为近年研究热点.

1 光催化消毒机理

国内外很多学者以不同的实验手段, 对光催化消毒主要作用物质及杀菌机理进行了系统的研究.

1.1 光催化消毒作用物质分析

TiO₂ 是一种 n 型半导体氧化物, 接受光照射后其电子可被激发, 部分半导体光催化剂能位数据见表 1.

当用波长 $\lambda < 385\text{nm}$ 紫外光照射锐钛型 TiO₂ 时, 其电子从价带激发到导带上, 在价带上留下空穴, 形成光生电子-空穴对 $e_{cb}^- - e_{vb}^+$, 并在溶液中产生一系列自由基反应, 过程中产生的氧化性自由基氧化电势见表 2.

表 1 部分半导体光催化剂能位数据表

半导体	能隙 (Ev)	最大吸收波长 (nm)
TiO ₂ (锐钛型)	+ 3. 2	385
TiO ₂ (金红石型)	+ 3. 0	413
SnO ₂	+ 4. 1	318
ZnO ₂	+ 3. 0	387
ZrO ₂	+ 5. 5	225
W O ₃	+ 2. 8	443

表 2 光催化过程中可能的自由基氧化电势

氧化剂	氧化电势
空穴(hvb)	3. 0
羟基自由基 (HO·)	2. 8
原子氧(O)	2. 42
过氧化氢(H ₂ O ₂)	1. 78
过羟基自由基(HO ₂ ·)	1. 70

基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”专项课题(2006AA06Z311); 江苏省自然科学基金(BK2006170)

收稿日期: 2007—08—17

通常认为,光催化反应是通过产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$)达到杀菌目的的,但 $\text{HO}\cdot$ 的寿命短,且不能通过细胞膜,由其直接攻击并破坏细胞结构比较困难,因此, TiO_2 光催化杀菌应是 $\text{HO}\cdot$ 和其它活性氧类物质(O_2^- , $\cdot\text{OOH}$, H_2O_2) 共同作用的结果. H_2O_2 可通过细胞膜并杀灭细菌,也能分解细菌死亡后释放出的内毒素等类脂类物质,且存在时间较长,是 TiO_2 光催化杀菌效应中重要的作用物质. Hirakawa^[4] 等研究 Cu^{2+} 存在时 TiO_2 光催化对 DNA 的损害后指出:引起铜依赖的 DNA 损害与杀伤的主要作用物质是光催化产生的 H_2O_2 而不是 $\text{HO}\cdot$. Yoshihiko 等^[5] 研究认为, TiO_2 光催化反应中产生的氧化剂除了 $\text{HO}\cdot$, 还有 O_2^- 、 $\text{HOO}\cdot$ 和 H_2O_2 , 而细胞的致死是 H_2O_2 所致. Cai 等^[6] 发现,在经 TiO_2 光催化处理过的细胞溶液中加入甘露糖醇、色氨酸和半光氨酸等 $\text{HO}\cdot$ 淬灭剂或 H_2O_2 的清除剂—过氧化氢酶,细胞存活率显著提高,即表明 $\text{HO}\cdot$ 和 H_2O_2 是细胞死亡的作用物.

1.2 光催化杀菌机理

随着光催化机理研究的深入,具代表性的 TiO_2 光催化灭菌机理主要有代谢破坏机理、遗传物质破坏机理、细胞壁(膜)结构破坏机理等.

1.2.1 代谢破坏机理. 有研究^[3,7-10] 表明:细胞壁、细胞膜或细胞内的化学组分与光催化产生的强氧化性自由基发生化学反应,引起细胞代谢受到影响并导致细胞死亡. Mistuning^[3] 等研究认为,纳米 TiO_2 光催化反应能引起易变的过氧化态反应的发生,使细胞中 CoA 被直接氧化,抑制了细胞呼吸作用致细胞死亡. Cai 等^[7] 发现,海拉细胞内的还原性烟酰胺腺嘌呤二核苷酸、还原性谷胱甘肽、辅酶 A (CoA)、黄素腺嘌呤二核苷酸等物质能被光催化氧化,而它们是形成三磷酸腺苷所必须的. Matsunaga 等^[8-9] 在粉末 TiO_2 光催化杀灭酵母菌和大肠杆菌的试验中发现,随着光照时间延长,细胞内辅酶 A 浓度逐渐减小,而二聚体辅酶 A (CoA) 的浓度逐渐增加,导致细胞有氧呼吸作用衰退而死亡. 国内刘平等^[10] 以模型化合物 L-胱氨酸和亚油酸(脂类)进行光催化实验后指出,光催化灭菌本质是 $\text{OH}\cdot$ 和 O_2^- 直接攻击细胞,使细菌蛋白质发生变异或者脂类分解而杀死细菌并使之分解. 可见,代谢破坏机理强调细胞致死是强氧化性自由基与细胞化学物质直接作用的结果.

1.2.2 遗传物质破坏机理. 遗传物质破坏机理认为,由于 TiO_2 光催化氧化对有机物的降解无选择性,光催化对 DNA 或 RNA 的破坏是微生物死亡的致因. Dunford 等^[9] 在细胞内溶物中加入 1% TiO_2 , 用波长 355nm 光照 60min 后发现, DNA 双链由卷曲结构变为松散结构并最终完全变为直线形;加入二甲基氧化硫或甘露醇等自由基清除剂,则不出现破坏作用,故认为, $\text{HO}\cdot$ 引起 DNA 的破坏. Wame 等^[11-12] 研究发现 DNA 在光催化过程中受到破坏. Ilmay 等^[13] 指出, $\text{HO}\cdot$ 和 H_2O_2 导致 DNA 链中碱基之间的磷酸二酯键的断裂,破坏了 DNA 双螺旋结构、DNA 的复制以及细胞膜代谢,致细胞死亡. Hidika^[14] 等人使用 100W 汞灯照射 TiO_2 与嘌呤和嘧啶碱,检测到 NO_3^- 和 NH_4^+ . 同样照射 DNA 和 RNA,检测瞬时形成的过氧化物、磷酸盐和二氧化碳. 磷酸盐的释放表示 DNA 和 RNA 的磷酸盐骨架损害,产生二氧化碳表示已发生了矿化作用.

以上研究表明,光催化过程导致 DNA 或 RNA 遗传物质的破坏,但该类研究多以细胞内溶物或 DNA 直接光催化氧化. 在有细胞壁保护下, $\text{HO}\cdot$ 比较难以穿透细胞壁,光催化氧化过程需在破坏细胞壁后才会导致 DNA 或 RNA 遗传物质破坏.

1.2.3 细胞壁(膜)结构破坏机理. Saito 等人^[15] 研究表明:纳米 TiO_2 光催化引发钾离子的“快速泄漏”以及 RNA 和蛋白质的“缓慢泄漏”,使细胞渗透性紊乱和细胞壁降解,细胞壁(膜)结构破坏导致细胞死亡,而细胞壁破坏发生先于细胞质膜的破坏. 因此,原核和真核细胞外层、内层的大分子(如核酸)是纳米 TiO_2 光催化的目标.

Huang 等^[16] 以 ONPG(o-硝基酚, β -D 吡喃乳糖苷)为探针物质,以大肠杆菌为试验菌,用 TiO_2 和 UV 照射大肠杆菌,发现细胞能使小分子(如 ONPG)渗透进入,并能使大分子半乳糖泄漏. 细胞壁的破坏发生在反应开始后 20 min 之内,此后,细胞质膜和细胞内成分相继发生变化最终导致细胞致死. 研究表明:微生物对 TiO_2 光催化的敏感性顺序为:病毒 > 细菌 > 细菌孢子,说明微生物结构对 TiO_2 光催化杀伤性影响大. Sunada^[17] 对大肠杆菌细胞及其原生质体进行光催化灭活,发现 UV 照射 1 天后细胞外膜破坏,6 天后,细胞被完全降解,其实验结果(见图 1)验证了 Huang 的观点. Dunlop^[18] 等研究都支持纳米 TiO_2 是细

菌细胞壁(膜)破裂致死的观点.

通过对以上几种机理及相关研究分析后认为:几种机理本质是统一的,TiO₂光催化首先破坏其细胞壁,而后造成细胞膜及胞内代谢物质及遗传物质的氧化破坏,最终导致细胞死亡.

2 饮用水光催化微生物灭活研究

光催化氧化对饮用水中的微生物具有广谱的灭活作用.目前研究中应用 TiO₂光催化杀灭的微生物有大肠杆菌^[19-21]、噬菌体^[22-23]、细菌与真菌^[5,18,24,25]、藻类^[26]等.

2.1 灭活细菌研究

大肠杆菌是水体污染的指示菌种,饮用水对其有严格限值.Matsunaga 等^[8]研究 TiO₂光催化大肠杆菌发现,在粉体 TiO₂催化剂上,原始大肠杆菌浓度分别为 10²、10³、10⁴和 10⁵ cell/mL 时,3 min 杀菌率分别为 100 %、100 %、68 %和 16 %,在固定膜催化剂上表现出类似结果. TiO₂光催化可在数分钟内完全灭活 10⁴ cell/mL 的大肠杆菌^[19,25]. Matsunaga 等^[3]在 10³ CFU/mL 的啤酒酵母菌悬浮液中分别加入 1 mg/mL 的 Pt-TiO₂和 TiO₂,以强度 4600 uE/m²·s 的光源照射,Pt-TiO₂的灭菌率为 100 %,而 TiO₂的灭菌率为 80 %.光催化能够降低水中的细菌总数,消毒效果安全可靠,消毒后的水经小鼠实验未发现致突变作用^[25,27].

2.2 灭活病毒研究

饮用水中严格控制病毒,而世界上很多国家都报道过饮用水经氯化消毒后有病毒检出.Otaki 等^[28]研究了噬菌体 QB 在黑光灯下的灭活情况,QB 初始浓度为 2 ×10⁵ cfu/mL,黑光灯光催化灭活速率常数为 - 0.093 min⁻¹,仅用黑光灯照射、反应 45 min 后噬菌体浓度没有降低.Sjogren 等^[29]发现,TiO₂光催化使噬菌体 MS2 病毒 99 %以上被灭活,当加入微量 FeSO₄·H₂O 时,则灭活率达到 99.9 %(见表 3),表明 HO·是杀灭病毒的关键.光催化对脊髓灰质炎病毒^[30]、乳杆菌噬菌体 PL-1^[31]均有较好灭活效果.

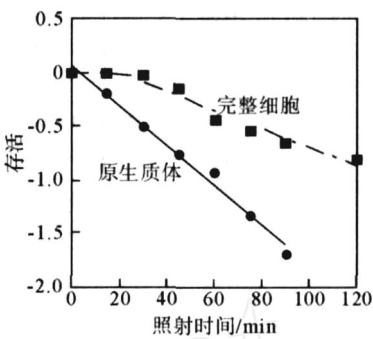


图 1 大肠杆菌在 TiO₂/UV (1.0 mW/cm²) 光催化下存活情况

表 3 TiO₂光催化灭活噬菌体 MS2

在 MS2 中加入 的化合物	MS2 的平均浓度/ pfu/mL				
	加入前 5 min	加入后			紫外线照 10 min 加入 65 min 后
		15 min	45 min	55 min	
无	6 ×10 ⁴	6 ×10 ⁴	6 ×10 ⁴	6 ×10 ⁴	6 ×10 ⁴
FeSO ₄	6 ×10 ⁴	4 ×10 ⁴	4 ×10 ⁴	4 ×10 ⁴	4 ×10 ⁴
TiO ₂	6 ×10 ⁴	9 ×10 ³	1 ×10 ³	1 ×10 ³	1 ×10 ²
TiO ₂ m2 + FeSO ₄	6 ×10 ⁴	2 ×10 ⁴	6 ×10 ³	6 ×10 ³	4 ×10 ⁰

注:化合物加入 55 min 后开始紫外光照

3 结束语

饮用水安全替代消毒技术的研究近些年来一直是给水处理研究的重点之一. TiO₂光催化氧化消毒具有无毒、广谱性杀菌的特点,是一种有前途的替代消毒工艺.笔者通过对已有光催化消毒机理研究结果分析后认为,TiO₂光催化氧化消毒机理应是其产生的强氧化性自由基,首先破坏其细胞壁,而后造成细胞膜及胞内代谢物质及遗传物质的氧化破坏,最终导致细胞死亡.应用 TiO₂光催化氧化技术进行饮用水消毒,能高效杀灭水中细菌、病毒、细菌孢子等微生物,但也存在对兰伯氏贾第虫,隐孢子虫等杀灭能力有限,缺乏持续消毒能力等问题.未来尚需对饮用水光催化消毒的影响因素及消毒过程控制因子等进行深入研究,并进一步研究其与化学消毒剂的优化组合以解决其后续消毒能力的问题,为光催化消毒技术在饮用水处理中的应用提供技术保障.

参考文献:

- [1] 周利,杨惠敏,孙嗣杰,等. 给水处理中藻类去除的方法[J]. 青岛理工大学学报,2005,26(4):40-43.
- [2] Fujishima A., Honda K. Electrochemical proteolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature,1972,238:37.
- [3] Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powers[J]. FEMS Microbiology Letters,1985,29(4):211-214.
- [4] Hirakawa K, Mori M, Yoshida M, et al. Photoirradiated titanium dioxide catalyzes site specific damage via generation of hydrogen peroxide[J]. Free Radic Res.,2004,38(5):439-447.
- [5] Yoshihiko Kikuchi, Kayano Sunada, Tomokazu Lyoda, et al. Photocatalytic bactericidal effect of TiO_2 thin film: Dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,1997,106(2):51-56.
- [6] Cai R X, Kubota Y, Shuin T, et al. Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO_2 particles[J]. Cancer Res.,1992,52(8):2346-2348.
- [7] Cai R, Hashimoto K, Itoch K, et al. Photokilling of malignant Cells with ultrafine TiO_2 power. Bul[J]. Chem. Soc. Jpn.,1991,64(4):1268-1273.
- [8] Tadashi Matsunaga, Ryoza Tomoda, Toshiaki Nakajima, et al. Continuous sterilization system that uses photo semiconductor powders[J]. Applied and Environmental Microbiology,1988,54(6):1330-1333.
- [9] Dunford R, Salinaro A, Cai L, et al. Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients[J]. FEBS Lett,1997,418(1):87-88.
- [10] 刘平,林华香,付贤智,等. 掺杂 TiO_2 光催化膜材料的制备及其灭菌机理[J]. 催化学报,1999,20(3):325-328.
- [11] Wamer W G, Yin Y Y, Wei R R, et al. Oxidation damage to nucleic acids photosensitized by titanium dioxide[J]. Free Radic Biol. Med.,1997,23(6):851-858.
- [12] Huang Ning-ping, Xu Mir-hua, et al. The study of the photo killing effect and mechanism of ultrafine TiO_2 particles on U397 cells[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chermstry,1997,108:229-233.
- [13] Ilmay J A, Fridovich I. Suppression of oxidative envelope damage by pseudoreversion of a superoxide dismutase deficient mutant of *E. coli*[J]. J. Bacteriol.,1992,174(3):953-961.
- [14] Hidaka H, Horikoshi S, Serpone N, et al. In vitro photochemical damage to DNA RNA and their bases by an inorganic sunscreen agent on exposure to UVA and UVB radiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,1997,111(1):205-213.
- [15] Saito T, Iwase T, Horie J, et al. Mode of photocatalytic bactericidal action of powered semiconductor TiO_2 on mutants streptococci[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology,1992,14:369-379.
- [16] Huang Z, Maness P C, Make D M, et al. Bactericidal mode of titanium dioxide Photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology,2000,130(1):163-170.
- [17] Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO_2 thin film [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2003,156(2):227-233.
- [18] Dunlop P S, Byrne J A, Manga N, et al. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology,2002,148(1):355-363.
- [19] Ireland J C, Klosterman P, Rice E W, et al. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium oxide photocatalytic oxidation[J]. Appl. and Environ. Microbiol.,1993,59(8):1668-1670.
- [20] Matsunaga T, Okochim M. TiO_2 -mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers[J]. Environmental Science and Technology,1995,29(2):501-505.
- [21] Rincon A G, Pulgarin C, Adler N, et al. Interaction between *E. coli* inactivation and DBPs-precursors-dihydroxy-benzene isomers in the photocatalytic process of drinking water disinfection with TiO_2 [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology,2001,139(2):233-241.
- [22] Kashige N, Kakita Y, Nakashirna Y, et al. Mechanism of the photocatalytic inactivation of lactobacillus case phage PL-1 by titanium thin film[J]. Current Microbiology,2001,42(3):184-189.
- [23] Koizumi Y, Taya M. Photocatalytic inactivation rate of phage MS2 in titanium dioxide suspensions containing various ionic species [J]. Biotechnology Letters,2002,24(6):459-462.
- [24] Sunada K, Kikuchi Y, Hashimoto K. Bactericidal and detoxification effect of TiO_2 thin film photocatalysis[J]. Environmental Science and Technology,1998,32(5):726-728.
- [25] Wei C, Lin W Y, Zainal Z, et al. Bactericidal activity of TiO_2 photocatalyst in aqueous media: Toward a solar-assisted water disinfection system[J]. Environmental Science and Technology,1994,28(5):934-938.
- [26] Lee D K, Kang M S, Chung I S, et al. Photocatalytic inactivation of algal growth in eutrophic water with hollow glass beads[J]. Korean Journal of Chemical Engineering,2001,18(6):889-893.

- [27] Mills A, Dabis R H, Worsley D, et al. Water purification by semiconductor Photocatalysis[J]. Chem. Soc. Review, 1993, 23(2): 417-425.
- [28] Otaki M, Hirata T, Ohgaki S. Aqueous microorganisms inactivation by photocatalytic reaction[J]. Water Science and Technology, 2000, 42(3): 103-108.
- [29] Sjogren J C, Sierka R A. Inactivation of phage MS2 by iron aided titanium dioxide photocatalysis[J]. Appl. and Environ. Microbiology, 1994, 60(1): 344-347.
- [30] Watts R J, Kong S, Orr M P, et al. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent[J]. Wat. Res., 1995, 29(1): 95-100.
- [31] Kakita Y, Kashige N, Miake F, et al. Photocatalysis-dependent inactivation of Lactobacillus phage PL-1 by a ceramics preparation[J]. Biosci. Biotechnol. Biochem., 1997, 61(11): 1947-1948.
- [32] 王培风, 赵平健, 刘芳. 微絮凝直接过滤工艺处理低浊度原水试验研究[J]. 青岛理工大学学报, 2005, 26(6): 96-98.

Research progress on mechanism and application of TiO_2 photocatalysis drinking water sterilization

ZHAO Jin-hui^{1,2}, CHEN Wei¹

(1. College of Environmental Science & Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: TiO_2 photocatalysis has the characteristics of non-toxic and broad-spectrum sterilizing ability; its application in drinking water disinfection has drawn a great attention. A summary on the mechanism of TiO_2 photocatalysis disinfection and its application in microorganism inactivation are made in this article. The radicals such as $\text{HO} \cdot$, O_2^- , $\cdot\text{OOH}$ and H_2O_2 generated by TiO_2 photocatalysis have the ability of inactivating bacteria, virus and spores in water. At present, metabolization destroying, germ plasma destroying and cell wall structure destroying are several typical photocatalysis sterilization mechanisms, namely, the strong oxidizing radicals can destroy cell wall, subsequently, cell membrane and metabolization substance as well as germ plasma are destroyed, as a result, the cells die. TiO_2 photocatalysis can not effectively kill giardia lamblia and cryptosporidiosis, besides, it has no sustaining sterilizing ability. The influencing factors and technical controlling factors need a further study.

Key words: photocatalysis; drinking water; disinfection; mechanism

作者简介: 赵金辉(1976-),男,陕西华县人.博士,讲师,研究方向:水污染防治及水处理理论与技术.