

玻璃纤维基 Fe(III)-TiO₂ 薄膜在可见光照射下去除球形棕囊藻的效果

黄凤, 尹平河*, 赵玲

暨南大学生命科学技术学院, 广东 广州 510632

摘要: 探讨了以玻璃纤维为基体的纳米 Fe(III)-TiO₂ 薄膜在可见光照射条件下对球形棕囊藻 (*Phaeocystis globosa* Scherffel) 的去除作用。薄膜用溶胶-凝胶法制备, 投入模拟赤潮浓度的棕囊藻培养液中进行除藻实验。实验重点探讨了 Fe(III) 的掺入、基体材料和光照条件对除藻效果的影响。实验结果显示, 无光照条件下的 Fe(III)-TiO₂ 薄膜对藻无去除效果, 在可见光照射下 Fe(III)-TiO₂ 薄膜的除藻效果好于 TiO₂ 薄膜; 以玻璃纤维为基体的 Fe(III)-TiO₂ 薄膜除藻效果好于以玻片为基体的薄膜和粉末。在藻液中投加 5.0 mg·L⁻¹ 的以玻璃纤维为基体的 Fe(III)-TiO₂ 薄膜, 光照 36 h 后, 藻液中细胞密度由 6.48×10⁶·mL⁻¹ 降低到 0.01×10⁴·mL⁻¹, 叶绿素 a 质量浓度由 6.66 mg·L⁻¹ 降低到 0.001 mg·L⁻¹, 除藻率达到 99.9%, 除藻过程符合准一级反应动力学方程。研究表明, 玻璃纤维基 Fe(III)-TiO₂ 薄膜在可见光照射下可以有效去除棕囊藻, 在赤潮治理方面有较好的应用前景。

关键词: 赤潮; 球形棕囊藻; Fe(III)-TiO₂ 玻璃纤维; 可见光

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0466-05

球形棕囊藻 (*Phaeocystis globosa* Scherffe) 是一种能在富营养化海域短时期内爆发性增殖的有害赤潮藻, 近年来在世界各地沿海频繁爆发, 有害赤潮的爆发使沿海的水产养殖业遭受重大损失, 也严重地破坏了海洋生态环境。在赤潮爆发时如何有效地抑制及治理赤潮, 研究寻找“高效、低毒、价廉”除藻方法已成为当今海洋环境亟待解决的重大问题。纳米 TiO₂ 具有价格低廉、性质稳定、无毒等特点, 在紫外光照激发下, 纳米 TiO₂ 可催化分解附在其表面的 H₂O 与 O₂, 产生高活性·OH^[1], 这种新生态的·OH 对球形棕囊藻囊泡膜和细胞有较强的破坏作用, 从而导致其死亡。近年来国内外均有关于采用纳米 TiO₂ 或改性纳米 TiO₂ 抑制淡水水华微藻生长的相关文献报道, 如尹海川等人发现 TiO₂ 掺杂 Pt、Ag、Pd 等贵金属在太阳光照下对滇池蓝藻 (*Cyanophytes*) 的生长有抑制作用^[2-4]; 赵海霞等人将 TiO₂ 附于高炉水渣上在太阳光下有效杀除了大明湖水华水样中的藻^[5]; 陆长梅等人研究发现纳米级 TiO₂ 在紫外光催化下对铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 大型变种生长有抑制作用^[6]; Linkous C A 等人用掺杂了贵金属 Pt 和 Ir 的 TiO₂ 和 WO₃ 杀除了 87% 的鞘藻 (*Oedogonium*)^[7]; Hong Jinglan 等人研究发现紫外光照下 TiO₂ 可以破坏过度繁殖的色球藻 (*Chroococcus* sp.) 的细胞膜^[8-9]; Peller R J 等

人用玻璃球为基体的 TiO₂ 膜分别在自然光和紫外光照下有效杀除了格雷特湖水样中的刚毛藻 (*Cladophora*)^[10]。海洋赤潮微藻与淡水水华微藻的生物特征类似, 但环境特征有很大的不同, 有关纳米 TiO₂ 材料对赤潮微藻生长影响的研究目前鲜见报道。本文在探讨纳米 TiO₂ 灭杀赤潮生物的基础上, 采用玻璃纤维(Fg)为基体制备了掺 Fe(III) 纳米 TiO₂ 薄膜 (Fg-Fe(III)-TiO₂ 薄膜), 将其用于可见光照射下去除球形棕囊藻的实验, 旨在寻求一种有效的去除赤潮藻的新方法。

1 实验仪器与方法

1.1 仪器

光照培养箱 (LRH-300-G II, 广东省医疗器械厂); 光学显微镜 (Leica DMLS, 成都光学厂); 可见分光光度计 (Spectrum lab, 上海棱光技术有限公司); X射线衍射仪 (MSAL-XD2, 北京仪器厂); 扫描电镜 (Philips XL—30ESEM, 荷兰飞利浦公司)。

1.2 Fe(III)-TiO₂ 薄膜的制备

量取 20 mL Ti(OC₄H₉)₄ 溶于 80 mL 的无水乙醇中, 加入 5 mL 无水乙酸作为水解抑制剂, 再加入 0.5 g 聚乙二醇 (分子量 2000) 作为制孔剂, 室温下搅拌 2 h, 再缓慢加入 Fe(NO₃)₃ 溶液:C₂H₅OH=4 mL:20 mL 溶液, 继续搅拌 30 min 得到均匀、透明的浅黄色

基金项目: 广东省自然科学基金重点研究项目 (04105835); 国家自然科学基金项目 (40673062); 广东省教育厅学科建设重点项目

作者简介: 黄凤 (1982 年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境分析与治理。E-mail: huangfeng315315@gmail.com

*通讯作者: 尹平河, 教授, E-mail: tyinph@jnu.edu.cn

收稿日期: 2008-12-12

溶胶。将玻璃纤维用去离子水洗净烘干后拉制成网状，匀速浸入已配制好的溶胶中，静置10 s使其表面无气泡，以3 cm·min⁻¹的速度匀速竖直提拉玻璃纤维，然后立即放入烘箱中100 °C干燥10 min，再在空气中冷却5 min。重复上述操作制得3层薄膜。将制得的上述玻璃纤维放入温度为100 °C的马弗炉以20 °C·min⁻¹的速度缓慢升温至500 °C并保温1 h，在炉内自然冷却至室温，得到Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜，其中n(Fe):n(TiO₂)为1:100^[11]。经称量，薄膜负载在玻璃纤维上的质量分数约为50 mg·g⁻¹。

用去离子水代替上述操作中的Fe(NO₃)₃溶液，其他步骤一致，制得Fg-TiO₂薄膜。

以普通载玻片为基体的薄膜（Sg-Fe(III)-TiO₂薄膜）的制备方法与Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜相同。

将上述过程中剩余的溶胶直接烘干并煅烧，得到Fe(III)-TiO₂粉末。

1.3 实验方法

藻种由暨南大学赤潮研究中心提供。培养基是经过高温高压灭菌的F/2自然海水改良培养液。实验前2周将保存的藻种转移到烧杯中进行扩大和驯化培养。实验时将烧杯置于光照培养箱中，温度控制在(21±1) °C，光照强度2000 lx，光暗比为12 h : 12 h，3 d后，藻细胞密度达到10⁶·mL⁻¹数量级，即可进行除藻实验。在7组烧杯中分别加入1000 mL上述藻液。其中5组置于2000 lx可见光照下，分别投加Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜、Sg-Fe(III)-TiO₂薄膜、Fe(III)-TiO₂粉末、Fg-TiO₂薄膜，1组空白藻液；另2组置于无光照条件下，1组投加Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜，1组空白藻液。薄膜或粉体投加的质量浓度设为5.0 mg·L⁻¹，实验过程中模拟海水震荡，每隔一段时间取样测定叶绿素a质量浓度^[12]，观察藻液颜色变化以及计数藻细胞密度，实验平行3次，结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 Fe(III)的掺入对薄膜除藻效果的影响

除藻过程只有在可见光照下进行才有可行性，使TiO₂材料在可见光下产生除藻能力至关重要。图1为Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜和Fg-TiO₂薄膜在可见光照下的除藻情况，以叶绿素a的质量浓度作为藻细胞的活性指标。由图1可以看出，TiO₂薄膜处理后的藻液中，叶绿素a质量浓度没有明显变化；而Fe(III)-TiO₂薄膜处理后的藻液在36 h时内叶绿素a几乎完全消失。观察藻液外观并计数细胞密度发现，经TiO₂薄膜处理后的藻液仍然显棕黄色，镜检观察到有大量完整的活体藻细胞存在；而Fe(III)-TiO₂薄膜处理后的藻液由棕黄色变澄清，死亡的藻细胞碎片团聚后沉在烧杯底部，在显微镜下几乎看不到完整的活体

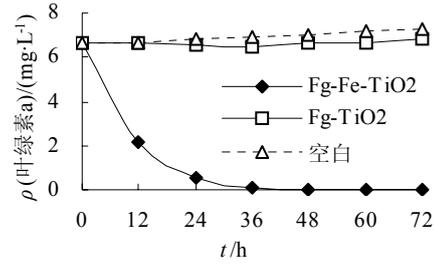


图1 TiO₂与Fe(III)-TiO₂薄膜的除藻效果
Fig. 1 Effect of algae removal by TiO₂ and Fe(III)-TiO₂ thin film

藻细胞，经过计数，烧杯中藻细胞密度由初始的6.48×10⁶·mL⁻¹降低至0.01×10⁴·mL⁻¹，对比此时的空白组中的细胞密度7.24×10⁶·mL⁻¹，除藻率约为99.9%。

由于TiO₂的禁带带隙能使其只能接受波长为385 nm的紫外光激发，且·OH生成率较低，所以未经改性的TiO₂在可见光照下的除藻能力有限。Fe(III)的掺入可以使TiO₂在可见光激发下产生除藻能力，是因为Fe(III)的半径在6配位时十分接近Ti(III)的半径，理论上应可嵌入TiO₂晶格，造成晶体缺陷，从而引入新的能级，降低带隙能；且Fe(III)是半满电子构型的过渡金属粒子，易形成电子的浅势捕获阱，从而提高·OH的生成率和寿命^[13]。因此Fe(III)-TiO₂能够被可见光激发产生大量·OH，从而具备良好的除藻能力。

2.2 光照对除藻效果的影响

光照是除藻的主要影响因素，实验考察了Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜分别在有光照和无光照条件下对球形棕囊藻生长的影响，结果见图2。由图2可知，在无光照条件下，加入了薄膜的一组与空白对照组的藻液中叶绿素a质量浓度变化区别不大，说明在无光照条件下薄膜对藻生长没有影响。对比薄膜分别在有光照与无光照条件下的两组的除藻效果可知，可见光照射是使Fe(III)-TiO₂产生除藻能力的原因，而非其本身对藻有毒性使然。

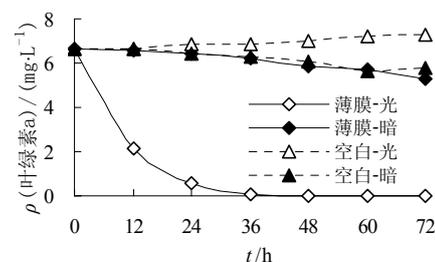


图2 光照对Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜除藻效果的影响
Fig. 2 Effect of algae removal under visible light and dark

2.3 基体对除藻效果的影响

基体材料的透光性和薄膜的表面积是影响TiO₂

材料除藻效果的重要因素。图 3 分别是 Fg-Fe(III)-TiO₂ 薄膜、Sg-Fe(III)-TiO₂ 薄膜和 Fe(III)-TiO₂ 粉末的除藻情况。由图 3 可知,除藻效果从强到弱的顺序为纤维基体组,粉末组,玻片基体组。这是因为玻璃纤维表面积大,可以均匀分布于水体中,而玻片表面积较小,且受形状限制不能使薄膜均匀分布在水体中;粉末状的 Fe(III)-TiO₂ 在除藻过程中会被破碎的藻细胞粘住,然后聚沉,在水体中的有效量减少使其除藻能力降低。

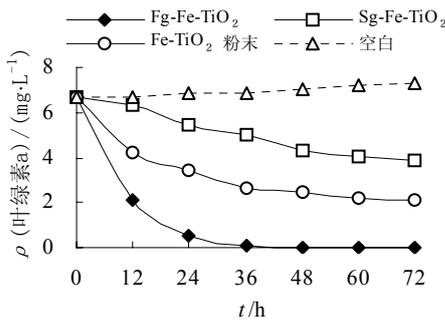


图 3 不同基体薄膜的除藻效果
Fig. 3 Effect of algae removal by Fe(III)-TiO₂ adhered to different substrate

Fe(III)-TiO₂ 材料的除藻过程属于有机物多相催化反应,与催化剂表面有关。图 4 是不同基体 Fe(III)-TiO₂ 材料的除藻动力学曲线,由图 4 可知,除藻过程符合准一级反应动力学模型,各动力学参数见表 1。由表 1 可知,纤维基体组的速率常数远远大于玻片基体组,符合催化剂的表面积越大,催化效率越高的多相催化反应规律。粉末在水中呈悬浮状态,虽然表面积最大,但有聚沉现象,所以速率常数较低,其相关系数也较低。此外,粉末状的材料不利于回收,从而造成新的污染。玻璃材料的透光性好,易加工,方便回收且价格便宜,尤其是玻璃纤维类制品有非常大的表面积,适合用作光催化材料的基体。

2.4 薄膜投加量对除藻效果的影响

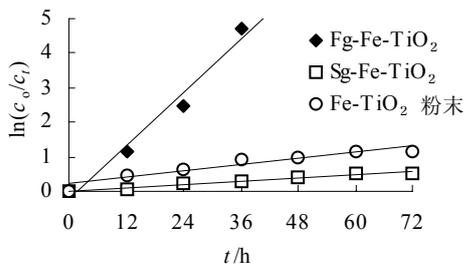


图 4 不同基体薄膜的除藻动力学曲线
Fig. 4 Dynamics curves of algae removal by Fe(III)-TiO₂ adhered to different substrate

表 1 不同基体薄膜的除藻动力学参数
Table 1 Dynamics parameter of algal removal by use of films adhere to different substrate

组别	速率常数/h	相关系数 R ²	动力学方程
Fg-Fe(III)-TiO ₂ 薄膜	0.1288	0.9738	Y=0.1288x-0.2364
Sg-Fe(III)-TiO ₂ 薄膜	0.0082	0.9780	Y=0.0082x-0.0073
Fe(III)-TiO ₂ 粉末	0.0152	0.8928	Y=0.0152x-0.2095

催化剂活性中心的数量和分布都是影响催化反应效率的因素。在 1 000 mL 藻液中分别加入 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、4.5、5.0、8.0、10.0 mg 的 Fg-Fe(III)-TiO₂ 薄膜进行除藻实验,以观察薄膜投加量对除藻率的影响,结果如图 5。从图 5 可以看出,除藻效率随薄膜投加量增加而升高。图 6 是不同投加量与对应的除藻速率常数的关系。从图 6 可知,投加质量浓度超过 5.0 mg·L⁻¹ 后,除藻速率变化缓慢,说明 5.0 mg·L⁻¹ 为薄膜最小的有效质量浓度。由于玻璃纤维形状的限制,投加量过低时不能使玻璃纤维像粉末一样均匀地分布于水体中,使催化剂的活性中心分布不均,造成薄膜质量浓度在 0.0 mg·L⁻¹ 到 4.0 mg·L⁻¹ 之间时速率常数较低,质量浓度在 4.0 mg·L⁻¹ 到 5.0 mg·L⁻¹ 之间时,纤维可以均匀地分布于

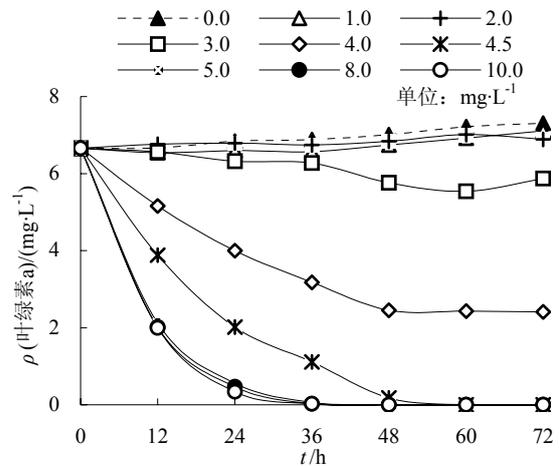


图 5 薄膜投加量对除藻效果的影响
Fig. 5 Effect of dosage of Fe(III)-TiO₂ on algae removal

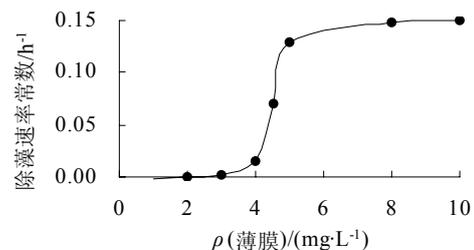


图 6 投加量对除藻速率常数的影响
Fig. 6 Effect of dosage of Fe(III)-TiO₂ on speed constant of algae removal

水体中, 致使速率常数出现“突跃”现象。投加薄膜合适的质量浓度为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时除藻率达到99.9%。

2.5 Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜的物相分析

对制备的Fe(III)-TiO₂粉体与TiO₂粉体进行XRD扫描, 结果见图7。从图7可以看出, 所制得的样品为锐钛矿型TiO₂。锐钛矿型是TiO₂具有光催化活性的主要晶型。未能观测到Fe₂O₃的衍射峰, 说明Fe(III)已进入TiO₂的晶格。用Scherrer方程 $D=k\lambda/\Delta B\cdot\cos\theta$ 计算出TiO₂平均粒径为35 nm。

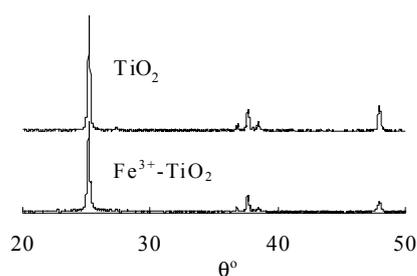


图7 TiO₂与Fe(III)-TiO₂的XRD谱
Fig.7 XRD patterns of TiO₂ and Fe(III)-TiO₂

图8是Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜的电镜扫描图像。从图8中a图可以清楚地看到玻璃纤维上均匀地附着了一层薄膜物质; 放大a图中玻璃纤维表面的划痕得到图b, 由图b可以看出薄膜的厚度为300~400 nm之间; 放大a图中玻璃纤维的表面得到图c, 由图c可以清楚地看到薄膜表面出现了许多小孔, 孔径在30~50 nm之间, 进一步增大了表面积。

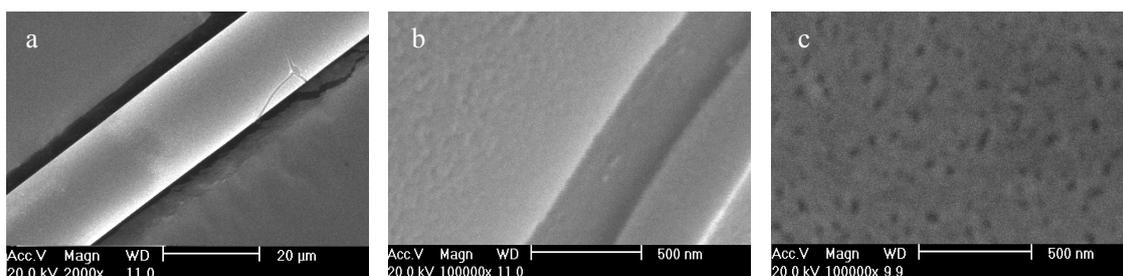


图8 Fg-Fe(III)-TiO₂薄膜的电镜扫描
Fig.8 SEM photographs of Fg-Fe(III)-TiO₂ thin film

4 结论

(1) 纳米Fe(III)-TiO₂薄膜在可见光照条件下可以有效去除球形棕囊藻。

(2) Fe(III)的掺入使TiO₂在可见光照射下的除藻能力大大提高。

(3) 光照是纳米Fe(III)-TiO₂薄膜产生除藻能力的主要影响因素。

(4) 基体的不同影响薄膜的除藻效果, 以玻璃纤维为基体的薄膜除藻效果好于以玻片为基体的薄膜和粉末。

薄膜在基体上的附着力影响薄膜的使用寿命。将实验中用过的薄膜继续浸泡在藻液中, 搅拌10 d后取出, 显微镜下观察到薄膜仍然覆盖在玻璃纤维上, 说明薄膜在基体表面的结合牢固程度良好, 受海水盐度影响小, 可以反复使用。

3 讨论

赤潮爆发造成的危害主要是针对沿海渔业, 所以治理的区域主要为沿海渔业区, 针对实际应用问题, 玻璃纤维基纳米Fe(III)-TiO₂薄膜有如下优点。

实验证明玻璃纤维基纳米Fe(III)-TiO₂薄膜对棕囊藻有极好的去除效果; 玻璃纤维产品形式多样, 可以涂覆纳米Fe(III)-TiO₂薄膜后织在渔网、隔栏等地方, 便于布施和回收; 实验中测得薄膜质量浓度为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时能于36 h内去除几乎全部藻细胞, 实际应用中无需完全去除藻细胞, 所以实际用量应小于 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 玻璃纤维基Fe(III)-TiO₂薄膜制作方法简单, 材料成本低廉, 由于其催化作用机制, 使用中无损耗, 所以可重复多次利用; 除藻过程可在自然光下进行, 无需额外光源, 进一步降低了使用成本; 纳米Fe(III)-TiO₂薄膜在除藻过程中生成的高活性的·OH在溶液中仅能存在不到千分之一秒的时间, 且薄膜在除藻后可以立即从水体中取出, 除藻过程中没有生成其它有毒有害物质, 所以没有二次污染的问题。该方法对浮游生物类, 尤其是微型生物的生长也会产生一定的影响, 但由于新生的·OH的浓度很低, 对较大型的浮游生物影响不大, 课题组正在进行有关研究。

(5) 薄膜的最小有效投加质量浓度为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 该质量浓度下, 薄膜能在36 h内去除试验水样中99.9%的藻细胞。

参考文献:

- [1] LINSEBIGLER A L, LU G Q, YATES J T, et al. Photocatalysis on TiO₂ surface. principles, mechanisms, and selected results[J]. Chemical Review, 1995, 95: 735-738.
- [2] 尹海川, 柳清菊, 林强. 纳米TiO₂掺杂贵金属Pt抑制蓝藻的生长[J]. 功能材料, 2005, 12(36): 1934-1937.

- YIN Haichuan, LIU Qingju, LIN Qiang. Study on the inhibitory effect of Pt dopant on nano-TiO₂ on growth of *cyanobacteri*[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 12(36): 1934-1937.
- [3] 尹海川, 柳清菊, 林强. 纳米TiO₂掺杂贵金属Ag抑制蓝藻的生长[J]. 功能材料, 2005, 11(36): 1718-1721.
- YIN Haichuan, LIU Qingju, LIN Qiang. Study on the inhibitory effect of Ag dopant on nano-TiO₂ on growth of *cyanobacteri*[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 11(36): 1718-1721.
- [4] 尹海川, 柳清菊, 林强. 纳米TiO₂负载贵金属Pd抑制蓝藻的生长[J]. 西北植物学报, 2005, 25(9): 1884-1887.
- YIN Haichuan, LIU Qingju, LIN Qiang. Inhibitory effects of nano-TiO₂ loaded Pd on *cyanobacteria* growth[J]. Acta Botanica Boreali - Occidentalia Sinica, 2005, 25(9): 1884-1887.
- [5] 赵海霞, 李善评, 甄博如. 太阳能-TiO₂光催化氧化杀藻实验研究[J]. 实验技术与管理, 2006, 23(12): 42-50.
- ZHAO Haixia, LI Shanping, ZHEN Boru. Photocatalytic oxidization process for algae-killing with solar energy-TiO₂[J]. Experimental Technology and Management, 2006, 23(12): 42-50.
- [6] 陆长梅, 张超英, 吴国荣, 等. 纳米级TiO₂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): 13-18.
- LU Changmei, ZHANG Chaoying, WU Guorong, et al. Research of nanometer TiO₂ restraining growth of *microcystis aeruginosa*[J]. Urban Environment and Urban Ecology, 2002, 15(4): 13-18.
- [7] LINKOUS C A, CARTER G A J, LOCUSON D B, et al. Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO₂, WO₃, and cocatalyst modifications[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34: 4754-4758.
- [8] HONG J, MA Hua, OTAKI M. Controlling algal growth in photo-dependent decolorant sludge by photocatalysis[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 99(6): 592-597.
- [9] HONG J, OTAKI M. Association of photosynthesis and photocatalytic inhibition of algal growth by TiO₂[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006, 101(2): 185-189.
- [10] PELLER J R, WHITMANC R L, GRIFFITH S, et al. TiO₂ as a photocatalyst for control of the aquatic invasive alga, *cladophora*, under natural and artificial light[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 186(2/3): 212-217.
- [11] 袁颂东, 袁静灵, 张智, 等. Fe³⁺/TiO₂多孔纳米薄膜的制备与光催化活性的研究[J]. 感光科学与光化学, 2003, 21(6): 426-431.
- YUAN Songdong, YUAN Jingling, ZHANG Zhi, et al. Synthesis of Fe³⁺/TiO₂-porous-nanofilm and research of its photocatalytic character[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2003, 21(6): 426-431.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 670.
- State Environmental Protection Administration. The Water and Wastewater Monitoring Method[M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 670.
- [13] WANG Y, CHENG H, HAO Y, et al. Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO₂ nano-crystalline Electrodes[J]. Thin Solid Films, 1999, 349(1): 120-125.

Removing *Phaeocystis globosa scherffel* by fiberglass-Fe(III)-TiO₂ thin film under visible light

Huang Feng, Yin Pinghe*, Zhao Ling

College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: A research on removing *Phaeocystis globosa Scherffel* by Fiberglass-Fe(III)-TiO₂ thin film under visible light was made. First Fiberglass-Fe(III)-TiO₂ thin film was prepared by Sol-gel method. Then the films were employed as photocatalytic surfacing agents to inhibit the growth of algae. Influencing factor such as Fe(III), base material and light was investigated. Results shown that Fiberglass-Fe(III)-TiO₂ thin film performed better at the presence of visible light than without light. Film based on the fiberglass has a better performance than based on the glass. By use of 5.0 mg·L⁻¹ Fg-Fe(III)-TiO₂ for 36 h visible light treating, the algal density reduced to 0.01×10⁴ cell·mL⁻¹ from 6.48×10⁶ cell·mL⁻¹, the mass concentration of chl-a reduced to 0.001 mg·L⁻¹ from 6.66 mg·L⁻¹, more than 99.9% cells were removed. The dynamics of algal removal follows the pseudo-first-order kinetics model. Results indicate that Fiberglass-Fe(III)-TiO₂ thin film is able to remove *Phaeocystis globosa Scherffel* and considered as a potential method to control the red tide.

Key words: red tide; *Phaeocystis globosa*; Fe(III)-TiO₂ fiberglass; visible light