

饮用水 UV/TiO₂ 光催化消毒技术研究进展

谢成塔 陈卫林 涛 赵金辉 王磊磊

(河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098)

摘要 UV/TiO₂ 光催化消毒技术具有高效、无二次污染的优点, 研究其应用于饮用水消毒具有现实意义。UV/TiO₂ 光催化产生活性基团氧化微生物的细胞结构, 破坏其细胞功能, 特别对细胞选择透过性的破坏, 使细菌死亡。TiO₂ 特性、UV 光照条件、水质条件和细菌特性都能不同程度影响光催化消毒的效率。UV/TiO₂ 光催化对实际生产水质条件下细菌的灭活效能及消毒后细菌复活的问题需要更多的研究。光催化反应器的优化设计、TiO₂ 膜的制备、TiO₂ 对可见光的响应的改性和在使用中 TiO₂ 光催化活性的稳定性研究也有待深入开展。

关键词 UV/TiO₂ 光催化消毒 机制 影响因素

氯消毒以其广谱、有效的杀菌作用广泛应用于饮用水处理, 但消毒过程中生成的副产物对人体的健康有害。美国国家癌症协会发现氯仿对动物具有致癌作用, 流行病学发现膀胱癌、直肠癌等的发病率和饮用氯消毒的水量之间有潜在相关性^[1]。TiO₂、ZnO、ZrO₂、CdO 等金属氧化物和 CdS、ZnS 等金属硫化物^[2] 在紫外线的作用下能发生光催化反应, 产生超氧负离子和羟基自由基等强氧化性物质, 能杀灭微生物和降解水中有机污染物^[3]。光催化消毒不需向水中投加化学药剂, 无二次污染, 可以解决氯消毒副产物问题。在应用中还能采用太阳光为光源^[4,5], 较紫外消毒更经济。TiO₂ 在 n 型半导体中催化活性最好, 且其化学、光电性能稳定、无生物毒性^[6], 应用 TiO₂ 光催化对水中微生物的消毒引起广泛关注。

1 UV/TiO₂ 光催化杀菌机制

当 TiO₂ 受到光子能量大于其禁带宽度的紫外光照射时, 其价带电子受到激发, 跃迁到导带, 产生光生电子-空穴对。如图 1 所示, 在电场作用下, 电子和空穴有效分离并迁移到 TiO₂ 颗粒表面的不同位置。光生空穴和光生电子分别具有极强的氧化性和还原性, 能在 TiO₂ 颗粒表面与水及水中的物质进行一系列光催化氧化还原反应^[7]。

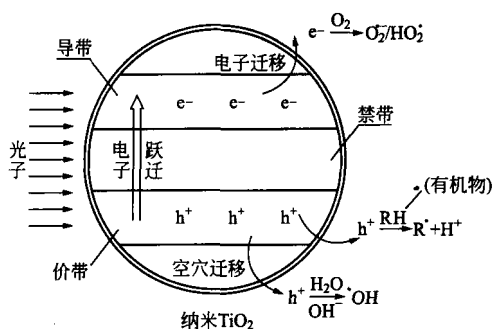


图 1 UV/TiO₂ 光催化反应示意

光催化反应产生的活性基团 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 等能与细菌细胞的不同成分反应, 破坏细胞结构和其功能而导致细菌死亡, 如表 1 所示。细胞壁、膜的成分磷脂和脂多糖为活性基团的主要氧化对象^[8]。消毒过程中细胞的选择透过性被破坏, 从而其胞内物质如钾离子^[9]、蛋白质^[10]和核糖核酸泄漏, 胞外物质如钙离子进入细胞内^[11], 使细胞死亡。进入细胞内的活性基团还可以把细菌 DNA 和 RNA 氧化为 CO_2 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和其他物质^[12,13], 把细菌(大肠杆菌^[8]和嗜肺军团杆菌^[14])的结构彻底氧化。光催化反应对细菌细胞的破坏是一个由外到内逐步氧化的过程, 在此过程细胞的多种功能被破坏, 其中细胞选择透过性的破坏是使细菌死亡的重要原因。因为自由基的极不稳定性, 自由基对细菌的氧化反应主要发生在 TiO₂ 表面附近区域^[15]。 $\cdot\text{OH}$ 具有极强的氧化性, 是光催化反应中主要的起到灭活作用的物质, 研究证明在对大肠杆菌的灭活试验中, $\cdot\text{OH}$

国家自然科学基金(50778062); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z311)。

表 1 UV/TiO₂ 光催化的灭菌机制

研究对象	作用目标物	破坏机制	功能破坏
大肠杆菌 ^[8,10]	细胞壁、细胞膜	氧化分解	破坏细胞选择透过性
白色念珠菌 ^[17]	细胞壁、细胞膜	氧化分解	破坏细胞选择透过性
嗜肺军团杆菌 ^[14]	细胞壁、细胞膜	氧化分解	破坏细胞选择透过性
大肠杆菌 ^[10]	半乳糖苷酶	氧化分解	破坏酶催化活性
大肠杆菌、酵母菌 ^[18]	辅酶 A	氧化为二聚体	抑制细胞呼吸作用
海拉细胞 ^[19]	合成三磷酸腺苷的物质	氧化分解	阻止三磷酸腺苷合成
细胞内容物 ^[20]	DNA	转变螺旋结构为直线型	破坏 DNA 复制

浓度与灭活率线性相关^[16]。

2 UV/TiO₂ 光催化杀菌作用影响因素

2.1 TiO₂ 特性的影响

TiO₂ 主要有锐钛型、金红石型和板钛型三种晶型。其中锐钛型 TiO₂ 具有最大的比表面积,能降低受激发后其光生空穴与电子的表面简单复合速度,其单位面积具有更多的能发生吸附和光催化反应的活性点位,在光催化反应中表现出更高的量子效率。研究发现,金红石型和板钛型混合的 TiO₂ 比单纯的锐钛型具有更好的催化作用,由于混晶作用,空穴与电子的表面简单复合速度降低两倍左右^[21],具有更强的杀菌作用。TiO₂ 的等电点也影响灭菌效果,见表 2,等电点低的 TiO₂ 灭菌效果较弱^[22],这主要是由于溶液 pH 大于 TiO₂ 等电点时, TiO₂ 将表现出电负性,细菌和 TiO₂ 间的静电斥力增强,细菌与光催化在 TiO₂ 表面产生的活性氧化物接触几率降低,因而消毒效率下降。

表 2 pH 为 6 时不同等电点 TiO₂ 对大肠杆菌的灭活

TiO ₂ 类型	等电点	灭活率/ $\lg(N_0/N_t)$
Degussa P-25	7.0	3.699
Millennium PC10	5.7	2.523
Huntsmann AHR	<3	2.097
Fluka	3.5	1.699
Tayca JA1	<3	0.699

负载到载体上 TiO₂ 膜的厚度影响其光催化活性,如表 3 所示。一定光照条件下,负载的量增多,

能吸收更多的光子,则单位时间产生的活性基团增多^[23],有利提高灭菌作用;但负载的量过多,膜内部 TiO₂ 晶体的聚集和生长会改变膜的表面粗糙度,减少膜表面的活性点位^[24],同时膜的不透明性和对光的散射性增强导致到达膜表面活性位置的紫外线减少,反而削弱其光催化作用^[25]。研究表明,对应一定的光强,使用 TiO₂ 膜灭菌时,存在最优的负载量^[26]。

表 3 TiO₂ 膜活性最佳的负载量

纳米 TiO ₂ 制备方法	载体材料	最优用量
化学气相沉积法 ^[24]	普通玻璃	膜厚度 120 nm
物理气相沉积法 ^[23]	ITO 导电膜玻璃	膜厚度 350 nm
商用 Degussa P25 TiO ₂ ^[26]	硼硅酸盐玻璃	负载量 0.5 mg/cm ²

2.2 光照条件的影响

2.2.1 光源

研究发现,光源的波长及光强是影响消毒效率的主要因素,光强的变化通过影响活性基团的生成量来改变消毒效率,光强与灭活时间负相关^[7,15,16]。光强反映单位时间内到达 TiO₂ 表面单位面积的光子的数量,一定范围内,光强正比于光生电子和空穴的数量,因此光强的增大有利于消毒效率的提高。不同波长的光源,UVC 光催化具有最好的灭菌效果,而 UVB 和 UVA 依次减弱^[7]。因为不同波长的紫外光对应不同能量的光子,波长越小,对应的光子能量越大,越易引发 TiO₂ 发生电子跃迁,产生更多的电子-空穴。此外,UVC 波段的紫外光能破坏细菌核酸,具有较强的协同杀菌作用。

在光源选择上,采用能产生 UVC 波段的紫外灯消毒效果好,但需耗能,而太阳光中含有 5% 的紫外光^[4],直接应用于光催化消毒,具有较好的经济性,但光量子产率低,需要较大的占地面积,此外运行中还受地域、季节和气候的影响。在应用中,需综合考虑。

2.2.2 光照时间

研究发现短时间光催化灭活后的大肠杆菌有明显的复活^[27],而延长到一定时间后无细菌复活^[4,28]。其主要原因在于光催化初始阶段,活性基团开始氧化细菌的细胞壁和细胞膜,但细菌存在自我保护 and 自动修复作用,如修复酶的生成,使其选择

透过性还没有被破坏,失活后的细菌较容易通过自我修复作用复活。随着细胞膜的氧化,膜上出现空洞^[7],细胞的细胞质层开始被快速破坏^[8,10],细胞的选择透过性被破坏,同时活性基团进入细胞内,对其造成不可修复的破坏。

在应用光催化消毒中,有必要考虑细菌复活的问题,通过选择较优消毒时间或在出厂前投加氯形成组合消毒工艺以保障出水的生物安全性。

2.3 水质条件的影响

2.3.1 溶解氧和 pH

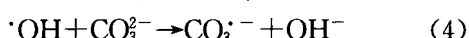
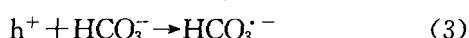
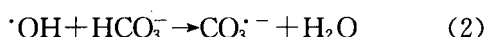
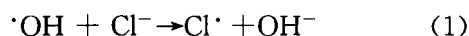
水中溶解氧能作为电子受体,反应生成 $O_2^{\cdot-}$ 、 $HO_2^{\cdot}$ 等活性基团,同时能竞争电子,降低空穴与电子的复合速度,有利 $\cdot OH$ 的产生^[12],能有效增强光催化灭菌作用^[16]。pH 能通过改变水中细菌和 TiO_2 间的静电力作用来影响消毒效果,但研究发现一定 pH 范围内(4.0~7.0)^[12]、(5.5~8.5)^[26],pH 变化对催化灭菌作用影响很小。

2.3.2 水中有机物

水中有机物可以通过竞争光生活性基团来抑制光催化灭菌,如苯二酚、腐殖酸能竞争 $OH^{\cdot}$ 等活性基团^[10,26],此外天然水体中的部分有机物在光催化中降解的产物能为幸存的细菌繁殖提供新的营养物质,导致消毒后细菌增殖^[27]。含有对 UV 有特征吸收基团的有机物如腐殖酸能通过直接吸收 UV 来抑制灭菌作用^[26]。

2.3.3 水中无机离子

无机离子主要通过两个方面影响光催化反应消毒作用。一方面通过吸附到 TiO_2 的表面活性位置阻止其与水或水中的物质发生光催化反应,同时阻止细菌与活性基团的接触,如 NaCl 和 $CaCl_2$ 能降低细菌细胞膜磷脂和 $h\nu$ 的反应速度^[21], HPO_4^{2-} 和 HCO_3^- 能大量吸附到 TiO_2 晶体的表面,形成带负电的离子层,排斥带负电的细菌^[12];另一方面无机离子能与一些光生活性基团反应,如式(1)~式(4)所示。



水中阴离子对 TiO_2 光催化灭菌的抑制作用,

主要受其自由基清除作用和吸附到 TiO_2 表面两个特性的影响^[12],此外还与其负电性有关。水中常见阴离子对羟基自由基的清除作用,吸附到 TiO_2 晶体表面的能力都与离子种类有关,见表 4。水中不同阳离子对 TiO_2 的光催化消毒也有不同的影响。Rincón^[12]发现 K^+ 对灭菌作用的抑制大于 Na^+ ,其认为 K^+ 能延缓消毒过程中细菌细胞的破裂。不同阳离子具有不同的半径也能影响离子和 TiO_2 之间的静电力来改变光催化灭菌作用。

表 4 几种水中常见阴离子的特性

阴离子特性	特性强弱顺序
阴离子对 $OH^{\cdot}$ 扫除作用	$SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > HCO_3^- > HPO_4^{2-}$
阴离子吸附到 TiO_2 表面能力	$HCO_3^- > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} \geq Cl^- > NO_3^-$
阴离子对光催化消毒的抑制作用 ^[12]	$HPO_4^{2-} > HCO_3^- \gg SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$

在实际应用中,可以通过预处理去除水中的有机物、无机离子和通过增加水中溶解氧的浓度来提高 UV/ TiO_2 的消毒效率。

水中有机物和无机离子对光催化消毒都有抑制的作用,在实际水体中,两者是共同存在的,其共同作用有别于单独存在时。此外水中颗粒物能影响消毒效果:如大肠杆菌^[29]和枯草芽孢杆菌^[30]对颗粒附着后其对紫外消毒的耐受性有很大增强;活性炭出水吸附在炭粒上的细菌对氯的抗性增强^[31],颗粒物对光催化灭菌可能也存在类似的影响。这些需要更进一步的研究。

2.4 细菌特性的影响

TiO_2 光催化对细菌如大肠杆菌、铜绿假单胞菌、金黄色葡萄球菌、肠球菌;真菌如白色念珠菌、茄病镰刀菌;原生动物原虫都有很好的灭活作用。但微生物种类的不同,特别是细菌细胞壁的结构不同影响光催化杀菌的效果,如表 5 所示^[5]。研究发现革兰氏阳性菌比革兰氏阴性菌更难杀灭^[32]。因为革兰氏阴性菌细胞壁黏肽膜层外有脂蛋白、磷脂外膜和脂多糖,能阻止光生活性基团对细胞结构的破坏。研究证明细菌细胞的脂多糖外层和原生质层能阻止活性基团进入细菌内部,而双层肽聚糖能被穿透,无保护作用^[8]。同类细菌的不同种群对光催化也有不同的耐受性,如嗜肺军团杆菌不同种群对光

催化的耐受性与细菌细胞内 16 炭链结构脂肪酸的含量成正比^[14]。

微生物的形态、生长期也能影响光催化杀菌的效果。TiO₂ 光催化能有效杀灭原生动物原虫,但对原生动物包裹较难灭活,对芽孢形态的细菌也较难灭活^[5],稳定期的细菌相对对数期的细菌对光催化消毒有更好的耐受作用^[28]。因为不同形态、生长期的微生物抵抗不良环境的能力不同,如稳定期的细菌能通过合成特殊的蛋白质提高对不良环境的适应能力^[28]。

表 5 光催化对不同微生物的灭活

微生物类型	初始浓度/CFU/mL	灭活率/ $\lg(N_0/N_t)$
大肠杆菌	1.2×10^7	>6.3
铜绿假单胞菌	1.5×10^6	>5.4
金黄色葡萄球菌	0.8×10^5	>3.9
肠球菌	3.6×10^7	3.1
白色念珠菌	1.1×10^5	1.2

水中细菌的浓度能对光催化消毒的效果产生影响,相同光催化条件下细菌初始浓度越大,灭活时间越长^[8,28]。一方面细菌浓度增大,需要消耗更多的光生活性基团,另一方面细菌的存在对紫外线有反射和散射作用,因而减少光生活性基团的生产。

实际水体中存在的微生物是一个复合体,包括不同特性如种类、形态的病毒、细菌等微生物。相对试验条件,在实际水体中微生物生长环境十分复杂。因此在考虑光催化消毒的实际应用时,必须对实际水体进行试验,考察消毒效率。

3 进一步研究建议

(1) 由于多种影响光催化杀菌作用因素的共同存在,细菌本身对光催化的耐受性和光催化对细菌的作用有别于以纯水或营养液培养细菌进行的试验,所以对实际水质条件下光催化灭菌的效果的研究有待深入开展。考虑光催化消毒的安全性,光催化消毒后细菌的复活现象和复活机理也需要更多的研究。

(2) TiO₂ 光催化杀菌具有很好的效果,但光催化反应器的设计优化,和相关的 TiO₂ 薄膜的制备和对应最佳催化活性的特性的确定还需更深入的研究。对 TiO₂ 进行化学改性,改变其禁带宽度,使其

在可见光照射下发生光催化反应,也具有很好研究价值。

(3) TiO₂ 在使用过程中可能出现光催化活性下降或催化剂中毒的情况,以及与之相关的因素如使用时间、水质条件、紫外光照条件的作用等也需要更进一步的研究。

参考文献

- 1 韩畅,刘绍刚,仇燕翎,等. 饮用水消毒副产物分析及相关研究进展. 环境保护科学,2009,35(1):12~16
- 2 Herrmann J M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today,1999,53(1):115~129
- 3 Andrew Mills,Stephen Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,1997,108(1):1~35
- 4 Silvia Gelover,Luis A. Go'mez,Karina Reyes,et al. A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight. Water Research ,2006,40(17):3274~3280
- 5 Lonnen J,Kilvington S,Kehoe S C,et al. Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. Water Research ,2005,39(5):877~883
- 6 Alberto E,Cassano,Orlando M. Alfano. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. Catalysis Today,2000,58(2-3):167~197
- 7 Benabbou A K,Derriche Z,Felix C,et al. Photocatalytic inactivation of Escherichia coli Effect of concentration of TiO₂ and microorganism,nature, and intensity of UV irradiation. Applied Catalysis B:Environmental,2007,76(3-4):257~263
- 8 Kayano Sunada,Toshiya Watanabe,Kazuhito Hashimoto. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2003,156(1-3):227~233
- 9 Saito T,Iwase T, Horie J,et al. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutants streptococci. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology,1992,14(4):369~379
- 10 Zheng Huang,Pin-Ching Maness ,Daniel M. Blake,et al. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry ,2000,130(2-3):163~170
- 11 Hideki Sakai,Etsuro Ito,Cai R X,et al. Intracellular Ca²⁺ concentration change of T24 cell under irradiation in the presence of

- TiO₂ ultrafine particles. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1994, 1201(2): 259~265
- 12 Angela - Guiovana Rincón, Cesar Pulgarin. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51(4): 635~648
- 13 Hisao Hidaka, Satoshi Horikoshi, Nick Serpone, et al. In vitro photochemical damage to DNA, RNA and their bases by an inorganic sunscreen agent on exposure to UVA and UVB radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 111(1-3): 211~213
- 14 Cheng Y W, Chan R C Y, Wong P K. Disinfection of *Legionella pneumophila* by photocatalytic oxidation. *Water Research*, 2007, 41(4): 842~852
- 15 Yoshiyuki Koizumi, Masahito Taya. Kinetic evaluation of biocidal activity of titanium dioxide against phage MS2 considering interaction between the phage and photocatalyst particles. *Biochemical Engineering Journal*, 2002, 12(2): 107~116
- 16 Min Cho, Hyenmi Chung, Wonyong Choi, et al. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Research*, 2004, 38(4): 1069~1077
- 17 Klaus P. Kühn, Iris F. Chaberny, Karl Massholder, et al. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 71~77
- 18 Tadashi Matsunaga, Ryoza Tomoda, Toshiaki Nakajima, et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters*, 1985, 29(1-2): 211~214
- 19 Fujishima A, Cai R X, Otsuki J K, et al. Biochemical application of photoelectrochemistry: photokilling of malignant cells with TiO₂ powder. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(1): 153~157
- 20 Rosemary Dunford, Angela Salinaro, Lezhen Cai, et al. Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. *FEBS Letters*, 1997, 418(1-2): 87~90
- 21 Nadtochenko V, Denisov N, Sarkisov O, et al. Laser kinetic spectroscopy of the interfacial charge transfer between membrane cell walls of E. coli and TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 181(2-3): 401~407
- 22 Gumy D, Morais C, Bowen P, et al. Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(1-2): 76~84
- 23 Mohammad Hossein Habibi, Nasrin Talebian, Jong - Ha Choi. The effect of annealing on photocatalytic properties of nano-structured titanium dioxide thin films. *Dyes and Pigments*, 2007, 73(1): 103~110
- 24 Nolan M G, Pemble M E, Sheel D W, et al. One step process for chemical vapour deposition of titanium dioxide thin films incorporating controlled structure nanoparticles. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1956~1962
- 25 Yu J G, Zhao X J. Effect of surface treatment on the photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol-gel derived TiO₂ thin films. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(1-2): 97~107
- 26 Dheaya M A Alrousan, Patrick S M Dunlop, Trudy A McMurray, et al. Photocatalytic inactivation of E. coli in surface water using immobilized nanoparticle TiO₂ films. *Water Research*, 2009, 43(1): 47~54
- 27 Wist J, Sanabria J, Dierolf C, et al. Evaluation of photocatalytic disinfection of crude water for drinking-water production. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 147(3): 241~246
- 28 Angela - Guiovana Rincón, Cesar Pulgarin. Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia; post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49(2): 99~112
- 29 Ormeci B, Linden K G. Comparison of UV and chlorine inactivation of particle and non-particle associated coliforms. *Water Sci Technol: Water Supply*, 2002, 2(5-6): 403~410
- 30 Mamane - Gravetz H, Linden K G. Impact of particle aggregated microbes on UV disinfection. In: *Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference*, November 14 - 18, San Antonio, USA, 2004
- 31 林涛, 陈卫, 王磊磊. 饮用水活性炭除污染技术的生物安全性研究. *哈尔滨工业大学学报*, 2006, 38(12): 2194~2198
- 32 Skorb E V, Antonouskaya L I, Belyasova N A, et al. Antibacterial activity of thin - film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂: In₂O₃ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1-2): 94~99

○ 通讯处: 210098 南京市河海大学环境科学与工程学院
E-mail: cw5826@hhu.edu.cn
收稿日期: 2009 - 12 - 22