

光催化氧化光生物反应器及杀菌技术

Photocatalytic oxidation bioreactor and sterilization technology

徐明芳¹, 李定坚², 葛湘峰³

(1. 暨南大学 生命科学院生物工程系, 广东 广州 510632; 2. 暨南大学 水生生物所, 广东 广州 510632)

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2005)10-0070-04

1 光催化技术及其抗菌灭毒、抗肿瘤研究现状

自日本 Fujishima 和 Honda^[1]发现 TiO_2 单晶电极光解水以来, 纳米半导体多相光催化反应方面的研究得到了深入而广泛的开展^[2-6]。多相光催化氧化技术近年来一直都是国内外研究的热点。具有多相光催化性能的半导体 TiO_2 由于具有抗化学和光腐蚀、性质稳定、无毒、催化活性高、价廉等优点, 而倍受关注, 显示出其广阔的应用前景。

半导体结构具有能带结构, 由充满电子的低能价带和空的高能导带构成, 价带和导带之间存有禁带, 当用能量等于或大于禁带宽度(也称带隙, E_g)的光照射半导体时, 价带上的电子(e^-)被激发跃迁到导带, 在价带上产生空穴(h^+), 并在电场作用下分离并迁移到粒子表面。光生空穴因具有极强的得电子能力, 而具有很强的氧化能力, 将其表面吸附的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 而 $\cdot\text{OH}$ 几乎无选择地将有机物氧化, 并最终降解为 CO_2 和 H_2O , 也有部分有机物与 h^+ 直接反应。整个光催化反应中, $\cdot\text{OH}$ 起着决定性作用, 半导体内产生的电子-空穴对存在分离/被俘获与复合的竞争, 电子与空穴复合的几率越小, 光催化活性越高。半导体粒子尺寸越小时, 电子与空穴迁移到表面的时间越小, 复合的几率越小; 同时粒子尺寸越小, 比表面越大, 越有利于反应物的吸附, 从而增大反应几率。故目前光催化反应研究绝大部分集中在粒子尺寸极小的纳米级(10~100 nm)半导体, 它是纳米材料及技术应用的一个重要方面。基于纳米级 TiO_2 光催化原理, 能在适宜波长的光照射下将有机物(体)催化降解矿化为无毒的 CO_2 和 H_2O 。目前已证实其在废水处理^[7,8]、空气净化^[9,10]、水面油污处理^[11,12]、杀灭细菌^[13]和抗癌^[14]等多方面具有现实的应用价值。

日本的 Tadshi Matsunaga^[15]等首先发现了 TiO_2 在紫外光照射下有杀菌作用, 细胞内辅酶 A 会被 TiO_2 所氧化, 继而阻止细胞的呼吸, 造成细胞的死亡。近年来已有报道的考察 TiO_2 光催化作用的细菌类有: 乳杆菌细胞(*Lactobacillus acidophilus*)、酵母菌(*Saccharomyces cerevisiae*)、大肠杆菌(*Escherichia coli*)^[16]、链球菌(*Streptococcus mutans*)。Zheng Huang 等^[17]在研究光催化对大肠杆菌细胞作用位点的实验中发现, 细胞壁首先被破坏, 渗透作用改变, 随之, 细胞膜和胞内物质也被破坏, 菌体的存活率下降。在 Kayano Sunada 等^[18]的实验中证明, TiO_2 光催化不仅使大肠杆菌细胞被杀灭, 而且其内在毒素也被降解。一般抗菌剂只有杀菌作用, 但不能分解毒素, 这一点也是光催化除微生物污染的优势所在, 经实验证明, TiO_2 对绿脓杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、芽孢菌和曲霉等具有很强的杀菌能力^[19]。Lee 等^[20]对嗜菌体 MS2 光催化作用下的研究表明, 紫外杀菌是嘌呤分子上形成双键来破坏 RNA 和 DNA, 而光催化中则是形成的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 可以改变蛋白质结构, 核酸易被 $\cdot\text{OH}$ 攻击, 破坏病毒颗粒的 RNA。Cai^[21,22]将 TiO_2 用于杀灭癌细胞的实验, 研究发现在加入 TiO_2 后, 对癌细胞的杀伤力比单纯用紫外光的效果要好得多, 提出了 TiO_2 对癌细胞的杀伤机理, 是从细胞的内部和外部同时进行的。因为纳米 TiO_2 的粒径比较小, 所以容易侵入细胞内部, 在癌细胞的表面和内部是通过光照产生空穴

收稿日期: 2003-06-12; 修回日期: 2004-06-10

作者简介: 徐明芳(1962), 女, 江西人, 副教授, 博士后, 主要从事光生物反应器及生物培养、光催化杀菌去毒素等的研究, 电话: 020-85225853, E-mail: xuxuxu2003182003@yahoo.com.cn

h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用进行。因此,一切有利于 $\cdot\text{OH}$ 生成的促进剂都会使杀灭效果更彻底。王浩^[14] 用 TiO_2 光催化的方法在体外对宫颈癌细胞进行杀灭研究,结果表明 TiO_2 在紫外光照条件下有明显杀灭肿瘤细胞的作用, TiO_2 光催化杀菌的优势在于,在光氧化过程中产生羟基自由基,其氧化势能可以杀死绝大多数的微生物,能使大部分有机污染物被矿化,尤其是反应过程中所用的 TiO_2 催化剂具有廉价无毒、化学稳定性好的特点,为光催化在医学方面及水产养殖领域中的应用开发新的领域。

2 光催化生物反应器的研究现状

TiO_2 光催化氧化法应用于水污染治理方面的研究报道很多,但涉及到光催化反应器的报道较少,目前主要在美国、加拿大、西班牙等国家进行这方面的研究^[23,24],光催化反应器是光催化处理废水的反应场所,高效光催化反应器的设计和制造,是进行一定规模用太阳能光和人造光催化降解污染物的重要环节。光催化反应器按照光源的不同,可分为人工光源如紫外灯光和自然光源如太阳能光催化反应器两类,在实际工作中,按光源的照射方式不同,光反应器又可分为聚光式和非聚光式光反应器。

2.1 聚光式反应器

2.1.1 太阳光聚光式反应器

在 90 年代初期,美国德克萨斯 Lajet 能源公司的太阳能聚光装置由聚光器、光跟踪装置、反应容器等组成。聚光器主体是铝质抛物状柱面,直径 1.5 m,厚度 8 cm,焦距 5.5 cm,反应容器置于一定高度的塔上,并需准确定位于抛物面的焦点上。同时,聚光器受双轴跟踪系统支持,以便能受到尽可能大的日光照射。此种聚光器使反应在相当于 150 个太阳的光强度下进行,从而使能量高的紫外辐射显著提高,但此种聚光式反应器所需求装置与其他设施需要特制的材料和设备,价格相当昂贵,一般较难推广。

2.1.2 管式反应器^[25]

这是类型最多的一种反应器,反应都是在透光性能较好的材料制成的玻璃管或塑料管中进行,采用聚焦人工光源方法。Vidal^[26] 等采用的是一种叫做模拟太阳光的管式反应器,它是由 1 000 W 的高压氙灯、抛物形反光器、光过滤装置及其它一些设备组成的模拟太阳光装置,使管周围放置数量不等的光灯集中照射,这种管式反应器的优点是结构简单,操作方便,但其光源设备较复杂。

2.2 非聚光式反应器

非聚光式的反应器的光源可以是人工的也可以

是天然的日光,大多垂直反应面进行照射,目前研究应用的非聚光式反应器主要有以下几种形式:箱式、管式、平板式和浅太阳池式等,以太阳光作为紫外光照条件。

板式反应器: Nogueira^[27] 的反应装置是将平均粒径为 30 nm 的 TiO_2 以约 10 g/m² 的均层形式固定于平板玻璃上。受污染的水可以以单程方式流动,也可以以再循环方式流动。平板倾斜放置,倾角取决于太阳入射角,平板形状、摩尔流量、污水层厚度等对于降解效果均有一定影响。由于其水力负荷较低,因而很难用于实际污水的处理,但用太阳光光催化反应速率较慢,因为太阳光中的紫外光只占总光源的约 3%。

浅池式反应器: 浅池型光反应器分为室内、室外两种。室内的反应器是将 TiO_2 负载于容器底部;形成一层 TiO_2 膜或在容器底部铺一层负载型催化剂,反应溶液从催化剂上循环流过,并在电光源的照射下发生反应。室外的浅池反应器是 Wyness 等研制开发的^[28],其规模要比室内反应器大得多,它由一系列高度不同的浅池型反应器组成,以太阳光作为光源,负载了 TiO_2 的玻璃纤维网刚好浸没在水下,与平板型反应器相比,浅池型反应器的水力负荷要大得多,因而更有可能应用于工业、养殖污水的处理。Bedford^[29] 等研究了浅池式反应器,这种装置尤其适合于在需要进行工业、养殖废水处理的场所建造。如果工业界已经有用微生物废水处理的池式设施,那么浅太阳池可以在进行微生物处理前或处理后与之相连接,以便利用日光通过光催化氧化进行废水净化,有利于光化学技术与生物技术相结合。在浅池式反应装置中,催化剂可以以悬浮形式投加于废水中。但由于光的透射能力有限,使得反应溶液的深度不能太大,因此,要想提高反应器的处理能力,只有通过扩大光照面积的途径,这就导致了反应器占地面积过大。

Hofstadler^[30], Nicol^[31] 设计的光纤光催化反应器,基本上是由氙灯、过滤器、聚焦透镜、圆柱形上玻璃反应器组成。在反应容器内装有 1.2 m 长的光学纤维,它包含 72 根直径 1 mm 的石英光学纤维,每根光学纤维表面都负载了一层 TiO_2 膜,然后按一定密集度分散封闭在反应室内,UV 光从光纤一端导入,在光纤内发生折射照射 TiO_2 层,催化反应进行,反应室外层装冷却套,反应在膜水表面进行。这种反应器的光、水、催化剂三相接触面积是很大的,因而反应效率很高,同时避免了其它反应器所具有的诸如占地面积大、有效反应体积小等缺点。但是光学纤维及其辅助设备的造价太高限制了该反应器的推广应用。

从以上国外研究表明,多种结构的光催化反应器已经被用于光降解有机废物研究和实际废水处理中,并且取得了一些成功和经验。为了提高光生物反应器的光催化效率,研究光源系统、反应器的结构及催化剂光敏性等方面的问题是光催化技术应用于大规模工业化生产的关键所在^[23]。

3 国内外现有杀菌技术及存在主要问题

自1993年那场全国性的对虾病毒性疾病,养殖业受到严重打击以来,其它如贝类、鲍鱼等也一直受到养殖水中各种细菌和病毒的污染,它已成为影响水产养殖业生产发展的瓶颈,因此养殖用水的消毒在我国已成为水产养殖业发展的关键问题。目前世界上用于水体杀菌的方法主要是臭氧法或紫外线法,我国用于水产消毒和病害防治的杀菌剂主要有化学消毒剂和抗生素两大类。

化学消毒剂主要可分为卤素类、醛类、氧化剂、染料类等。常用的有二氯和二氯类产品、甲醛、溴氯海因、二溴海因、二氧化氯、氟呢酸漂白粉、高锰酸钾、福尔马林、硫酸铜和季铵盐络合碘等。化学剂消毒化合物消毒法对水处理,由于在水中残留一些卤代消毒产物,这些残留产物具有一定的致癌、致畸、致突变作用,近年来替代消毒剂主要是氯胺或二氧化氯,虽然这些消毒剂在减低消毒副产物方面有作用,但无机副产物氯酸盐或亚氯酸盐仍有残留,对养殖生态系统的影响正在研究之中^[32]。抗生素主要有氯霉素、四环素、土霉素、磺胺噻恶啉、恶喹酸、乙胺嘧啶、基夫拉松、尼卡巴嗪等。这些化学药剂及抗生素在消毒中的大量使用,对水体及养殖的各种水产品产生了二次污染。相当部分的药剂在各种水产品的体内聚积残留,影响水产品的发育生长以及危害人体的健康。在我国加入WTO以后,越来越多的西方国家采用提高技术壁垒的方法阻击我国的出口产品。

消毒杀菌使用的紫外线是C段紫外线,其波长范围是200~275 nm,目前使用的石英低压汞蒸气灯发射的紫外线95%以上的波长范围是253 nm,紫外C水消毒技术是通过使微生物的DNA链断裂和变性,使其无法新陈代谢或复制,从而造成永久失活,达到灭菌的目的^[33]。但紫外线消毒水的应用受到一定程度的限制,要求水无色、无颗粒性杂质才能达到良好的效果,采用水内照射时,紫外线光源应装有能透过紫外线的石英保护罩,由于紫外线在水中穿透率低,水层厚度应小于2 cm,水流过时光照强度90 000 ($\mu\text{W} \cdot \text{s}$)/ cm^2 以上的照射剂量时才能达到有效的消毒^[34],此外,紫外C水消毒技术应用于饮水消毒时,

需注意产生新的污染物,如亚硝酸盐等^[35],启动后的紫外灯管内压很高、内阻也很大,易损坏灯管,紫外灯需要经常更换^[34],因此目前紫外线灭菌适合于小水体的消毒。

臭氧法可以大规模处理水,但存在一些问题,臭氧产生主要采用 O_3 发生器,其产生方法主要包括电晕放电、紫外光化学合成法 O_3/UV 、电化学氧化法($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)及放射化学合成法,但有电晕放电、紫外光化学合成法 O_3/UV ,不可避免地会产生氮氧化合物 NO_x ,造成二次污染,若采用纯氧,会增加设备的复杂化和操作成本。此外采用紫外光化学合成法 O_3/UV 、电化学氧化法($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)在处理系统中引入快速引发臭氧分解的化学物,既增加设备的复杂化又引入二次污染物,同时臭氧处理水中臭氧物的残留等问题,在处理技术上有较大难度^[36]。

4 光催化氧化光生物反应器及对养殖水杀菌的重要意义

自从广东省委提出建设“海洋经济强省”这个目标以来,2000年广东省的海洋经济产值达到14 504亿元,占全国的1/3,水产品总产量达到597万t,水产品产值达到383亿元,占整个大农业的总产值的23%,接近1/4,目前,广东省有几大主导品种在全国的产量位居第一,包括珍珠、对虾、鳗鱼、加州鲈、罗非鱼、甲鱼。目前我省海洋经济总量和水产品总产值、主导产品数量等经济指标均居全国前列。“十五”时期我省海洋与渔业发展的主要预期目标是:到2005年海洋产业总产值达到30 004亿元,年均递增15%,海洋产业增加值达到15 004亿元,年均递增16%;渔业总产值达到850亿元,其中水产品总产值500亿元;出口创汇8亿美元^[37],广东省海洋经济的发展已成为全省主要的经济命脉。然而随着养殖规模的不断扩大,池塘老化,药物的滥用,水质环境污染,水产动物病害日趋严重,据不完全统计,鱼、虾、贝、藻、蟹、鳖、蛙等水产动物的主要病害达到200多种,每年我国因病害造成的产量损失就达15%~30%,直接损失50亿元左右^[38]。因此实现养殖生态工程化、养殖环境无害化、养殖水体清洁化,是达到水产渔业的可持续发展的基础。

TiO_2 光催化技术是一项新兴的环境治理技术,称为“绿色技术”和“环境友好技术”。以纳米 TiO_2 为催化剂催化氧化水体中和空气中有机污染物的方法在近10年来受到广泛的重视;已发现卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、染料、硝基烃、取代苯胺、多环芳烃、杂环化合物、胺类、烃类、酚类、表面活性剂及农药

等都能有效地进行光催化反应,除毒、脱色、生成无机小分子物质,最终消除对环境的污染。 TiO_2 光催化降解有机污染物应用的一个重要方面就是 TiO_2 光催化杀菌。 TiO_2 光催化剂不仅能杀死细菌,而且能同时分解有细菌释放出的有毒复合物。即 TiO_2 光催化剂不仅能消减细菌的生命力,而且能攻击细菌和外层细胞,穿透细胞膜,破坏细菌的细胞膜结构,从而彻底地杀灭细菌^[16-18],而且对分解和清除微生物毒性化合物的残留有重要作用。

利用纳米 TiO_2 光催化技术,随着高效多功能集成式光催化反应器的不断开发和研究,使反应器成为集杀菌灭病毒、消除病原体及有机污染物残留毒素等多功能为一体的高效净化装置,为净化养殖水体、杜绝病原体的传播扩散、预防养殖动物疾病的爆发、减少各种化学消毒剂、抗菌素类、磺胺类、杀虫药物、呋喃类药物使用量或残留量、维持水体中有益微生物群落生态平衡,必将具有重要的现实意义和广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconduction electrode [J]. **Nature**, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [2] 范崇政, 肖建平. 纳米 TiO_2 的制备与光催化反应的研究进展[J]. 科学通报, 2001, **46**(4): 265–273.
- [3] 黄艳娥, 琚行松. 纳米 TiO_2 光催化降解水中有机污染物的研究[J]. 现代化工, 2001, **21**(4): 45–48.
- [4] 胡安正, 唐超群. TiO_2 光催化材料及其用于环境保护的研究进展[J]. 功能材料, 2001, **32**(6): 586–589.
- [5] 崔化峰, 王伯勇. 纳米 TiO_2 光催化现象及其在环境领域的应用[J]. 工业水处理, 2000, **20**(12): 1–4.
- [6] 夏兴辉, 许嘉琳. 利用日光能催化降解水体有机污染物研究进展[J]. 环境科学, 1999, **20**(2): 107–111.
- [7] 沈伟初, 赵文宽. 纳米 TiO_2 光催化反应及其在废水处理中的应用[J]. 化学进展, 1998, **10**(4): 349–361.
- [8] 李晓平, 徐保琨. 纳米 TiO_2 光催化反应降解水中有机污染物的研究与发展[J]. 功能材料, 1999, **30**(3): 242–248.
- [9] 尚静, 杜尧国. TiO_2 纳米粒子气-固复相光催化氧化 VOCs 作用的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, **1**(3): 67–76.
- [10] 黄浪欢, 曾令可. TiO_2 光催化材料及其用脱除 NOx 的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, **2**(4): 60–74.
- [11] 陈士夫, 程雪丽. 空心玻璃微球负载 TiO_2 清除水面漂浮油层[J]. 中国环境科学, 1999, **19**(1): 47–50.
- [12] 方佑龄, 赵文宽. 水面石油污染物的光催化降解[J]. 催化学报, 1999, **20**(3): 368–372.
- [13] 马晓敏, 王怡中. 二氧化钛光催化氧化杀菌的研究与进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, **3**(5): 16–18.
- [14] 王浩, 赵文宽. 二氧化钛光催化氧化杀灭肿瘤细胞的研究[J]. 催化学报, 1999, **20**(3): 373–375.
- [15] Tadashi M, Ryoza T. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powers[J]. **FEMS Microbiology Letters**, 1985, **29**: 211–214.
- [16] Matsunaga T, Okochim M. TiO_2 -mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers[J]. **Environ Sci Technol**, 1995, **29**(2): 501–505.
- [17] Zhang H, Pin-Ching M. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis[J]. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2000, **130**: 163–170.
- [18] Kayano S, Yoshihiko K. Bactericidal and detoxification effects of thin film photocatalyst[J]. **Environmental Science and Technology**, 1998, **32**(5): 726–728.
- [19] 祖庸, 雷盈, 李晓娥. 纳米 TiO_2 一种新型的无机抗菌剂[J]. 现代化工, 1999, **19**(8): 46–48.
- [20] Lee S K, Nishi S. Photocatalytic inactivation of phage Q β by immobilized titanium dioxide mediated photocatalysts[J]. **Wat Sci Tech**, 1999, **35**(11–12): 101–106.
- [21] Cai R, Hashimoto K, Itoch K, *et al.* Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO_2 powder[J]. **Bull Chem Soc Jpn**, 1991, **64**(4): 1268–1273.
- [22] Cai R, Hashimoto K, Kubota Y, *et al.* Increment of photocatalytic killing of cancer cells using TiO_2 with the aid of superoxide dismutase[J]. **Chem Lett**, 1992, **243**(3): 427–430.
- [23] Puma L G. Comparison of the effectiveness of photonbased oxidation processes in pilot falling photoreactor[J]. **Environ Sci Technol**, 1999, **33**: 3210–3216.
- [24] 刑核, 王怡中. 多相光催化水处理技术发展过程中反应器研究的现状及发展趋势[J]. 环境科学, 2001, **22**(4): 123–127.
- [25] Mottomgomery J M. *Engineeres, Inc. Water Treatment Principles and Design* [M]. New York: John Wiley, 1995. 265.
- [26] Vidal A. Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water[J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 1999, **21**: 270–278.

(下转第 89 页)

- [27] Nogueira R E P, Jardim W F. TiO_2 - fixed- bed reactor for water decontamination using solar light [J]. **Solar Energy**, 1996, **56**(5): 471- 477.
- [28] Wyness P. Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactor, part 2: Shallow pond configuration [J]. **J Solar Energy Engineering**, 1994, **116**: 8- 13.
- [29] Bedford J. Performance of non- concentrating solar photocatalytic oxidation reactor, part 2: Shallow pond configuration [J]. **Journal of Solar Engineering**, 1994, **116**(6): 8- 13.
- [30] Hofstadler K, Bauer R, Novallé S. TiO_2 assisted degradation of environment relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor [J]. **Environ Sci Technol**, 1996, **30**: 817- 824.
- [31] Peill J N. Iron- doped Q- sized TiO_2 coating in a fiber- optic cable photochemical reactor [J]. **J Photochem Photobiol A: Chem**, 1997, **44**(2): 221- 228.
- [32] 王丽花, 周鸿. 水源水中有机物的特性及其氯化物活性研究[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(5): 573- 576.
- [33] 李有权, 朴笑平, 吕伟志, 等. 紫外 C 水消毒设备在对虾海水育苗中的应用[J]. 中国水产, 2002, **8**: 82- 84.
- [34] 凌波. 实用消毒灭菌技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 70- 76.
- [35] 蒋桃英. 紫外线灯消毒水出现亚硝酸盐增高[J]. 浙江预防医学, 1994, **7**(5): 36- 39.
- [36] 李珠江. 李珠江局长在广东省水产学会第六次会员代表大会上的讲话要点[J]. 水产科技, 2001, **93**(3): 1- 5.
- [37] 陈文. 广东省渔业的可持续发展战略[J]. 水产科技, 2002, **102**(6): 1- 6.

(本文编辑: 刘珊珊)