

TiO₂ 纳米管对水源水中 MC-LR 的光催化降解

邓一荣^{1,2,3,4},赵璐⁵,苏雅玲^{3*},钟音¹,彭平安¹,肖荣波² (1.中国科学院广州地球化学研究所,有机地球化学国家重点实验室,广东 广州 510640; 2.广东省环境科学研究院,广东省污染场地环境管理与修复重点实验室,广东 广州 510045; 3.中国科学院南京地理与湖泊研究所,湖泊与环境国家重点实验室,江苏 南京 210008; 4.中国科学院大学,北京 100049; 5.广州市环境保护科学研究院,广东 广州 510620)

摘要: 采用“草酸+氟化铵”水相电解液体系通过阳极氧化法制备出了 TiO₂ 纳米管材料,可有效光催化深度降解水源水中的微囊藻毒素(MC-LR)。结果表明,阳极氧化电压为 20V、组分配比为 1/12mol/L H₂C₂O₄·2H₂O+0.5wt%NH₄F、电解液 pH 值为 4、阳极氧化时间 1~2h 的条件下制得的纳米管形貌最清晰,孔径为 50nm 左右,管长为 250~600nm;催化剂经过 500~600℃ 的温度煅烧后对 MC-LR 的光催化降解效率相对较高;pH 值在 3.5 或 8 左右时,有利于 MC-LR 的光催化降解,且光化学反应符合准一级反应动力学模型;MC-LR 的光催化降解机理主要包括产生的强氧化性·OH 自由基对 Adda 支链共轭双键、Mdha 氨基酸单双键以及 Adda 支链中甲氧基等部位的攻击氧化和肽键的水解。

关键词: TiO₂ 纳米管; 光催化; 微囊藻毒素; 降解机理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)07-2498-07

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20180515.007

Photocatalytic degradation of microcystins-LR in source water using TiO₂ nanotubes. DENG Yi-rong^{1,2,3,4}, ZHAO Lu⁵, SU Ya-ling^{3*}, ZHONG Yin¹, PENG Ping-an¹, XIAO Rong-bo² (1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2.Guangdong Key Laboratory of Contaminated Environmental Management and Remediation, Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China; 3.State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5.Guangzhou Research Institute of Environmental Protection, Guangzhou 510620, China). *China Environmental Science*, 2018,38(7): 2498~2504

Abstract: In this work, TiO₂ nanotubes was fabricated using anodization method with oxalic acid and NH₄F solution. TiO₂ nanotubes were used to photocatalytic degradation of microcystins-LR. The results showed that the morphology was the most highly ordered under the optimum anodic voltage of 20V, electrolyte composition of 1/12mol/L H₂C₂O₄·2H₂O+0.5wt%NH₄F and anodization time of 1~2h. The pore size of nanotubes was around 50nm, and the length was 250~600nm. After annealing at the temperature of 500~600℃, TiO₂ nanotubes showed a high photocatalytic ability for MC-LR under pH 3.5 and 8. The photocatalytic reactions of MC-LR fit well with the pseudo-first order kinetics. We infer the possible degradation pathways of MC-LR involve not only the attack by hydroxyl radicals for the conjugated double bond and methoxy group in the Adda chain, as well as the conjugated system in the Mdha amino acid, but also the hydrolysis of peptide bonds.

Key words: TiO₂ nanotubes; photocatalysis; microcystins; mechanism of degradation

水体富营养化导致蓝藻水华事件频发,由此产生的藻毒素具有肝毒性、肾毒性、遗传毒性和神经系统毒性,对以湖泊等水体为水源地的饮用水供应造成很大的影响,引起了国内外学者的重点关注^[1-7]。微囊藻毒素(MCs)是一类具有生物活性的单环状七肽类肝毒素^[8]。在迄今发现的 80 余种 MCs 的异构体中,MC-LR 存在最为普遍、毒性最强^[9-10]。如太湖水体中分布的藻毒素以 MC-LR 为主,含有少量 MC-RR 和 MC-YR。MC-LR 性质稳定,在水中呈中性,不易沉淀;其毒性极强且难降解,生物处理效果不明显,传统的水处理方法难以有效地去除^[11-17]。而 TiO₂ 光催化技术因其强氧化性特点可以有效降解去除 MC-LR,但目前较多使用的 TiO₂ 粉末状催化剂存在催化剂易凝

聚、易中毒失活和难分离回收等缺点,而体系又存在固定化条件相对苛刻等问题。采用阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列直接在钛板载体上制备,不需再固定在载体上,其纳米管结构不易被破坏,不会发生凝聚现象;且其光催化具有效率高、反应条件温和、安全无二次污染等特点,在深度降解去除水体中难降解有机污染物的应用潜力大^[18-25]。本研究采用“草酸+氟化铵”水相电解液体系通过阳极氧化法制备出了 TiO₂

收稿日期: 2017-12-01

基金项目: 有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLOG-201618);国家自然科学基金项目(41501184,41601616);“十二五”国家科技支撑计划课题(2014BAC15B01)

* 责任作者, 副研究员, ylsu@niglas.ac.cn

纳米管阵列材料,并以水体中的 MC-LR 为对象进行光催化降解,对其降解条件进行了优化,初步分析了 MC-LR 光催化降解动力学特征和降解机理。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

MC-LR 标样(C₄₉H₇₄N₁₀O₁₂,分子量 995.2),瑞士 ALEXIS 公司;三氟乙酸,色谱纯,美国 TEDIA 公司;甲醇、乙腈,色谱纯,德国 Merck 公司;氟化铵、草酸、丙酮、硫酸、氨水,分析纯,南京化学试剂有限公司;钛板,纯度≥99.6%,陕西宝鸡市德立钛业有限公司;镍板,≥99.5%,陕西宝鸡海吉钛镍有限公司;实验用水为超纯水(>18MΩ·cm,自制);干藻粉(太湖蓝藻冻干自制)。

光催化所需的 MC-LR 来自太湖蓝藻提取纯化,降解途径研究所需的 MC-LR 来自标样。

1.2 TiO₂ 纳米管催化剂的制备和表征

分别以 4cm×10cm 面积同等大小的钛板、镍板作为阳极、阴极,室温 25℃,在“NH₄F+草酸”水相电解液体系中采用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管催化剂。初步制备的样品干燥后放入管式电阻炉中煅烧 2h,温度范围 400~700℃,升温速度为 10℃/min。

采用 D/max 2550PC(日本,RIGAKU)全自动多晶 X 射线衍射仪(XRD)测定催化剂的晶型结构;LEO1530VP(德国,LEO)扫描电子显微镜(SEM)观测催化剂的表面形貌;UV-2401(日本,岛津)紫外-可见分光光度计测定催化剂的紫外-可见漫反射光谱(UV-VIS-DRS)。

1.3 TiO₂ 纳米管光催化降解 MC-LR

光催化反应在 XPA-1 型光反应仪(南京胥江)中进行,激发光源采用可调型(0W、15W、100W 和 500W 四组档位)中压氙灯,并配有 365nm 滤光片。反应前先将配制的 50mL 模拟溶液加入反应器中,放入制备好 TiO₂ 纳米管材料,并确保催化剂在溶液液面以下。打开光源,待稳定后,将反应器放入光反应仪中,并同步曝气(0.5min/L),以此作为反应起点。

1.4 MC-LR 的检测分析

HPLC 分析:Agilent TC-C18(2)反相色谱柱,VWD 检测器,检测波长为 238nm,柱温 30℃;流动相 A 为乙腈,流动相 B 为含 0.05%TFA 超纯水,线性梯度洗脱:0min(A:B=30:70)→15min(A: B=40:60),进样量为 20μL。

MC-LR 测定:将 MC-LR 标准母液稀释配制成 0.5,1.0,2.0,4.0,8.0,10.0,20.0mg/L 系列浓度的标样,以进样浓度(x,mg/L)对 238nm 波长处的峰面积(y,AV·s)进行线性回归,建立一元线性回归方程。在 HPLC 上测

定其峰面积,即可推导出 MC-LR 的浓度。为减少操作过程中的系统误差,本实验采用内标法,标准曲线的 R²>0.999;以 3 倍信噪比(s/n)计算检出限,本实验的检测限可达 1μg/L。

HPLC-ESI-MS 分析:采用 1290Infinity LC/6460QQQ MS(三重串联四极杆)(美国,安捷伦),质谱采用 ESI(positive)电离方式,电离电流 1.5μA,电离电压 4.5kV;毛细管电压 10~30V,毛细管温度 300℃,鞘气流速:30 个单位(1 单位=15mL/min),辅助气流速 4 个单位,扫描范围 m/z=100~1000。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管催化剂的表征

如图 1 所示,在“1/12mol/L H₂C₂O₄·2H₂O+0.5wt%NH₄F”水相电解液的初始 pH3~4、阳极氧化电压为 20V、氧化时间为 2h 时,催化剂结构规整、形貌相对较为清晰,其纳米管平均管径约 50nm,管长 600nm 左右。

如图 2 所示,催化剂未煅烧时,衍射峰均为钛基体特征峰,处于无定型状态;400℃下煅烧 2h 后出现比较明显的锐钛矿相特征峰;升至 500℃时,锐钛矿相特征峰衍射强度相对有所下降,并出现微弱的金红石相特征峰,晶型为锐钛矿和金红石混晶型;600℃时,锐钛矿相衍射强度大为下降,金红石相 110 晶面衍射强度增加且出现新的特征峰;由 600℃上升至 700℃,锐钛矿相特征峰消失,剩下明显的单一金红石相特征峰。

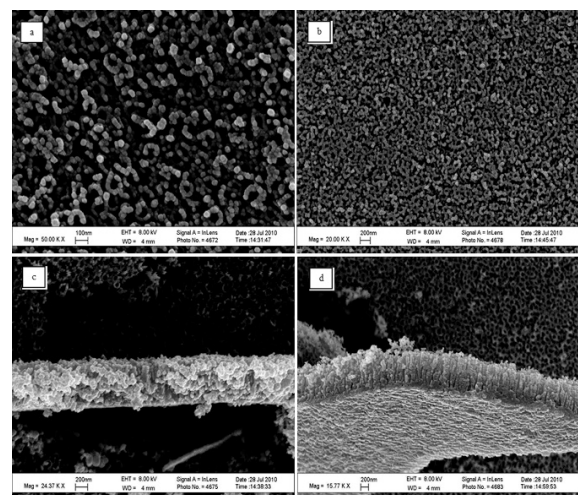


图 1 TiO₂ 纳米管膜层表面侧面形貌 SEM

Fig.1 SEM top-view and cross-sectional images of TiO₂ nanotubes

(a)15min 时表面形貌;(b)120min 时表面形貌;(c)15min 时侧面形貌;(d)120min 时侧面形貌

通过对不同煅烧温度制备的 TiO₂ 纳米管材料进

行 UV-Vis 光谱分析,发现未煅烧的 TiO_2 纳米管表面光吸收能力较弱;经过 400°C 煅烧后,呈现为锐钛相特征的催化剂光吸收能力有所提高;提高到 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 时,处于混晶状态的催化剂出现混晶效应,对可见光的吸收得到了极大的提高;到 700°C 煅烧时,单一金红石相特征的催化剂吸收边界发生了明显的红移,但因其金红石单晶相晶体排列整齐、晶型缺陷较少,过高的煅烧温度引起了纳米管壁塌陷,导致其光吸收能力明显降低.因此,本催化剂的煅烧温度在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 范围为佳.

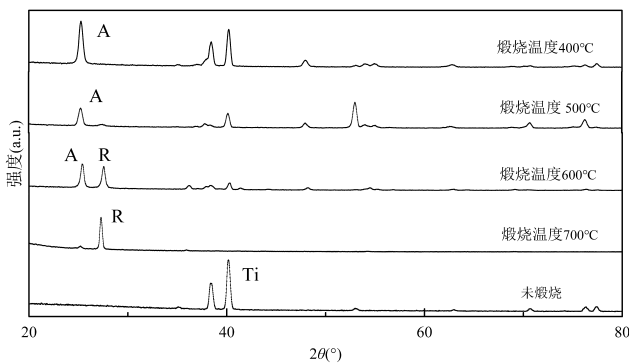


图2 不同煅烧温度下 TiO_2 纳米管的 XRD 图谱(A-锐钛矿相,R-金红石相)

Fig.2 XRD spectra of TiO_2 nanotubes annealed temperature (A-Anatase, R-Rutile)

2.2 不同光照条件对 MC-LR 降解的影响

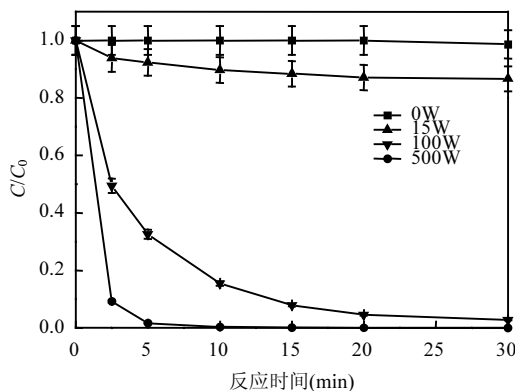


图3 光照强度对 TiO_2 纳米管光催化降解 MC-LR 的影响

Fig.3 Effect of different illuminations on photocatalytic degradation of MC-LR with TiO_2 nanotubes

对比不同光照条件下(0,15,100,500W, 365nm 处对应光强分别为 $0,0.02,0.12,0.44\text{mW}/\text{cm}^2$)光催化降解 MC-LR.如图3所示,光强越大,MC-LR 的降解速率越大.光催化降解 30min 后,不同光照条件的 MC-LR 降解率分别为 1.4%、13.3%、97.2%和 100%.而张可佳等^[26]采用臭氧氧化 MC-LR 其 90min 时的降解率

仍不足 80%.因 TiO_2 价带与导带禁带宽度为 3.2eV ,入射光 $\lambda \leq 387.5\text{nm}$ 时才能使其激发产生具有活性的 e^- 和 h^+ .在暗条件下, TiO_2 纳米管催化剂无法产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,MC-LR 的光催化降解率接近 0.光源强度增强时,激发生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基不断增多,MC-LR 降解率不断提高.光照强度是影响 TiO_2 纳米管光催化降解 MCs 效果的重要因素.

2.3 曝气对 MC-LR 降解的影响

由图4可知,在有无催化剂的情况下,曝气(0.5min/L)皆可提高 MC-LR 的降解效率.无催化剂时,曝气可以提高 1%~5%的降解率; TiO_2 纳米管光催化时,曝气可以将降解率提高 32%~38%.无催化剂存在下,MC-LR 的去除主要来源于紫外光辐射降解,而曝气可溶入大量氧气,在紫外光辐射下生成具有强氧化性的 O_3 ,从而加速降解.曝气加入的氧气,除生成 O_3 外,其本身是一种良好的电子接受体,可以抑制催化剂表面电子与空穴对的复合,从而产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基;另一方面,曝气也有搅拌和“吹脱”的作用,促进了 MC-LR 的降解去除.

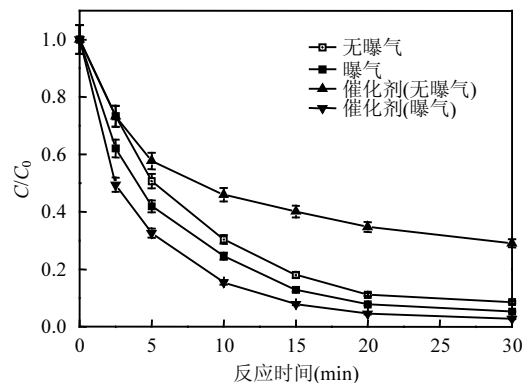


图4 曝气对 TiO_2 纳米管光催化降解 MC-LR 的影响

Fig.4 Effect of aeration on photocatalytic degradation of MC-LR by TiO_2 nanotubes

2.4 溶液 pH 值对 MC-LR 的影响

不同反应溶液 pH 值条件下的 MC-LR 降解过程如图5所示.在酸性条件下,pH=3.5 时 MC-LR 的降解率比 pH=5.0 时更高,10min 达 92.0%;但随着 pH 值的进一步升高,pH=8.0 时 10min 降解率可达 88.2%,高于 pH=5 的 84.6%,也高于采用 P25- TiO_2 作为光催化材料 83%的降解率^[27];继续升高 pH 值,pH=10.0 时降解率相对最低,只有 76.3%,但远高于相似条件下 P25- TiO_2 光催化降解 MC-LR 时的降解率(11%).一般认为,溶液值 pH 对污染物降解的影响主要通过改变催化剂表面的荷电状态起作用^[25]. TiO_2 是一种两性化合物, TiO_2 纳米管表面可表现出两性特性并在溶液中

水合形成属于二元酸的钛醇键。TiO₂ 的零电势点(PZC) 约为 6.4,当溶液 pH<PZC 时,TiO₂ 纳米管表面主要为 TiOH₂⁺,带正电荷,易吸附带负电的分子;当溶液 pH>PZC 时,TiO₂ 纳米管表面主要为 TiO⁻,带负电荷,易吸附带正电的分子^[27]。溶液 pH 值为 3.5 左右时,MC-LR 呈现 MC-LRH⁻ 形态,带负电,与催化剂表面大量 TiOH₂⁺ 电荷异性相吸,促进了吸附和光催化降解; pH=8.0 时催化剂表面产生的自由基数量较多,降解率有所提高;当溶液 pH 值为 10.0 时,呈强碱性,MC-LR 主要形态为 MC-LR²⁻,与催化剂表面的 TiO⁻ 电荷性相同,不利于吸附和光催化反应的进行。实际湖泊等水体的 pH 值一般在 8 左右,该条件下催化降解效率相对较高,有利于本技术的实际应用。

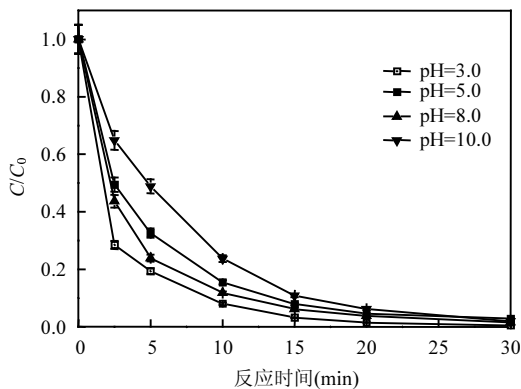


图 5 pH 值对 TiO₂ 纳米管光催化降解 MC-LR 的影响
Fig.5 Effect of pH value on photocatalytic degradation of MC-LR by TiO₂ nanotubes

2.5 TiO₂ 纳米管光催化降解 MC-LR 的动力学分析

水体中藻毒素含量可从 ng/L~mg/L 浓度级别相差很大^[28]。图 6 为不同初始浓度 MC-LR 光催化降解过程中残余浓度的变化。随着 MC-LR 浓度的升高,降解量增加,其降解曲线的斜率越大。一定浓度范围内,随着 MC-LR 浓度的提高,TiO₂ 纳米管表面的吸附过程逐渐取代空穴-电子对形成过程,成为 MC-LR 降解的主要控制过程,其降解动力学模式可采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程(L-H 方程)^[29]。实际上,光催化体系反应较复杂,一般把反应考虑为 2 个基本反应步骤,即吸附与化学反应。因 $K C_0 \ll 1$,可以忽略不计,为方便计算,可对 L-H 方程进行简化,公式(1)为弱吸附条件下简化得到的准一级反应动力学方程:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (1)$$

式中:k-准一级反应表观速率常数。

$\ln(C/C_0)$ 同 t 呈线性关系,表 1 为 MC-LR 不同初始浓度的准一级反应动力学拟合方程以及表观动力

学常数,其相关系数 R 均高于 0.99,说明本研究的 TiO₂ 纳米管光催化降解 MC-LR 反应符合准一级动力学模型。

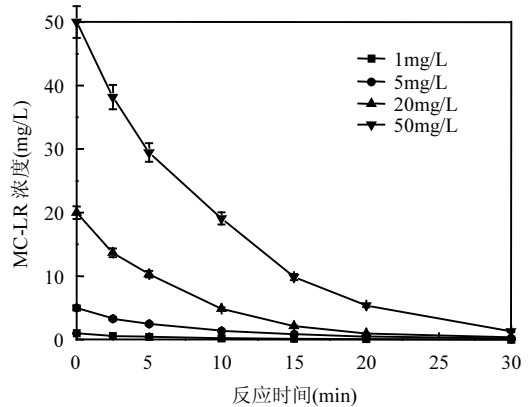


图 6 MC-LR 初始浓度对其降解的影响

Fig.6 Effect of initial concentration of target pollutant on the degradation of MR-LR

表 1 TiO₂ 纳米管光催化降解 MC-LR 反应的动力学特征

Table 1 The Kinetics fitting character of photocatalytic degradation for MC-LR by TiO₂ nanotubes

MC-LR 初始浓度(mg/L)	准一级反应动力学方程	表观速率常数 $k(\text{min}^{-1})$	相关系数 R
1	$\ln(C/C_0) = -0.3466 - 0.1389t$	0.1389	0.9938
5	$\ln(C/C_0) = -0.1151 - 0.1151t$	0.1151	0.9985
20	$\ln(C/C_0) = -0.0390 - 0.1396t$	0.1396	0.9969
50	$\ln(C/C_0) = 0.0954 - 0.1206t$	0.1206	0.9964

2.6 自然太阳光条件下 MC-LR 的降解

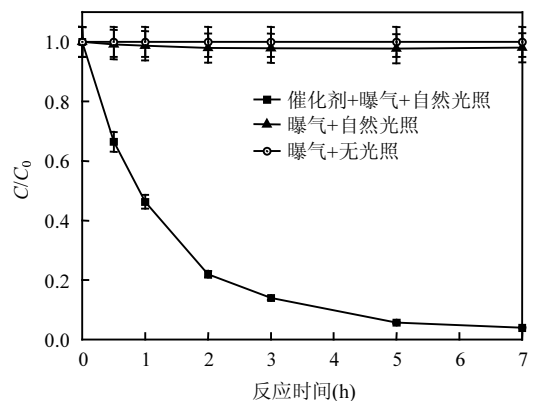


图 7 自然光照及 TiO₂ 纳米管对 MC-LR 降解的影响
Fig.7 Effect of solar radiation and TiO₂ nanotubes on degradation of MC-LR

将 5mg/L MC-LR 放入石英管中,管口密闭以免被雨稀释,并用管道与外界空气相通,放置楼顶室外太阳光(在 365nm 处对应光强约为 52mW/m²)照射,定

期摇晃并泵入适量空气,对比有无TiO₂纳米管催化剂情况下MC-LR的降解.如图7所示,1~7h内,无催化剂一组C/C₀呈平行直线趋势,7h降解率只有0.4%;而TiO₂纳米管催化剂一组,1h时MC-LR降解了53.7%,7h时达到了96%.可见,在自然太阳光条件下,本研究制备的TiO₂纳米管对MC-LR的降解性能优

异,有较强的潜在应用价值.同时,对未放置催化剂的一组持续了1个月的跟踪监测.7d时,MC-LR才有明显降解;直到20d时,降解率仅47.7%,其半衰期在20d以上.Harada等^[30]研究发现在pH值为1和9的环境下,保持其它自然条件,MC-LR半衰期为5周和14周.

2.7 HPLC-ESI-MS对中间产物的结构分析

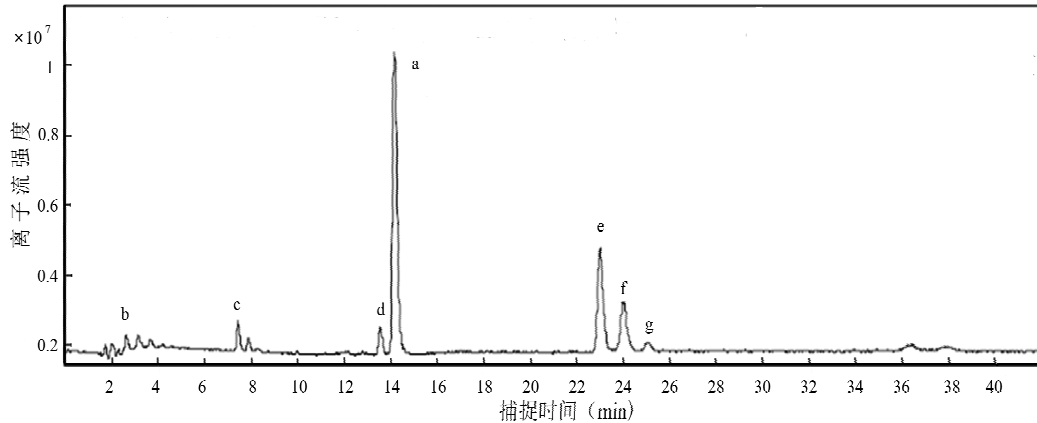


图8 光催化降解MC-LR过程产物总离子流谱

Fig.8 ESI scanning spectrum of MC-LR byproducts during TiO₂ photocatalytic process

表2 色谱峰中主要准分子离子的m/z及分子量

Table 2 Values of m/z and molecular weight of major molecular ions from peaks in the chromatogram

色谱峰	a(标样)	b	c	d	e	f	g
出峰时间(min)	14.17	2.63	7.41	13.55	22.96	24.00	24.99
电荷数z	2	1	1	1	1	1	1
荷质比m/z	498.4	249.2	218.2	246.2	274.3	318.3	362.3
分子量M	995.6	248.2	217.2	245.2	273.3	317.3	361.3

利用HPLC-ESI-MS分析MC-LR降解过程中的中间产物,从而进一步探索光催化降解机理.选取0~60min不同反应时间段的降解液混合后进行分析,总离子流图如图8,可以找到7个主要相应峰(a峰对应标样),通过质谱结果和离子“表观”质荷比公式分析得到6种主要产物的分子量,如表2所示.

2.8 TiO₂纳米管光催化降解MC-LR的机理初探

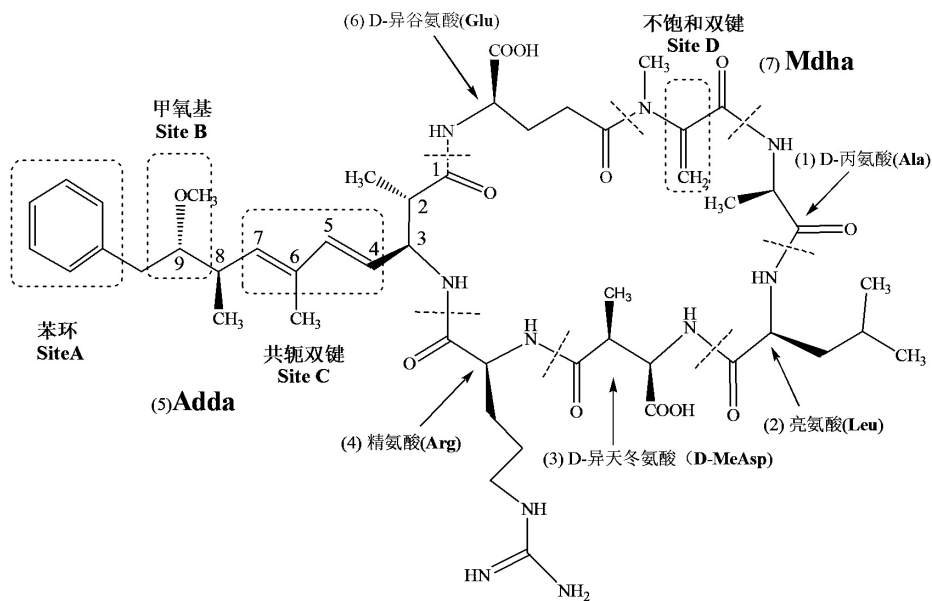


图9 MC-LR被TiO₂纳米管催化剂攻击的可能部位

Fig.9 The liable attacked sites of hydroxyl radicals for MC-LR molecular by TiO₂ during photocatalytic reactions

TiO₂ 受到具有一定能量的紫外光照射时,电子就可以从价带激发到导带,同时在价带产生相应的空穴,即生成电子-空穴对;在 TiO₂ 纳米管表面产生的光生电子能够还原被吸收的 O₂ 等电子受体,而光生空穴可以获得表面物质的电子供体,生成强氧化性·OH 自由基。·OH 自由基首先攻击 MCs 的 Adda 支链的共轭双键、肽环结构中 Mdha 官能团的单双键及其它不同氨基酸的侧链等,然后进一步裂环深度降解成许多小分子物质,并最终分解成无机的 CO₂ 和 H₂O^[31]。如图 9 所示,MC-LR 比较容易被 TiO₂ 光生羟基自由基的部位有 Adda 支链中的苯环(A 点)、甲氧基(B 点)、共轭双键(C 点)以及 Mdha 官能团中的单双不饱和键(D 点)^[32-33]。酸性条件下,当 TiO₂ 纳米管表面与 MC-LR 作用时,可能有两种相互作用机理^[19,34]。当 MC-LR 分子接近 TiO₂ 纳米管表面时,整个分子全部进入 TiO₂ 纳米管表面孔,·OH 自由基可能更容易攻击 Adda 支链中的苯环、甲氧基、共轭双键等功能基团;当 MC-LR 分子中的肽环结构进入 TiO₂ 纳米管孔而 Adda 支链漂浮并远离催化剂表面时,则暴露在催化剂表面的 Mdha 不饱和双键更容易被·OH 自由基攻击。由此,可以分析推理出 MC-LR 的光降解中间产物和降解途径。

3 结论

3.1 在“1/12mol/L H₂C₂O₄·2H₂O+0.5wt%NH₄F”水相电解液,初始 pH3~4、阳极氧化电压为 20V、氧化时间为 2h 时,采用阳极氧化法制备出的 TiO₂ 纳米管的结构规整、形貌清晰。

3.2 煅烧温度在 500~600℃ 范围时,催化剂出现混晶效应,光吸收能力最佳,催化活性较高。

3.3 在 MC-LR 溶液初始 pH 为 8 时, TiO₂ 纳米管光催化降解率达 88.23%。

3.4 对 MC-LR 的光催化降解机理可能涉及强氧化性·OH 自由基的产生及对 Adda 支链共轭双键、Mdha 氨基酸单双键以及 Adda 支链中的甲氧基等部位的攻击氧化和肽键的水解。

参考文献:

- [1] Francis G. Poisonous australian lake [J]. Nature, 1878,18(444): 11-12.
- [2] Ma J G, Feng Y Y, Jiang S Y, et al. Altered cellular metabolism of HepG2 cells caused by microcystin-LR [J]. Environmental Pollution, 2017,225:610-619.
- [3] Zhang H, Wang L H, Song S, et al. Toxic effects of microcystin-LR on the development of prostate in mice [J]. Toxicology, 2017, 380:50-61.
- [4] Wang L, Hou J, Guo H H, et al. Dualistic immunomodulation of sub-chronic microcystin-LR exposure on the innate-immune defense system in male zebrafish [J]. Chemosphere, 2017,183: 315-322.
- [5] Soheila R, Esmaili S, Abbas B, et al. Tissue distribution and bioaccumulation of microcystin LR in the phytoplanktivorous and carnivorous fish in Anzali wetland, with potential health risks to humans [J]. Science of The Total Environment, 2017,575:1130-1138.
- [6] Xu H Z, Pei H Y, Jin Y, et al. Characteristics of water obtained by dewatering cyanobacteria-containing sludge formed during drinking water treatment, including C-, N-disinfection byproduct formation [J]. Water Research, 2017,111:382-392.
- [7] T S W, Zheng D J, Jiang W W, et al. Combined Exposure to 3-Chloro-4-dichloromethyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone and Microcystin-LR Increases Genotoxicity in Chinese Hamster Ovary Cells through Oxidative Stress [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(3): 1678-1687.
- [8] Botes D P. Configuration assignments of the amino acid residues and the presence of N-methyl dehydroalanine toxins from the blue-green alga Microcystis aeruginosa [J]. Journal of the Chemical Society Perkin Transactions, 1982,1:2747-2748.
- [9] Zhang X, Hu H Y, Men Y J, et al. The effect of Poterioochromonas abundance on production of intra- and extracellular microcystin-LR concentration [J]. Hydrobiologia, 2010,652(1):237-246.
- [10] 杨晓红,蒲朝文,张仁平,等.水体微囊藻毒素污染对人群的非致癌健康风险 [J]. 中国环境科学, 2013,33(1):181-185.
- [11] 周 薇,方艳芬,张 钰,等.黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR 的机制 [J]. 环境科学, 2017,38(9):3762-3768.
- [12] Kim M S, Lee H H, Lee K M, et al. Oxidation of microcystin-LR by ferrous-tetrapolyphosphate in the presence of oxygen and hydrogen peroxide [J]. Water Research, 2017,114:277-285.
- [13] Park J A, Park Y B, Choi C, et al. Oxidation of microcystin-LR by the Fenton process: Kinetics, degradation intermediates, water quality and toxicity assessment [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,309:339-348.
- [14] Wang X X, Zhang J T, Sun W Z, et al. Anti-algal activity of palladium oxide-modified nitrogen-doped titanium oxide photocatalyst on Anabaena sp. PCC 7120 and its photocatalytic degradation on microcystin LR under visible light illumination [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,264:437-444.
- [15] Zhang X, Li J, Yang J Y, et al. Chlorine/UV Process for decomposition and detoxification of microcystin-LR [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(14):7671-7678.
- [16] Jiang W J, Chen L, Batchu, S R, et al. Oxidation of microcystin-LR by ferrate(VI): Kinetics, degradation pathways, and toxicity assessments [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20):12164-12172.
- [17] 袁 媛,吴 涓,李玉成,等.活性炭纤维固定化菌对微囊藻毒素 MC-LR 的去除研究 [J]. 中国环境科学, 2014,34(2):403-409.
- [18] Fraga L E, Anderson M A, Beatriz M L, et al. Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface waters [J]. Electrochimica Acta, 2009,54(7):2069-2076.
- [19] Antoniou M G, Shoemaker J A, Cruz A A, et al. Unveiling new degradation intermediates/pathways from the photocatalytic degradation of microcystin-LR [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(23):8877-8883.

- [20] Hu X H, Tang X J, Wen C, et al. Mechanisms underlying degradation pathways of microcystin-LR with doped TiO₂ photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,330:355-371.
- [21] 王 杰,刘 成,朱浩强,等.太阳光催化氧化工艺对藻源含氮有机物的降解研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(3):792-796.
- [22] Wang X, Utsumi M, Yang Y N, et al. Degradation of microcystin-LR by highly efficient AgBr/Ag₃PO₄/TiO₂ heterojunction photocatalyst under simulated solar light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2015,325:1-12.
- [23] Mohammad R E, Choi H, et al. Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO₂ photocatalytic degradation of emerging contaminants in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,300:414-422.
- [24] Livia X, Pinho A, Joana M, et al. Oxidation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by heterogeneous photocatalysis using a tubular photoreactor packed with different TiO₂ coated supports [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,266:100-111.
- [25] 苏雅玲.非金属掺杂 TiO₂ 纳米管的制备及其光电催化性能研究 [J]. 2008.
- [26] 张可佳,殷娣娣,高乃云,等.水中两种微囊藻毒素的臭氧氧化及其影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2008,(10):877-882.
- [27] Lawton L A, Robertson P K J, et al. Processes influencing surface interaction and photocatalytic destruction of microcystins on titanium dioxide photocatalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 213(1):109-113.
- [28] Fristachi A, Sinclair J L, Hall S, et al. Occurrence of cyanobacterial harmful algal blooms workgroup report [R]. *Cyanobacterial Harmful Algal Blooms: State of the Science and Research Needs*, 2008:45-103.
- [29] McMurray T A, Byrne J A, Dunlop P S M, et al. Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films [J]. *Applied Catalysis A General*, 2004, 262(1):105-110.
- [30] Harada K, Tsuji K, Watanabe M F, et al. Stability of microcystins from cyanobacteria-III:Effect of pH and temperature [J]. *Phycologia*, 1996, 35(6):83-88.
- [31] Westrick J A, Szlag D C, Southwell B J, et al. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(5):1705-1714.
- [32] Antoniou M G, Shoemaker J A, Cruz A A, et al. LC/MSMS structure elucidation of reaction intermediates formed during the TiO₂ photocatalysis of microcystin-LR [J]. *Toxicon*, 2008,51(6): 1103-1118.
- [33] Antoniou M G, Nambiar U, Dionysiou D D. Investigation of the photocatalytic degradation pathway of the urine metabolite, creatinine: the effect of pH [J]. *Water research*, 2009,43(16): 3956-3963.
- [34] Antoniou M G, Nicolaou P A, Shoemaker J A, et al. Impact of the morphological properties of thin TiO₂ photocatalytic films on the detoxification of water contaminated with the cyanotoxin, microcystin-LR [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91(1/2):165-173.

作者简介: 邓一荣(1985-),男,广西桂林人,高级工程师,中国科学院广州地球化学研究所博士研究生,主要从事环境功能材料、生态与土壤修复研究.发表论文 30 余篇.