

# 稀土改性 Ag 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对抑制蓝藻生长的研究

尹海川<sup>1</sup>, 林强<sup>2</sup>, 涂学炎<sup>3</sup>, 杨阳<sup>4</sup>, 蔡晓兰<sup>5</sup>, 马志刚<sup>3</sup>

- (1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093; 2. 云南大学 化学系, 昆明 650091;  
3. 云南大学 生物系, 昆明 650091; 4. 海南大学, 海口 570228;  
5. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** 利用纳米 TiO<sub>2</sub> 和稀土改性银掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 在太阳光照射下进行光催化抑制蓝藻的实验研究, 经对实验蓝藻的光合速率、呼吸速率和蓝藻叶绿素的吸光度的测定证明, 纳米二氧化钛对蓝藻生长具有一定抑制作用, 但效果不好; 经稀土改性银掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 的样品, 蓝藻的光合速率、呼吸速率接近为 0, 蓝藻吸光度值降低了 88.4%, 显微镜观察显示蓝藻细胞壁被破坏, 说明稀土改性 Ag 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对抑制蓝藻生长效果较好。

**关键词:** 光催化; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 蓝藻抑制

**中图分类号:** X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)06-0001-04

## Study on MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Ag Dopant on Dano-TiO<sub>2</sub> in Photocatalytic Restraint Cyanobacteria

YIN Hai-chuan<sup>1</sup>, LIN Qiang<sup>2</sup>, TU Xue-yan<sup>3</sup>, YANG Yang<sup>4</sup>, CAI Xiao-lan<sup>5</sup>, MA Zhi-gang<sup>3</sup>

- (1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;  
2. Chemistry Department of Yunnan University, Kunming 650091, China; 3. Biology Department of Yunnan University, Kunming 650091, China; 4. Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China; 5. Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Nano-TiO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Ag dopant nano-TiO<sub>2</sub> are used to restrain cyanobacteria under sunlight. It is found that the absorption value of cyanobacteria degraded mphotorespiration rate of cynaobactria become very slowly compared with those without photocatalytic. Observed under the electric microscope cell walls are broken, so nano-TiO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Ag dopant nano-TiO<sub>2</sub> can achieve a good effect in photocatalytic restraint cyanobacteria.

**Key words:** photocatalysis; nano-TiO<sub>2</sub>; cyanobacteria

## 0 引言

由于水体富营养化导致高原明珠滇池蓝藻生长泛滥, 严重地影响了滇池水域的生态系统及旅游景观。迄今为止, 为治理或抑制滇池蓝藻生长所使用的物理法<sup>[1]</sup>, 即机械除藻, 如挖泥法、拉网捞藻法或加入黏土絮凝沉降剂等<sup>[2,3]</sup>, 成本较高, 能源消耗较大; 化学法, 即药物除藻, 如用氯气与次氯酸钙混合杀藻<sup>[4]</sup>、通入臭氧<sup>[5]</sup>、BC-665 等<sup>[6]</sup>, 长期使用化学法可能会存在药剂安全性、二次污染或对其他生物的不良影响等问题; 生物法<sup>[7]</sup>, 即利用生物菌或放入特殊水体动物, 如放入白脸鱼、食藻虫、微生物制剂等除藻都未能彻底解决滇池的蓝藻问题。近年来, 纳米二氧化钛作为光催化剂用于环境治理及污水处理的研究已经成为环境治理研究中的一个热点。

由于锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度为 3.2 eV, 在太阳光或室内光中的近紫外 (UY-A) 的激发下, 价带电

收稿日期: 2004-07-20. 基金项目: 云南省十五攻关项目 (项目编号: 2001GG18).

第一作者简介: 尹海川 (1968~), 男, 博士. 主要研究方向: 有机化学、废水处理及催化剂制备和化学教学研究工作.

E-mail: hchyin@sohu.com.

子跃迁到导带,光生电子和空穴分离,并进一步诱导一系列氧化还原反应,它具有:(1)光催化活性高;(2)化学稳定性好、无毒;(3)微粒简便易得,成本低廉,原料丰富等优点<sup>[8]</sup>,Tadashi Matsunaga 等<sup>[9]</sup>曾发现 TiO<sub>2</sub> 在紫外光照射下具有杀菌作用,与负载 TiO<sub>2</sub> 共同培养的大肠杆菌、酵母菌在金属卤钨灯照射下,60~120 min 内可以全部被杀灭;若将 TiO<sub>2</sub> 固定在醋酸纤维素膜上,可以进行连续流动杀灭实验<sup>[10]</sup>;Willian A、Jacoby 等<sup>[11]</sup>,利用电子显微镜看到在 TiO<sub>2</sub> 作用下,E. coli 菌体被破坏分解的证据;在陆长梅等<sup>[12]</sup>利用纳米二氧化钛抑制微囊藻蓝藻的实验中,发现经纳米二氧化钛处理过的藻体自发光强度明显减弱,显示了蓝藻生命力的下降,进一步研究未见报道。

本实验取昆明滇池蓝藻作为研究对象,在太阳光照射下,使用纳米 TiO<sub>2</sub>、稀土改性的银掺杂纳米二氧化钛粉末对蓝藻进行了研究,从试验蓝藻样品的光合速率、呼吸速率和吸光度测定看,太阳光照射下纳米 TiO<sub>2</sub> 对蓝藻的生长抑制作用不显著,稀土改性纳米 TiO<sub>2</sub> 与没有掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 相比变化不大,而掺杂 MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Ag 的纳米 TiO<sub>2</sub> 和载银纳米二氧化钛的蓝藻样品,颜色由绿色逐渐变黄,水质变清,蓝藻液吸光度显著下降,光合速率和呼吸速率都非常微弱,对蓝藻的生长起到很好的抑制作用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

晶体结构:日本理学电机公司 3015 型 X-射线荧光光谱仪测试,Cu 靶,35 kV,20 mA,石墨单色器;紫外-可见光谱:日本岛津公司 UV-2401PC 紫外光谱仪测定;扫描电镜:KYKY-1000G,加速电压 20 kV;束流,75 mA;Ag 含量(%):采用 ICPS-1000 型等离子体光谱仪测定;蓝藻细胞的观察:日本 BH-2 OL YMPUS 显微镜;D-120 超声振荡仪.Sartorius 台式电子天平;呼吸速率和光合速率测定用 CY-II 型测氧仪,所用试剂均为化学纯。

### 1.2 催化剂样品的制备

按文献<sup>[13]</sup>法制得 TiO<sub>2</sub> 透明溶胶后,室温下静置 3 d,真空干燥并磨细,在 673 K 下热处理 2 h,得到纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末;取 50 mL 蒸馏水,分别加入 4.136 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 1.50 g 50% 的 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,在电磁搅拌下将所配得溶液逐滴加入 18.00 g 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末中,加完毕,超声振荡 30 min,在 373 K 干燥 24 h,将所得固体在 673 K 加热 2 h,得稀土改性(摩尔比 Mn/Ce=7/3)的 3.3%Mn/6.7%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米粉末。另取纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末、3.3%Mn/6.7%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米粉末两份,按比例浸泡在 1% 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中,充分搅拌,静置过夜,真空干燥 24 h,固体在 673 K 加热 2 h,得 2.0% Ag/TiO<sub>2</sub> 和 2.0% Ag/3.3%MnO<sub>2</sub>/6.7%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的催化剂样品。

### 1.3 催化剂样品的表征

图 1 是制得不同样品的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图,5 个样品都为锐钛型,四方晶系,图谱中没有出 Ag 的吸收峰,可能 Ag 量太少,银被包在 TiO<sub>2</sub> 的四方晶系中。(e) 出现 MnO<sub>2</sub> 的弱吸收峰,MnO<sub>2</sub> 晶形为四方晶系,CeO<sub>2</sub> 主要为非晶相。

图 2 是不同样品放大 6 万倍的 SEM 图,(a) 是纳米 TiO<sub>2</sub>,其平均粒径为 30 nm,少部分发生团聚;(b) 和 (c) 分别是 2.0% Ag/TiO<sub>2</sub> (673 K) 和 2.0% Ag/TiO<sub>2</sub> (873 K) 的 SEM 图,后者纳米 TiO<sub>2</sub> 团聚比前者大。银粒子均匀分布在 TiO<sub>2</sub> 表面;(d)、(e) 分别是 2.0% Ag/3.3%MnO<sub>2</sub>/6.7%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 3.3%Mn/6.7%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的粉末 SEM 图,MnO<sub>2</sub> 粒子分散在 TiO<sub>2</sub> 表面,前者银粒子分布在 TiO<sub>2</sub> 表面,CeO<sub>2</sub> 分布在纳米粒子表面,同时,可以看到少量 CeO<sub>2</sub> 粒子发生了团聚。

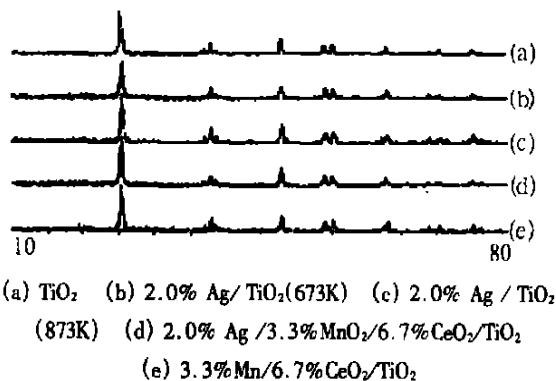
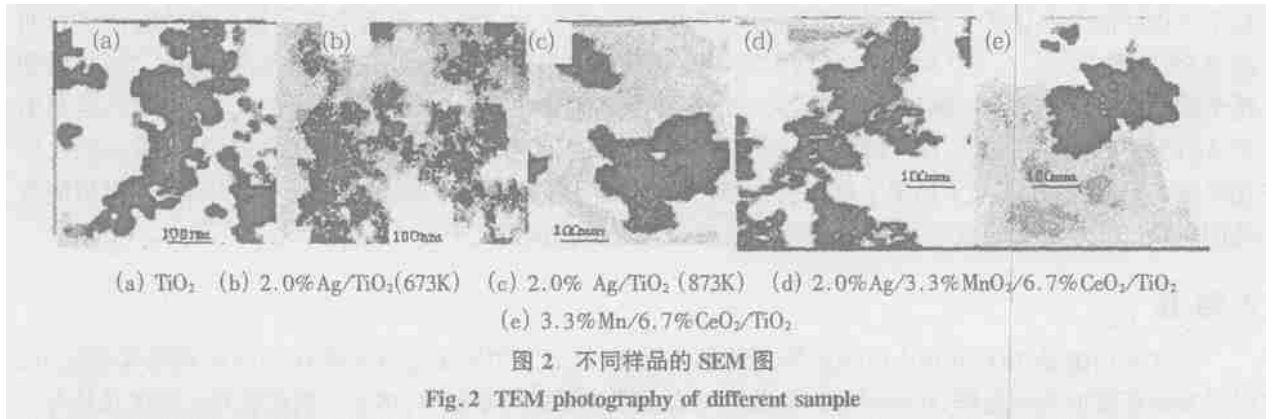


图 1 不同样品的 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图  
Fig.1 XRD of different samples of TiO<sub>2</sub>



### 1.4 光催化抑制蓝藻的活性实验

分别取 0.01 g TiO<sub>2</sub>、3.3% Mn/6.7% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>、2.0% Ag/TiO<sub>2</sub> 粉末、2.0% Ag/3.3% MnO<sub>2</sub>/6.7% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 于四个 250 mL 烧杯中,各加入 250 mL 相同浓度的滇池蓝藻,搅拌均匀后置于太阳光下,依次标记为 I、II、III、IV,另取一个 250 mL 烧杯,加入 250 mL 蓝藻作为参照,标记位 V,对五个样品进行显微镜下观察,并进行光合速率、呼吸速率测定<sup>[14]</sup>和吸光度测定<sup>[15]</sup>.

## 2 结果与讨论

实验共 15 d,经过对 5 个样品的外观观察, I、II 和 III 三个样品颜色变化相差不大,颜色逐渐由绿色变为黄绿色,蓝藻被吸附在烧杯底部, I、II 上层悬浮少量白色颗粒; IV 和 V 蓝藻的颜色突变较快,4~5 d 后逐渐变为黄褐色,沉淀于烧杯底部,第 10 天上层水质逐渐变清,显微镜下观察的照片显示 IV 和 V 实验中的蓝藻逐渐解体,细胞壁被破坏,而 I、II、III 蓝藻细胞壁完好.表 1 反映了五个不同样品第 15 天的光合速率和呼吸速率情况.

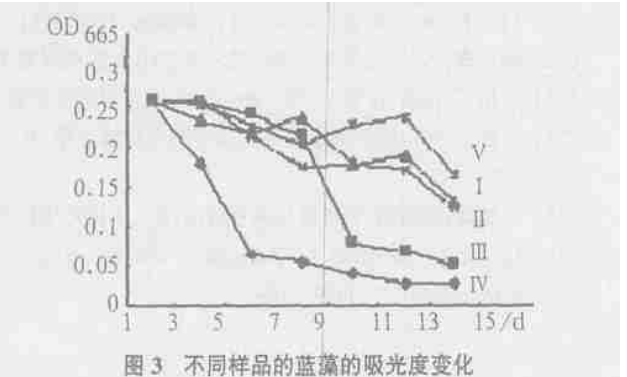
表 1 不同样品中蓝藻的光合速率、呼吸速率测定

Tab.1 The photosynthetic and photorespiration rate of five different cynaobactria

样品编号					
CO <sub>2</sub> 的呼吸强度/mg (mL·h) <sup>-1</sup>	0.234 0	0.210 0	0.000 4	0.000 1	0.433 0
CO <sub>2</sub> 的光合强度/mg (mL·h) <sup>-1</sup>	0.254 5	0.236 7	0.004 3	0.000 0	0.519 6

从表 1 看, I、II 与 V 相比,光合速率和呼吸速率已减少近一半,而 III 和 IV 的光合速率、呼吸速率已经非常微弱,尤其后者几乎不能再进行光合作用,说明大多数蓝藻的生长受到抑制,蓝藻几乎死亡.

图 3 反映了五个实验样品 15 d 内的吸光度变化(每两天检测一次), I、II、III 分别为加入 0.01 g TiO<sub>2</sub>、3.3% Mn/6.7% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 和空白蓝藻 15 d 内的叶绿素吸光度值的变化,从图上看,空白样品 15 d 后,吸光度值从 0.259 变到 0.164,降低了 36.7%,加入 TiO<sub>2</sub> 和 3.3% Mn/6.7% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的蓝藻吸光度分别降低到 0.132 和 0.125,与空白对照,吸光度值降低了 49.0% 和 51.7%;加入载银二氧化钛的蓝藻样品 IV,吸光度由 0.259 降低到 0.052,降低了 79.9%.加入经稀土改性后载银二氧化钛蓝藻 V 的吸光度变化由 0.259 降到 0.030,降低了 88.4%.可见,虽然 5 个蓝藻样品经过 15 d 后,吸光度值都在下降,但加入纳米二氧化钛、负载贵金属的纳米二氧化钛和稀土改性的纳米二氧化钛蓝藻,吸光度值比空白样明显降低得多,说明他们对蓝藻的生长具有一定的抑制作用.



加入纳米二氧化钛和稀土改性的纳米二氧化钛虽然对蓝藻的生长具有一定的抑制效果,但不是很理想,可能是纳米 TiO<sub>2</sub> 主要吸收波长为 230~380 nm,太阳光中这部分光仅占 3% 左右,这样纳米在太阳光照射下光催化活性比较低,所以抑制也不显著.掺杂贵金属 Ag 的 TiO<sub>2</sub> 和稀土改性掺杂银的纳米二氧化钛则

显示了很好的光催化活性,蓝藻吸光度值分别降低 79.9%和 88.4%;在对两个样品烧杯中的溶液进行两次 ICPS 检测中, $[Ag^+] = 1 \times 10^{-8}$ ,从而说明实验对蓝藻的抑制不是由  $Ag^+$  杀菌引起的.载银二氧化钛和稀土改性掺杂银的纳米二氧化钛的光催化活性比纳米二氧化钛和稀土改性不载银的二氧化钛高,这是由于  $Ag$  的掺杂,减少了纳米  $TiO_2$  的处于激发态的价带空穴( $h\nu$ )和导带电子( $e_{cb}$ )复合的机会,稀土的改性使吸收光产生红移,增加了纳米二氧化钛光催化活性,使催化剂利用太阳光的比例增加<sup>[16]</sup>,所以对抑制蓝藻的生长产生较满意的效果,关于该实验的机理尚在进一步探索之中.

### 3 结论

本文利用纳米  $TiO_2$  和稀土改性银掺杂纳米  $TiO_2$  在太阳光照射下进行光催化抑制蓝藻的实验研究,经对实验蓝藻的光合速率、呼吸速率和蓝藻叶绿素的吸光度的测定证明,纳米二氧化钛对蓝藻生长具有一定抑制作用,但效果不好;经稀土改性银掺杂的纳米  $TiO_2$  的样品,蓝藻的光合速率和呼吸速率接近为 0,蓝藻吸光度值降低了 88.4%,显微镜观察显示蓝藻细胞壁被破坏,说明稀土改性  $Ag$  掺杂纳米  $TiO_2$  能较好地抑制蓝藻的生长.

### 参考文献:

- [1] 赵元章. 我国江河湖海除藻的治标与治本浅析[J]. 生态与自然保护, 2000, (8): 29~30.
- [2] 宁平,徐晓军,朱易. 混凝法在滇池蓝藻爆发期净水除藻的可行性研究[J]. 上海环境科学, 2002, 21(3): 160~162.
- [3] 潘纲,张明明,闫海等. 黏土絮凝沉降铜微囊藻的动力学及其作用原理[J]. 环境科学, 2003, 24(9): 1~10.
- [4] Nicholson B, Resitano J, Burch M D. Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramines[J]. Water Research, 1994, 28(6): 1297~1303.
- [5] 裴海燕,胡文容. 臭氧杀藻特性实验研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(9): 55~57.
- [6] 和丽萍. 利用化学杀藻剂控制滇池水华研究[J]. 云南环境科学, 2001, 20(2): 43~44.
- [7] 王登榜. 污水稳定塘除藻的可行性技术研究[J]. 应用与环境生物学报, 1995, (5): 84~87.
- [8] 马晓敏,王怡中. 二氧化钛光催化氧化杀菌的研究及进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(5): 15~19.
- [9] Tadashi Matsunga, Ryozo Tomoda, Toshiaki Nakajima. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders FEMS[J]. Microbiology Letters, 1985, 29: 211~214.
- [10] TashiMatsunga, Ryozo Tomoda, Toshiaki Nakajima. Continuous - sterilization system that uses photosemiconductor powders[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 54(6): 1330~1333.
- [11] William A. Jacoby, Pin Vhing Maness, Edward J, et al. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air [J]. Environmental science and technology, 1998, 32(17): 2650~2653.
- [12] 陆长梅,张超英,吴国荣,等. 纳米级  $TiO_2$  抑制微囊藻生长的实验研究[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15(4): 13~15.
- [13] 方柏,古国榜,李新军,等.  $WO_3/TiO_2$  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.
- [14] 李合生. 氧电极法测定植物光和速率和呼吸速率. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京:高等教育出版社, 2001. 152~155.
- [15] 金相灿,屠清英. 湖波环境调查规范[M]. 中国环境科学出版社, 1990, 77~79.
- [16] Dobosz A, Sobczynski A. The influence of silive additives on titania photoacting in the photooxidation of phenol[J]. Water Research, 2003, 37: 1489~1496.