



TiO₂光催化降解蓝藻毒素与水异味化合物

报告人：李岚宇
2018年6月12日



目录

CONTENTS

- 1 / 藻毒素与水异味化合物
- 2 / TiO_2 的光催化降解
- 3 / 文献具体内容
- 4 / 总结与收获





PART ONE

藻毒素与水异味化合物

- 藻毒素（**Microcystin-LR**）
- 土臭素（**Geosmin**）
- 二甲基异茨醇（**2-Methylisoborneol**）





藻毒素 (Microcystin-LR) ---赤潮与水华



赤潮

环境：海洋水体；

现象：浮游植物、原生动物或细菌爆发性增殖或高度聚集；

水华

环境：淡水水体；

现象：藻类大量繁殖；

元凶：人类活动导致的水体富营养化

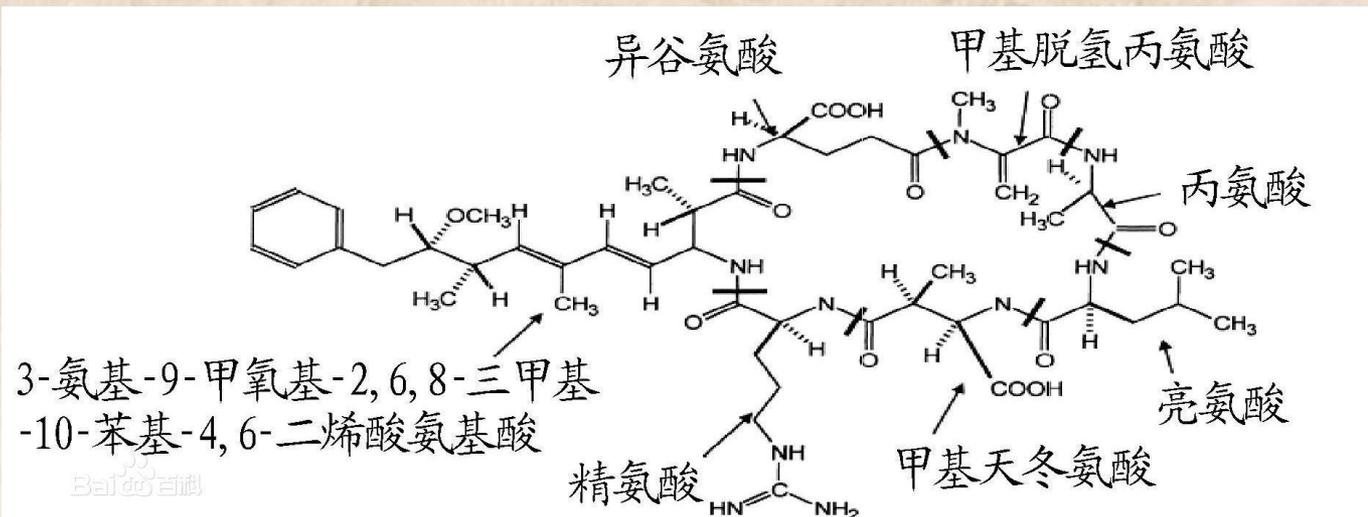


藻毒素





藻毒素（Microcystin-LR）---微囊藻毒素



(1) MC是一种环状七肽化合物，是世界上分布最为广泛的肝毒素，主要由淡水藻类铜绿微囊藻产生。

(2) 当微囊藻细胞破裂或衰老时毒素释放进入水中,能够强烈抑制蛋白磷酸酶的活性，还是烈性的肝肿瘤促进剂,少量摄入可引起急性肠胃炎；长期饮用则可能引发肝癌。

(3) MC具有水溶性和耐热性，加热煮沸都不能将毒素破坏；自来水处理工艺的混凝沉淀、过滤、加氯、氧化、活性炭吸附等也不能将其完全去除。





藻毒素 (Microcystin-LR) ---微囊藻毒素

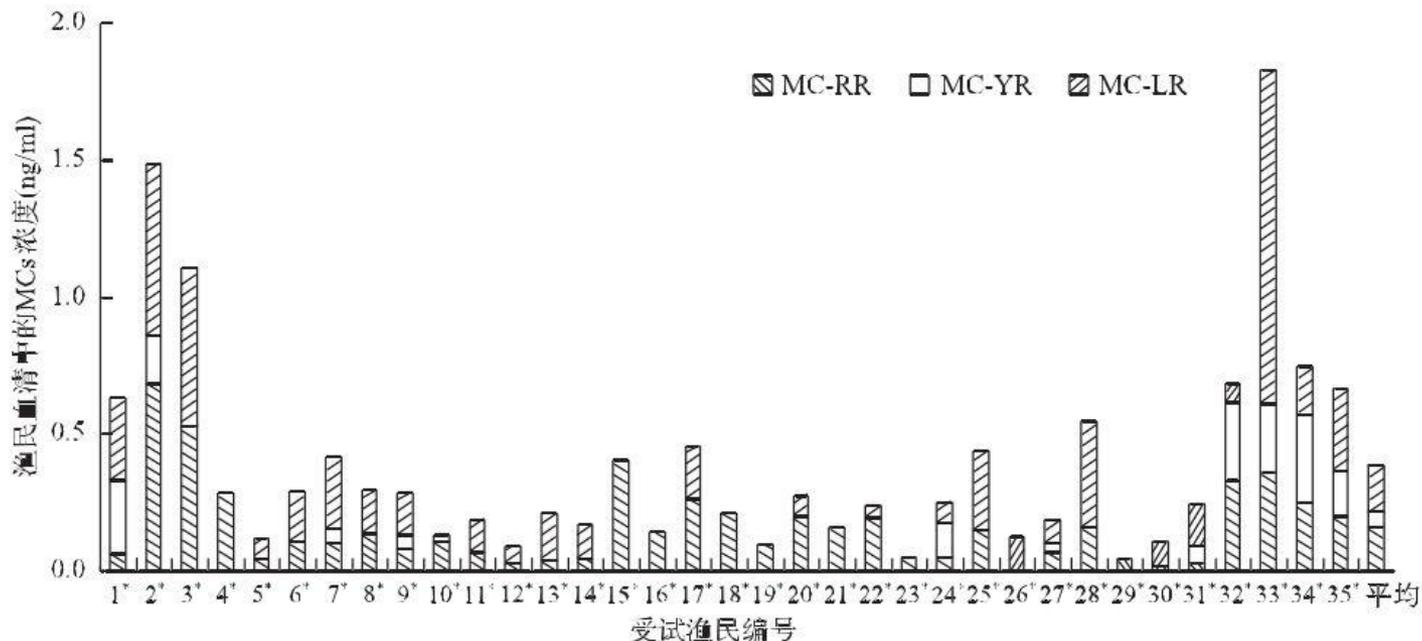


图4 用LC/MS/MS测定的来自随机挑选的35个生活在巢湖渔民血清中的MC浓度
(血清样品产自2005年7月19日至22日)^[41]

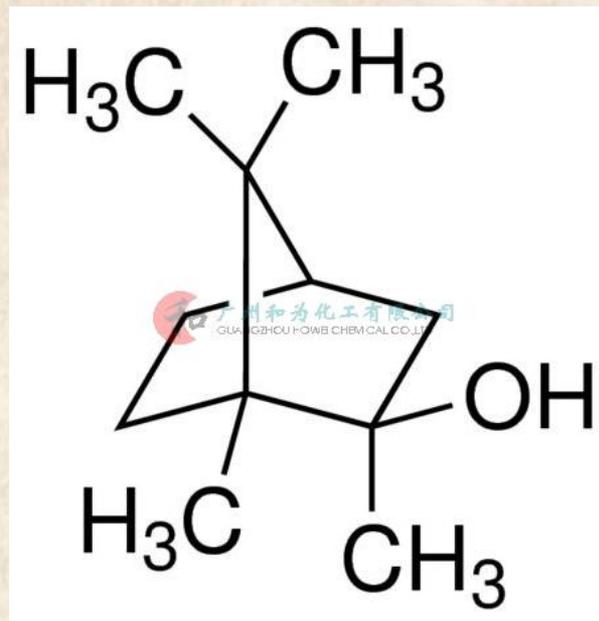
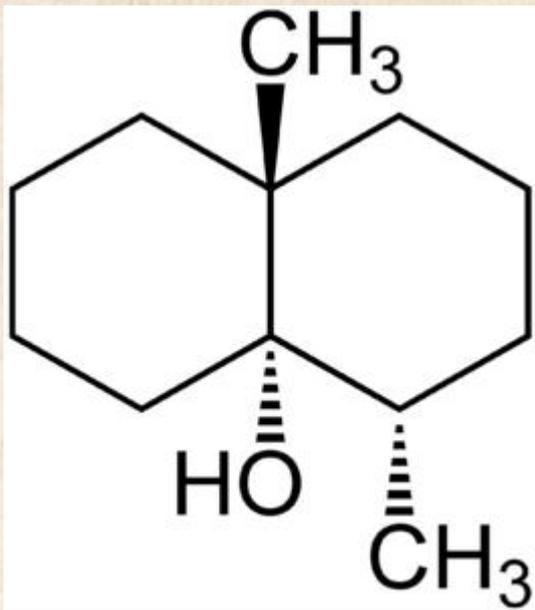
Fig.4 LC/MS/MS results of MC concentration in the serum of 35 randomly selected fishermen who were living on Lake Chaohu (Serum samples were collected from July 19 to July 22, 2005)^[41]

- (1) 微囊藻毒素的LD50值一般在50-60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，毒性与化学类有机磷神经毒剂相当。
- (2) 1996年2月巴西某血液透析中心由于使用了含MC污染的水作肾透析液，使126例病人出现急性和亚急性肝毒性的症状和体征，造成60人死亡，其中多数死于肝脏衰竭。





水异味化合物---土臭素 (Geosmin) 与2-甲基异茨醇 (2-Methylisoborneol)



特征:

- (1) 放线菌、单细胞藻类为微生物来源;
- (2) 无毒, 但异味严重, 令人产生恶感;
- (3) 嗅感阈值极低 (6-10ng / L), 极易被感官检出。





PART TWO

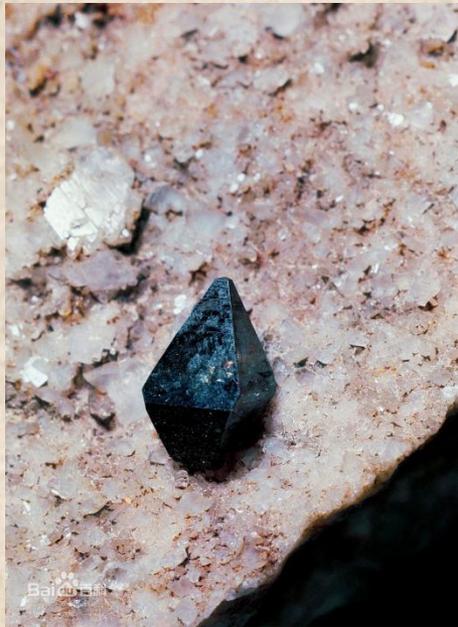
TiO₂的光催化降解

- 原理
- 应用





TiO₂的光催化降解——原理



二氧化钛是一种白色无机颜料，具有无毒、最佳的不透明性、最佳白度和光亮度，被认为是目前世界上性能最好的一种白色颜料。

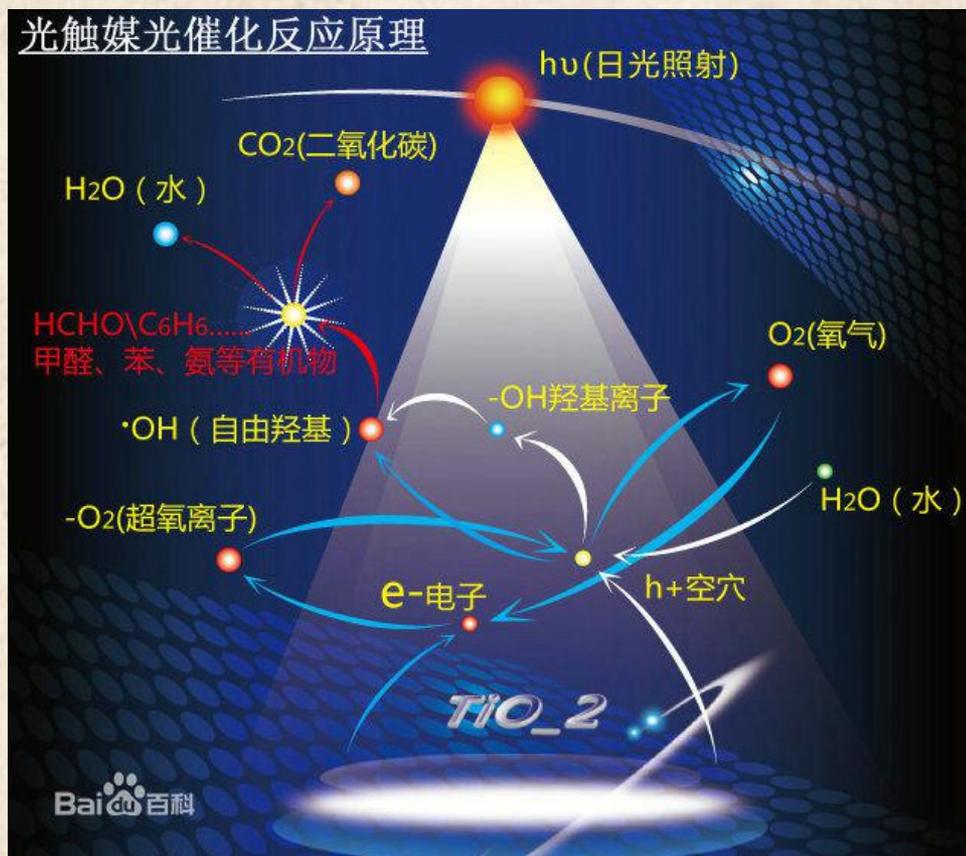
有较好的紫外线掩蔽作用，常作为防晒剂掺入纺织纤维中，超细的二氧化钛粉末也被加入进防晒霜膏中制成防晒化妆品。





TiO₂的光催化降解——原理

1967年藤岛昭教授在试验中发现光催化反应，光催化技术是一种在能源和环境领域有着重要应用前景的绿色技术，在光的照射下可将有机污染物彻底降解为二氧化碳与水，同时光催化材料自身无损耗，被认为是21世纪环境净化领域的革命性突破，被誉为“当今世界最理想的环境净化技术”。





TiO₂的光催化降解——原理

光催化

纳米级二氧化钛的电子结构是由价电子带和空轨道形成的传导带构成的，受紫外线照射时，价带的电子激发至导带，结果使价电子带缺少电子而发生空穴效应，形成自由空穴和自由电子



二氧化钛表面水活化产生表面羟基捕获自由空穴，形成羟基自由基

得到无害的氧化产物





TiO₂的光催化降解——原理

游离的自由电子很快会与氧气结合产生超氧自由基



游离氢过氧自由基



游离羟基自由基

氧化相关有机化合物得到无害的氧化产物





TiO₂的光催化降解——应用



Table 9
UV-based methods used for geosmin removal.

Wave length, nm	Object of contamination	Geosmin elimination (ng*L ⁻¹)	Effectiveness, %	Reference
UV (365 nm)	Aqueous solution	10,000	86.3	(Bamuza-Pemu and Chirwa, 2012)
UV (365 nm)	Aqueous solution	500	86.4	(Bamuza-Pemu and Chirwa, 2012)
UV (365 nm)	Aqueous solution	220	86.9	(Bamuza-Pemu and Chirwa, 2012)
UV(101 kJ m ⁻²)	Pretreated natural water	—	97	(Modifi et al., 2002)
UV(26 kJ m ⁻²)	Pretreated natural water	—	28	(Modifi et al., 2002)
UV(219 nM)+PDS(10 μM)	WTP, China.	40	94.5	(Xie et al., 2015)
UV(365 nm)+TiO ₂ (4 mg)+BuOH(0.1 mol L ⁻¹)	Aqueous solution	10,000	94.2	(Bamuza-Pemu and Chirwa, 2012)
UV(400 nm)+TiO ₂ (0.25 mg cm ⁻²)+pH(4.7)+DO(7 mg L ⁻¹)	Prepared solution	112	80	(Pettit et al., 2014)
UV(400 nm)+TiO ₂ (0.25 mg cm ⁻²)+pH(5.3)+DO(8.3 mg L ⁻¹)	Prepared solution with air	112	81	(Pettit et al., 2014)
UV(400 nm)+TiO ₂ (0.25 mg cm ⁻²)+pH(7.2)+DO(9.1 mg L ⁻¹)	WTP, USA	50	60	(Pettit et al., 2014)
UV(400 nm)+TiO ₂ (4 mg)	Aquaculture water, Jade Perch	100	5	(Wee et al., 2015)
UV(400 nm)+TiO ₂ (4 mg) + USY zeolite (6 mg L ⁻¹)	Aquaculture water, Jade Perch	100	99	(Wee et al., 2015)
UV(365 nm)+TiO ₂ (4 mg)	Aqueous solution	10,000	99.6	(Bamuza-Pemu and Chirwa, 2012)
UV(365 nm)+TiO ₂ (4 mg)	Aqueous solution	500	92.3	(Bamuza-Pemu and Chirwa, 2012)
UV(365 nm)+TiO ₂ (4 mg)	Aqueous solution	220	95.8	(Bamuza-Pemu and Chirwa, 2012)
UV(400 nm)+US-Yzeolite coating(6 mg L ⁻¹)	Aquaculture water, Jade Perch	100	60	(Wee et al., 2015)
UV(400 nm)+US-Yzeolite powder (30 mg L ⁻¹)	Aquaculture water, Jade Perch	100	99	(Wee et al., 2015)
UV(356 nm)+TiO ₂ /RuO ₂ (10 mA cm ⁻²)+Na ₂ SO ₄ (0.05 g L ⁻¹)+pH(4)	Aqueous solution	—	89	(de Freitas et al., 2011)
UV(356 nm)+TiO ₂ /RuO ₂ (30 mA cm ⁻²)+Na ₂ SO ₄ (0.05 g L ⁻¹)+pH(4)	Aqueous solution	—	93	(de Freitas et al., 2011)
UV(356 nm)+TiO ₂ /RuO ₂ (10 mA cm ⁻²)+Na ₂ SO ₄ (0.05 g L ⁻¹)+pH(8)	Aqueous solution	—	85	(de Freitas et al., 2011)
UV(356 nm)+TiO ₂ /RuO ₂ (30 mA cm ⁻²)+Na ₂ SO ₄ (0.05 g L ⁻¹)+pH(8)	Aqueous solution	—	89	(de Freitas et al., 2011)
UV(356 nm)+TiO ₂ /RuO ₂ (10 mA cm ⁻²)+NaCl(0.05 g L ⁻¹)+pH(4)	Aqueous solution	—	74	(de Freitas et al., 2011)
UV(356 nm)+TiO ₂ /RuO ₂ (30 mA cm ⁻²)+NaCl(0.05 g L ⁻¹)+pH(4)	Aqueous solution	—	75	(de Freitas et al., 2011)
UV(356 nm)+TiO ₂ /RuO ₂ (10 mA cm ⁻²)+NaCl(0.05 g L ⁻¹)+pH(8)	Aqueous solution	—	93	(de Freitas et al., 2011)
UV(356 nm)+TiO ₂ /RuO ₂ (30 mA cm ⁻²)+NaCl(0.05 g L ⁻¹)+pH(8)	Aqueous solution	—	93	(de Freitas et al., 2011)



PART THREE

文献具体内容

- 文献简介
- 内容讲述





文献具体内容---文献简介

Chemical Engineering Journal 261 (2015) 17–26

Contents lists available at ScienceDirect

 **Chemical Engineering Journal**

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Chemical Engineering Journal

 CrossMark

Evaluation of the photocatalytic activity of TiO₂ based catalysts for the degradation and mineralization of cyanobacterial toxins and water off-odor compounds under UV-A, solar and visible light

T. Fotiou^a, T.M. Triantis^a, T. Kaloudis^b, A. Hiskia^{a,*}

文献简介



影响因子: 6.216

文献基本信息

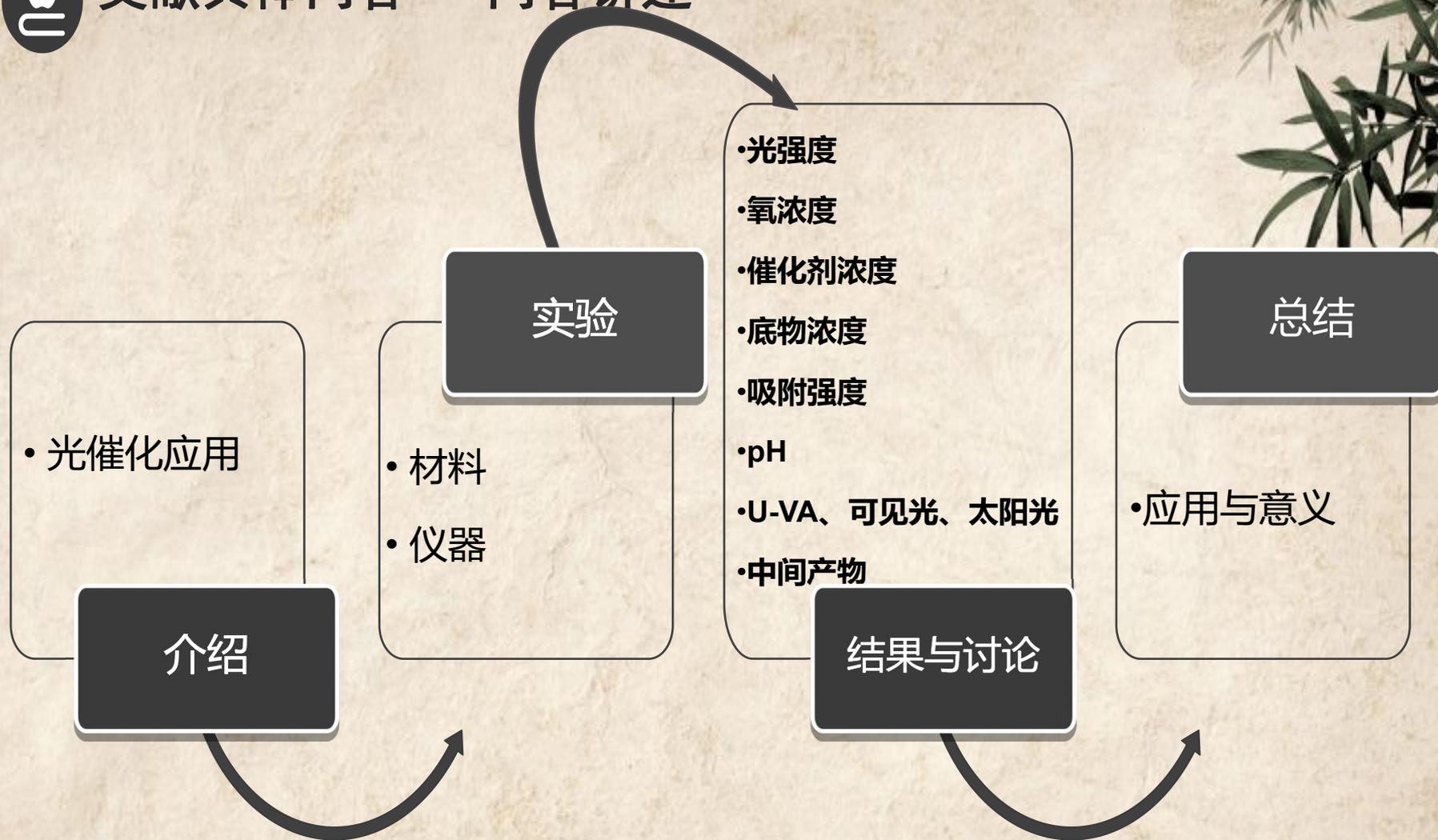


- (1) 催化-光催化过程实验室(太阳能-环境), 高级材料研究所, 国家科学研究中心“Demokritos (德摩克利特)”
- (2) 质量控制部, 雅典供水和污水处理公司。





文献具体内容---内容讲述





文献具体内容---光催化介绍

光催化是一种在光的照射下，自身不起变化，却可以促进化学反应的催化方法。利用自然界存在的光能转换为化学反应所需的能量，来产生催化作用，使周围的氧气及水分子激发成极具氧化力的自由负离子。几乎可分解所有对人体和环境有害的有机物质及部分无机物质，不仅能加速反应，同时不造成资源浪费与附加污染形成。





文献具体内容---实验



仪器:

- (1) 配有冷水循环装置的凸壁 **1000w Xe-Hg**灯, 截止滤光片 $\lambda > 320$ nm;
- (2) **UV-A(320-400nm)**的照明采用实验室自制的“照明箱”, 配备**4个F15W/T8**黑光灯管;
- (3) 太阳光模拟: 凸壁**150 W Xe**的弧光灯;
- (4) 可见光照明, 太阳光模拟灯, 配备**435 nm**的截止滤光片;
- (5) **HPLC、GC-MS、LC - MS/MS** (液相色谱-串联质谱, 精密度更高)、离子色谱(**Metrohm**);
- (6) 岛津**TOC- 5000a**测定总有机碳(**TOC**)





文献具体内容---结果与讨论（光强度）

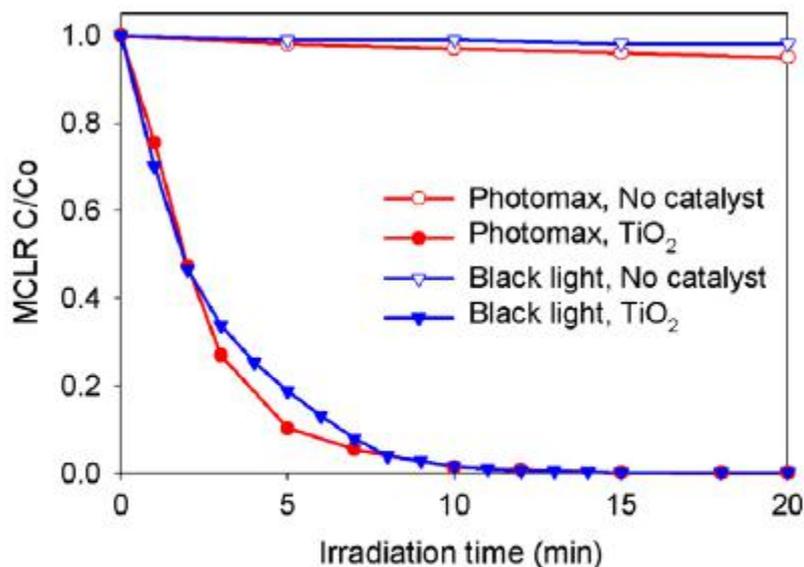
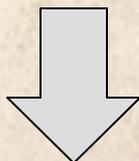


Fig. 1. Photocatalytic degradation of MC-LR (10 mg L^{-1}) using of Degussa P25 TiO_2 (200 mg L^{-1}) under light sources with different intensity (150 W Xe lamp and black light).

Photomax 150W 氙气灯 $\lambda > 320\text{nm}$ 光强度为 $121 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

UV-A Black light 紫外灯 $\lambda > 320\sim 400\text{nm}$ 光强度为 $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$



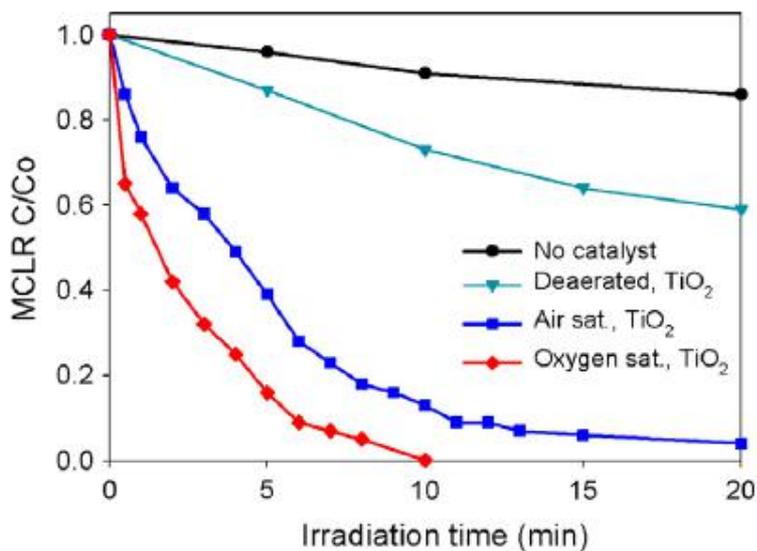
光强度相差120倍，降解效率相差无几

表明 TiO_2 光催化的反应速率在一定阈值中不依赖于光强度





文献具体内容---结果与讨论（氧浓度）



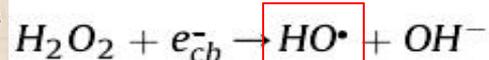
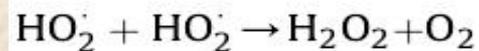
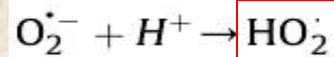
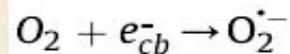
无催化剂
真空脱气
空气环境
纯氧环境

Fig. 2. Photocatalytic degradation of MC-LR (10 mg L⁻¹) under UV-A (λ ≥ 320 nm) irradiation in the presence of Degussa P25 TiO₂ (1000 mg L⁻¹) with different oxygen concentrations in the solution (deaerated, air saturated and oxygen saturated).



- (1) 随着氧浓度的增加，MC-LR的光催化降解效率相应提高。
- (2) 由图中得到的纯氧环境与空气环境差别不大，因为实验在脱水条件下进行。

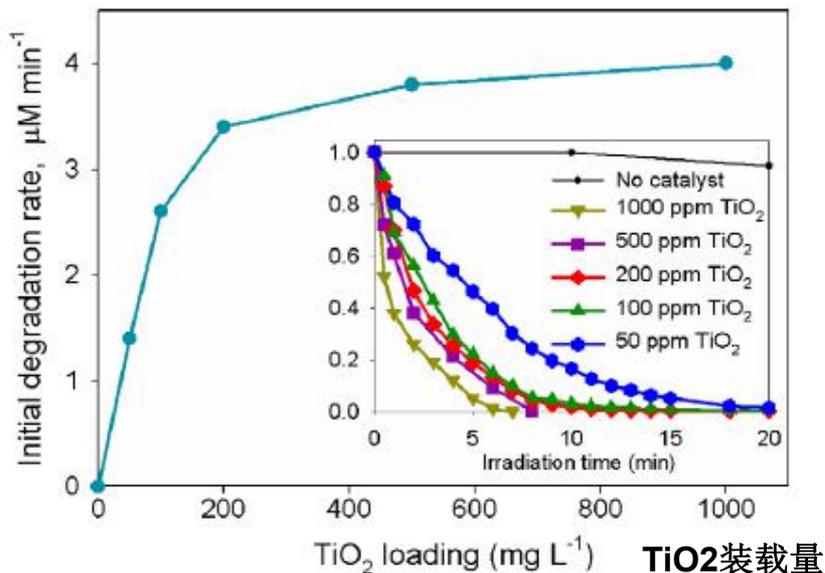
※在水环境中就会由溶解氧光催化生成游离氢过氧自由基和游离羟基自由基，极大加速反应进行。





文献具体内容---结果与讨论（催化剂量）

目标物质初始降解速率

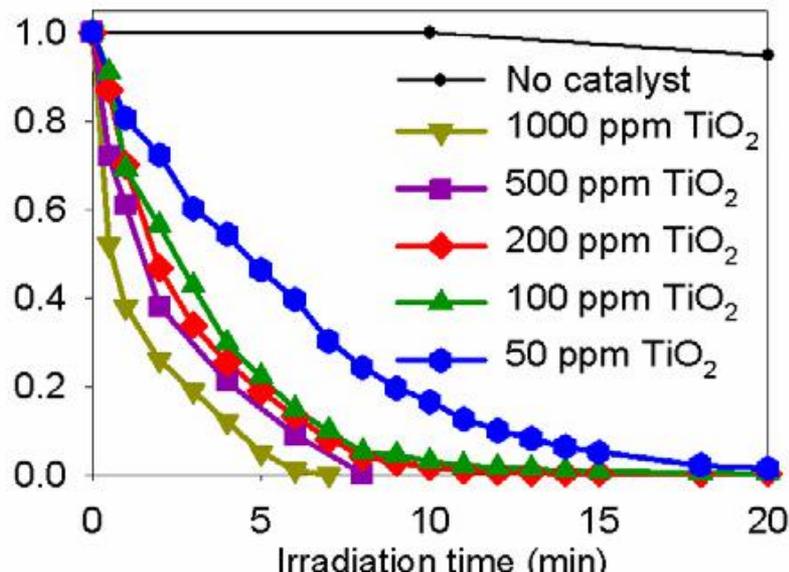


催化剂量的影响在一定阈值内呈现出良好的线性关系。

Fig. 3. Dependence of initial rate of MC-LR degradation toward TiO₂ loading. UV-irradiation ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) in the presence of Degussa P25 TiO₂; MC-LR 10 mg L^{-1}

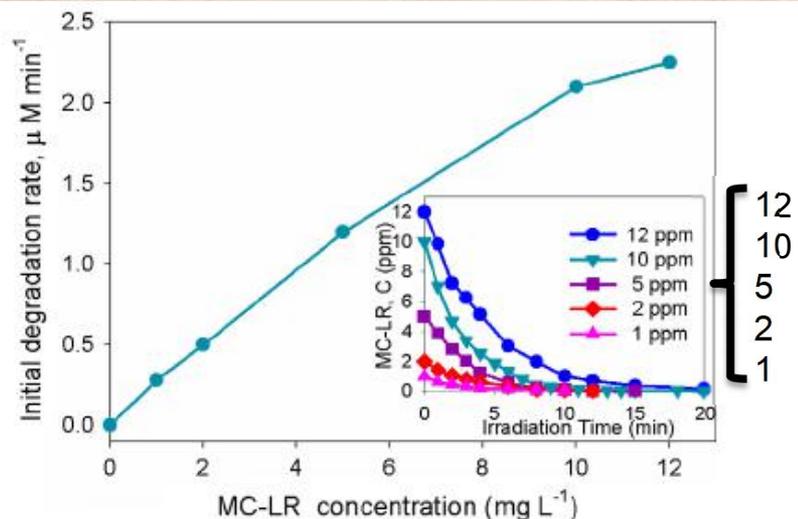
当催化剂初始浓度从0到200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，MC-LR的降解速率从1.4增加到3.4 $\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

当催化剂初始浓度进一步增加到500和1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对MC-LR的降解速率影响仅为3.8 - 4.0 $\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ 。





文献具体内容---结果与讨论（底物浓度）



(ppm:质量分数, 百万分之一)

微囊藻毒素底物初始浓度与光催化降解速率正相关

Fig. 4. Variation of the initial rate of the MC-LR degradation as a function of increased initial concentration; Insert: photocatalytic degradation of MC-LR (1, 2, 5, 10, 12 mg L⁻¹) under UV-A ($\lambda_{max} = 365$ nm) irradiation in the presence of Degussa P25 TiO₂ (200 mg L⁻¹).

土臭素底物初始浓度与光催化降解速率正相关

※GSM浓度过高会直接挥发, 故最高浓度只到1ppm。

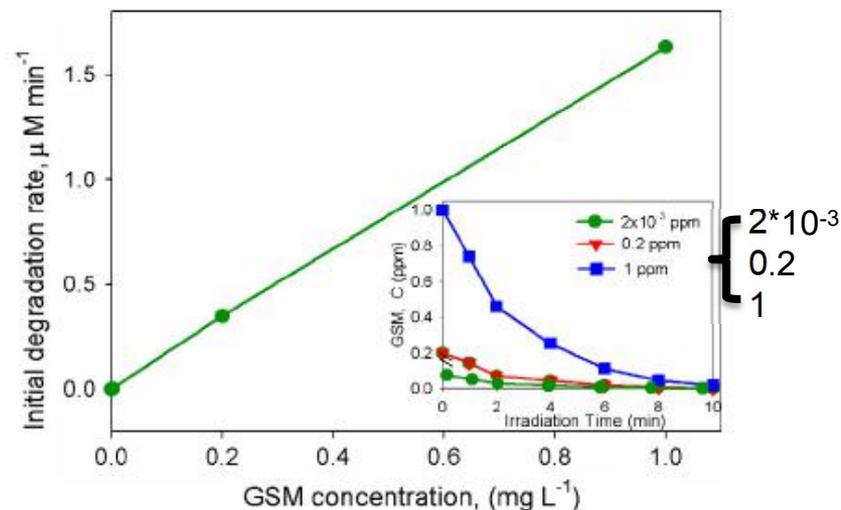


Fig. 5. Variation of the initial rate of the GSM degradation as a function of increased initial concentration; Insert: photocatalytic degradation of GSM (2×10^{-3} , 0.2 and 1 mg L⁻¹) under UV-A ($\lambda_{max} = 365$ nm) irradiation in the presence of Degussa P25 TiO₂ (200 mg L⁻¹).



文献具体内容---结果与讨论（吸附强度）

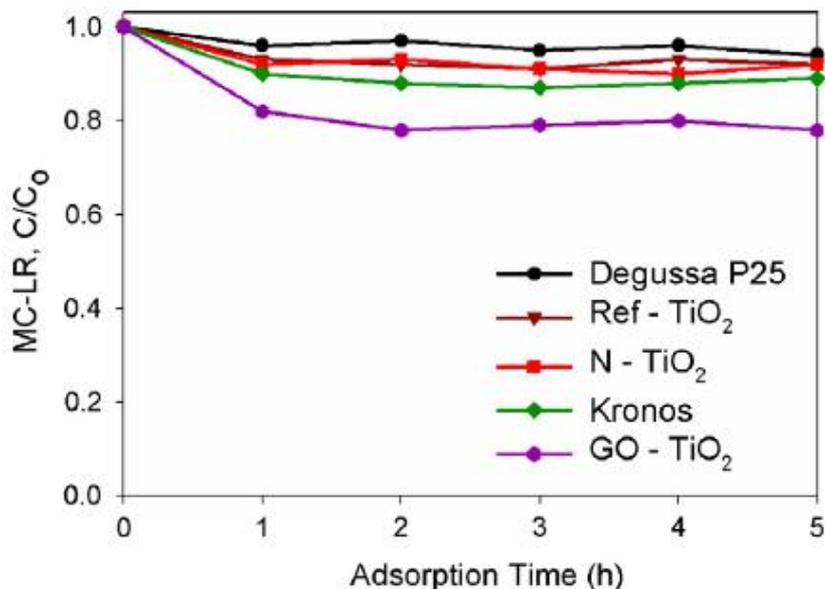


Fig. 6. Adsorption of MC-LR on Degussa P25 TiO₂, Kronos TiO₂, N-doped TiO₂, Ref-TiO₂ and GO-TiO₂; 10 mg L⁻¹ initial concentration of MC-LR and 200 mg L⁻¹ of catalyst loading at pH 5.7.

不同催化剂的吸附强度不同，吸附强度较高的催化剂MC-LR的降解效率较高。

※**吸附平衡**是一个动态的平衡过程，在吸附的同时发生脱附,吸附速度和脱附速度相等表观吸附速度为零，吸附质在溶液中的浓度和吸附剂表面上的浓度都不再发生改变时的状态称之为吸附平衡。

※**暗吸附**，在黑暗状态下进行吸附，本实验在光下会发生光催化反应，无法得到准确的吸附强度比较。





文献具体内容---结果与讨论 (pH)

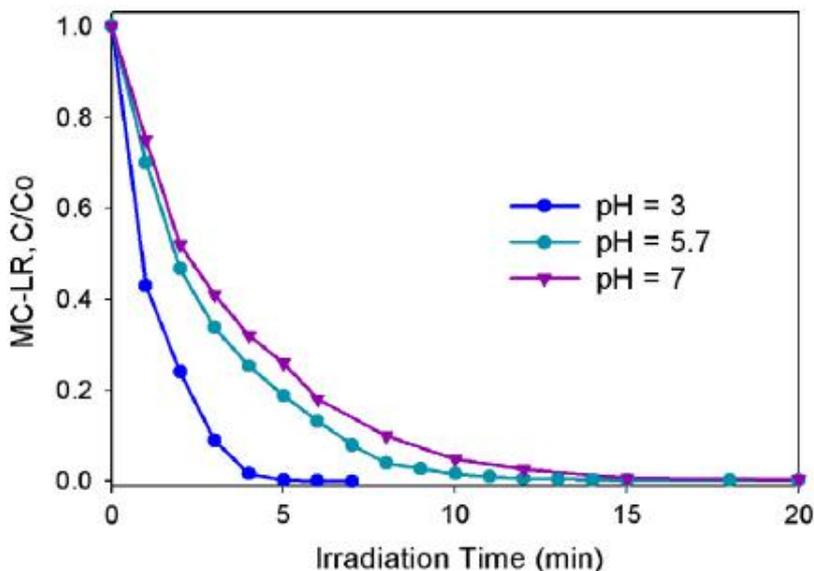


Fig. 7. Photocatalytic degradation of MC-LR (10 mg L^{-1}) under UV-A irradiation ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) in the presence of Degussa P25 TiO_2 (200 mg L^{-1}) at pH 3, 5.7 and 7.

水溶液的pH值会影响 TiO_2 粒子的携带电荷电荷量、传导和价带的位置，也会影响 TiO_2 表面电荷、带边缘位置和 TiO_2 的粒径等参数。



※Degussa P25 TiO_2 在pH=6.4左右时，被定义为等电位点(pHzpc)，表面不带电。



因此当 $\text{pH} < \text{pHzpc}$ 时，催化剂的表面电荷变为正电荷，并对负电荷物质产生静电吸引，这会增强上一节我们讨论的吸附强度，反之同样。

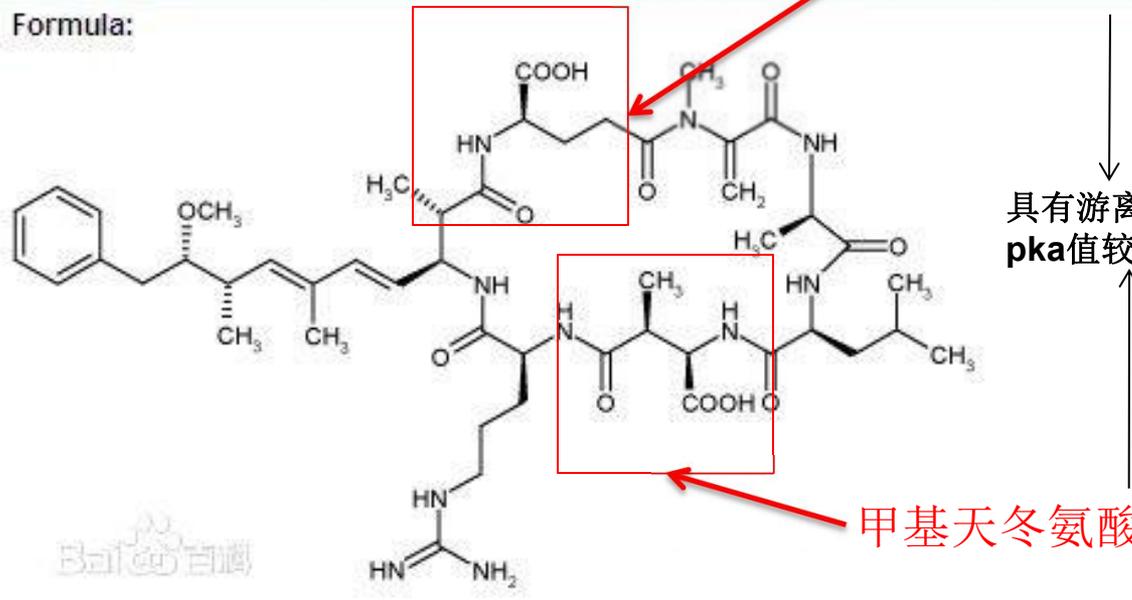
根据溶液pH的不同，这些表面基团可以移除或添加质子，从而分别产生带负电荷或带正电荷的表面。



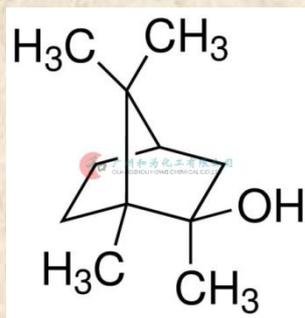
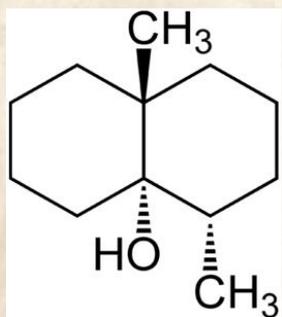


文献具体内容---结果与讨论 (pH)

Formula:



※酸度系数 pK_a ，数值越低，解离能力越强。



双环叔醇结构($pK_a > 15$)

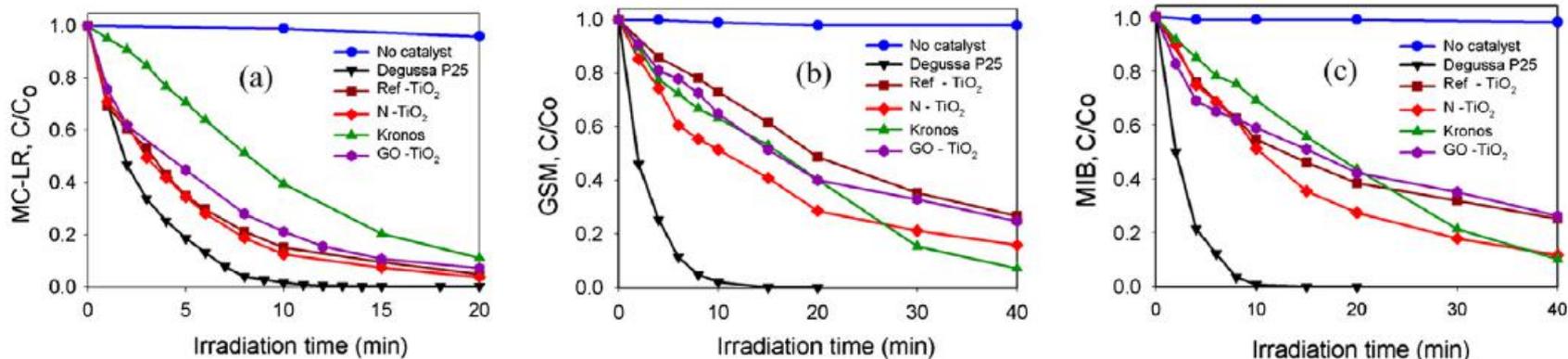
GSM和MIB的光催化降解不依赖pH





文献具体内容---结果与讨论 (U-VA、太阳光)

紫外灯



太阳能灯

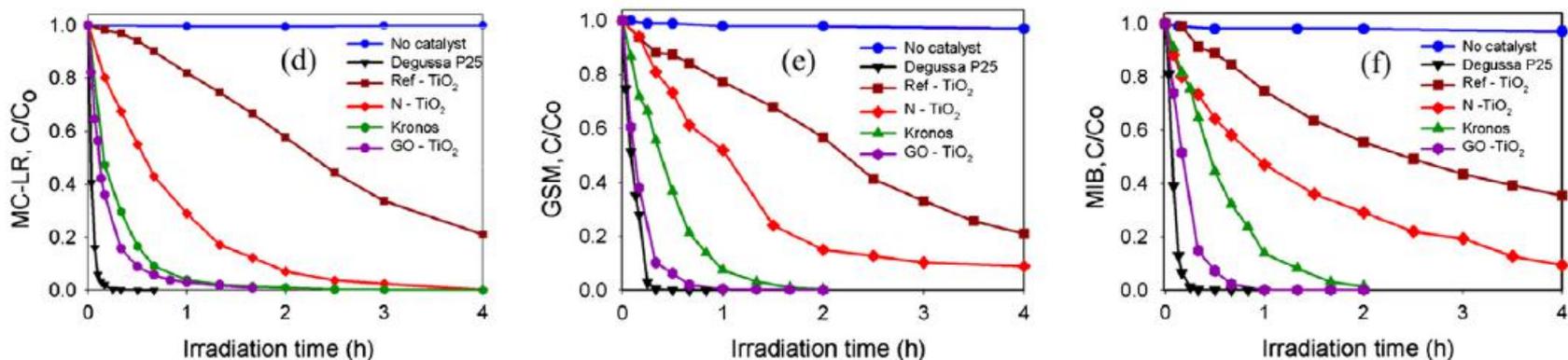


Fig. 8. Photocatalytic degradation of (a and d) MC-LR (10 mg L^{-1}), (b and e) GSM (1 mg L^{-1}) and (c and f) MIB (1 mg L^{-1}), under UV-A and solar light irradiation in the presence of Degussa P25 TiO_2 , Kronos TiO_2 , N-doped TiO_2 , Ref- TiO_2 and GO- TiO_2 (200 mg L^{-1}).



UV-A与太阳光配合各种TiO₂同样都可以使MC-LR、GSM与MIB光催化降解。





文献具体内容——结果与讨论 (U-VA、可见光、太阳光)

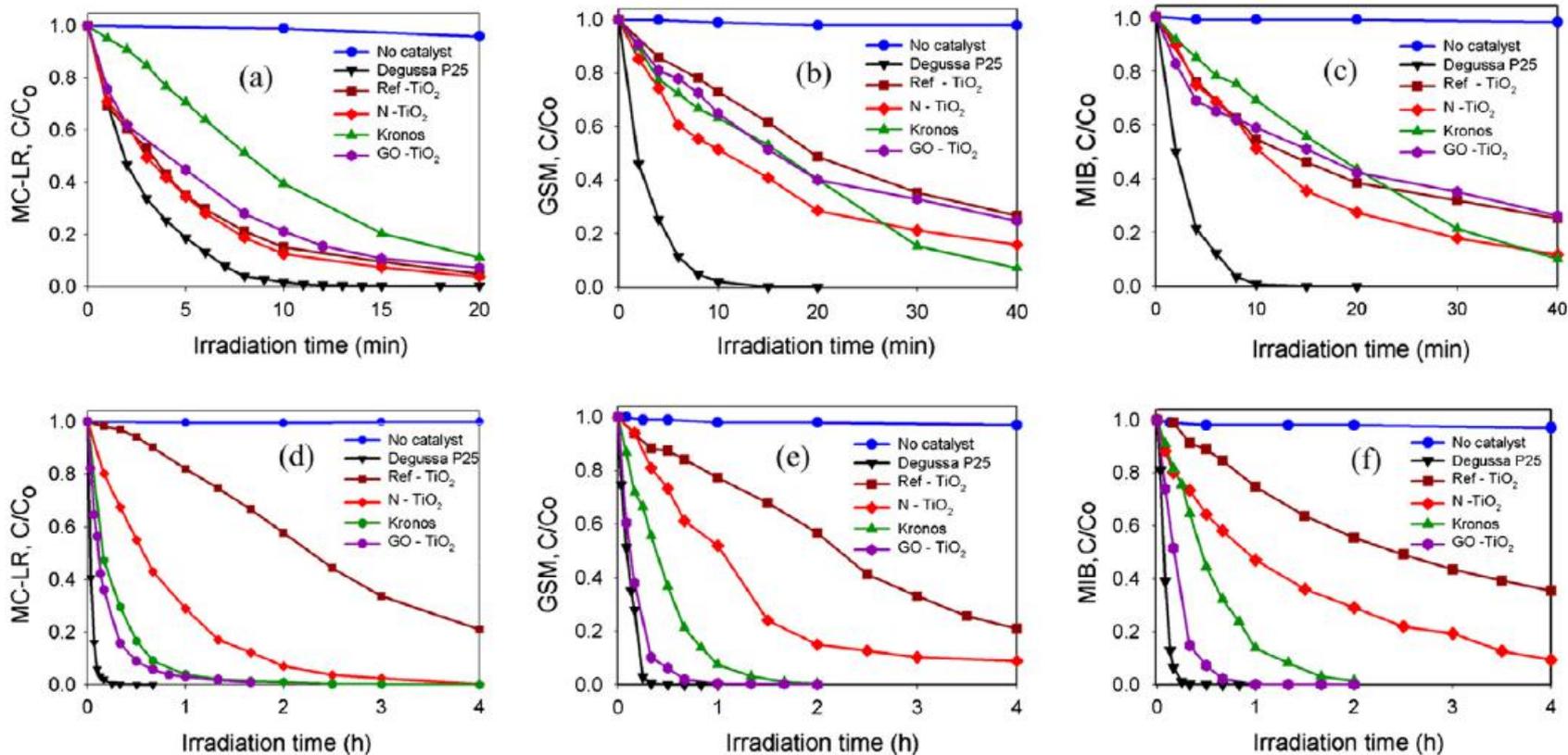


Fig. 8. Photocatalytic degradation of (a and d) MC-LR (10 mg L^{-1}), (b and e) GSM (1 mg L^{-1}) and (c and f) MIB (1 mg L^{-1}), under UV-A and solar light irradiation in the presence of Degussa P25 TiO₂, Kronos TiO₂, N-doped TiO₂, Ref-TiO₂ and GO-TiO₂ (200 mg L^{-1}).

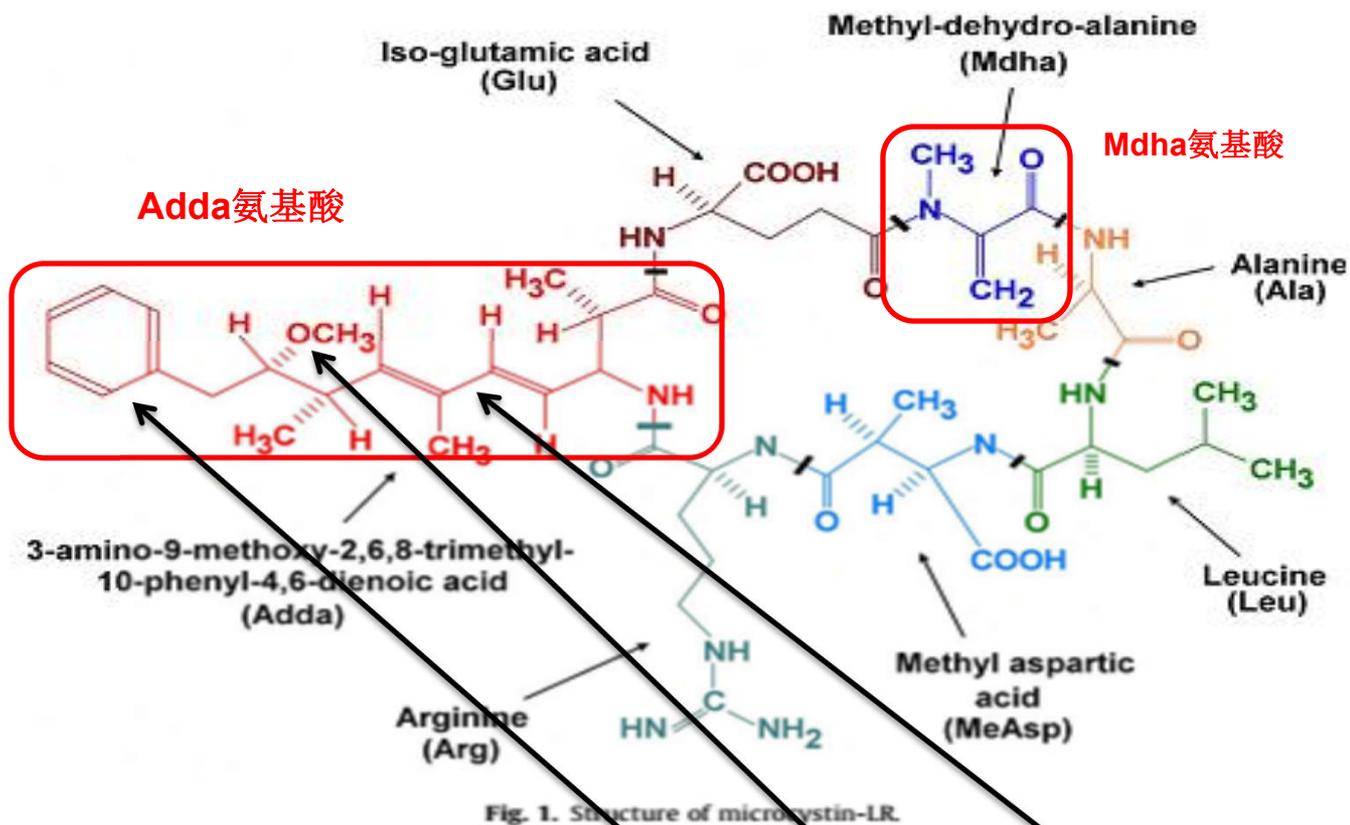
※Degussa P25的高活性可以归因于它是锐钛矿和金红石的混合相，金红石带隙较小，因而光活性较高。

※ N掺杂的TiO₂材料，光催化活性较好。





文献具体内容---结果与讨论（中间产物）



※Adda侧链是MC-LR的毒性位点，同时也是被TiO₂光催化氧化的活性位点。

※Adda氨基酸上的三个位点(芳环、甲氧基和共轭双键)与Mdha氨基酸的一个位点是光催化毒素脱除的活性位点。





文献具体内容---结果与讨论（中间产物）

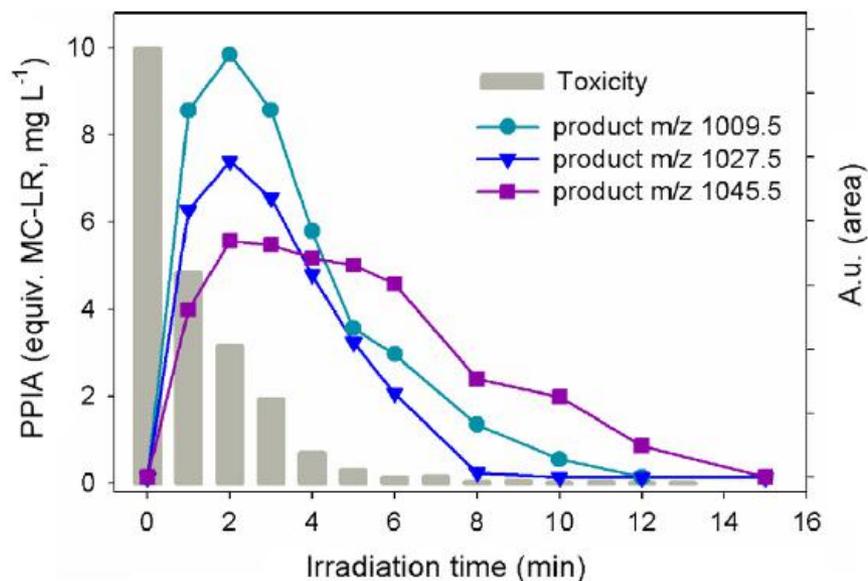


Fig. 10. PPIA measurements and evolution of products *m/z* 1009.5, 1027.5 and 1045.5 during photocatalytic degradation of MC-LR (10 mg L⁻¹) using Degussa P25 TiO₂ (200 mg L⁻¹) under UV-A irradiation.

※蛋白磷酸酶抑制试验(PPIA)

样品中蛋白磷酸酶的抑制随着辐照时间的延长而降低与MC-LR的降低一致。

换言之就是随着光催化MC-LR催化中间产物的出现并进一步降解，毒性逐渐降低。



- (1) Adda的甲氧基脱氧作用得到 $m/z = 1009.5$ 的中间产物；
- (2) Adda芳环上的双羟基化可以得到 $m/z = 1027.5$ 的中间产物；
- (3) $m/z = 1045.5$ 的中间产物是由MC-LR的三羟基化（芳环羟基化一处、Adda链羟基化两处）得到的。





文献具体内容---总结

(1) 在所有的TiO₂催化剂中，Degussa P25是在UV-A光照射下性能最好的催化剂。

(2) 在日光下，所有的TiO₂催化剂都有效地降解了目标化合物，这其中，掺杂材料(N-TiO₂, GO-TiO₂, Kronos vlp-7000)，光催化性能比未掺杂的材料(Ref-TiO₂)更好。

(3) 就可见光照射而言，光催化活性较好的催化剂为(N-TiO₂, Kronos vlp-7000)。





PART FOUR

总结与收获





总结与收获

1

三大水体污染化合物：MC-LR、GSM、MIB

2

光催化原理与机制

3

水产行业的应用与未来

3

- a. 水资源净化与脱毒；
- b. 成本相对较低，不需要过高的技术支持；
- c. 水产品质量提升明显。





谢谢聆听

报告人：李岚宇

2018年6月12日

