

文章编号: 1001-7453(1999)02-0068-04

新型光催化反应器降解土腥素的初步研究

李丽洁¹, 华兆哲¹, 陈 坚¹, 伦世仪¹, 白石文秀²

(1. 无锡轻工大学生物工程学院, 无锡 214036; 2. 日本九州工业大学情报工学部生化工程系)

摘要: 藻类代谢物土腥素是当前太湖周边地区饮用水异味问题的主要诱因之一, 目前常规的水处理方法去异味效果较差. 经对土腥素降解的国内外研究现状进行概括, 对应用光催化氧化法降解该化合物的可行性进行了探讨, 开发出一种新型的 TiO_2 固定膜光催化反应器. 初步实验表明, 该方法具有较好的祛味效果.

关键词: 藻类代谢物; 土腥素; 光催化反应器

中图分类号: X505 **文献标识码:** A

目前, 由于水源富营养化而造成的饮用水中的异味问题已逐渐引起人们的关注. 有资料表明^[1], 饮用水中的异味主要来自于富营养化藻类等生成的挥发性有机化合物, 土腥素即为其中一个典型代表. 本文首先分析了国内外进行土腥素降解的研究状况, 探讨了采用光催化氧化法从水体中去除土腥素的可行性, 并通过初步实验提出了用固定化连续流光催化反应器进行土腥素降解的研究方法.

1 土腥素结构、性质及测定方法

1.1 结构

土腥素 (2, 10-二甲基-9-十一氢萘酚) 是蓝绿藻等的二级代谢产物^[1]. 其结构式如图 1 所示^[2].

1.2 性质

土腥素在水中有一种特征性的泥土味, 嗅阈值 $0.004 \sim 0.2 \mu\text{g/L}$ ^[3], 低质量分数 (0.0×10^{-12}) 下就能放出异味, 因而对饮用水的感官品质具有明显的影响. Christopher P. D. 等对之进行了 Ames 实验^[4], 结果表明剂量达到 $18. \times 10^6$ 的土腥素抑制沙门氏

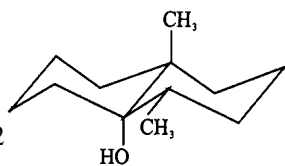


图 1 土腥素结构

菌 (*Salmonella Typhimurium*) 菌株的生长, 说明含有类似浓度土腥素的水体和食品不适于饮用或食用. 常规的自来水处理方法 (如加氯等) 对之去除效果不明显, 且如果加氯过多还会由于残氯多而形成有机氯化物, 更存在潜在危险.

1.3 测定方法

土腥素的精确测定方法为: 用氯代烷烃的混合物作内标, 用闭环汽提 (CLSA) 从水样中

收稿日期: 1998-09-02; 修订日期: 1999-02-28

作者简介: 李丽洁 (1972 年 10 月生), 女, 陕西宝鸡人, 硕士研究生.

提取土腥素后,通过气相色谱和质谱联用 (GC-MS),在选择性离子监控方式 (SIM)下进行测定^[1].

由于土腥素的特征气味极其显著,在初步试验中暂以其气味为指标进行比较.以后的研究中将采用 GC-MS.

2 土腥素去除的国内外研究现状

土腥素为叔醇类化合物,能够抗化学氧化,不受氯化反应的影响^[5].由于土腥素在水中存在的浓度极低,一般的化学方法很难将之去除,目前报导的主要是一些物理方法.

M. Pirbazari 等用固定化粒状活性炭 (GAC)作吸附剂去除水中的土腥素,能使其残余浓度低于阈值.但水环境中腐殖质的存在会影响活性炭的吸附效率^[6].

针对活性炭的不足之处, J. Ellis 等提出了沸石吸附法,采用疏水性脱铝沸石 -Y 去除土腥素^[5].沸石的孔径大小高度一致,对于被吸附物具有大小、形状的专一性.吸附完成后,沸石可通过过滤或加入絮凝剂沉淀分离,被吸附物的分离可通过加入 50% 的氢氟酸和己烷溶解沸石来完成.沸石吸附法具有高选择性、沸石易再生 (燃烧再生),不受环境中腐殖质、氧化物及水硬度的影响等优点.

以上均为不破坏土腥素结构的去除方法,且原材料成本较高,实际应用有一定难度.

光催化法是一种利用光能降解难分解有机物的新型现代水处理技术.光催化反应是在光催化剂的作用下进行的反应,光催化剂多为硫族半导体材料,如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 、 SnO_2 等^[7],其中二氧化钛由于其性质稳定、难溶、无毒、成本低而被广泛选用^[7].二氧化钛的带隙能为 3.2 eV,用紫外光 ($\lambda < 380 \text{ nm}$) 辐射水溶液会产生电子-空穴对 (e^- 和 h^+), e^- 、 h^+ 分离则可将所吸收光能转化为化学能,其具有的氧化能力足以将大多数有机物降解为 CO_2 和无机酸^[8].目前国内外研究的光催化反应器多为小型悬浮式反应器,其缺陷不仅在于催化剂分离回收装置复杂,还存在催化剂粉末随时间在水中的分散性越来越差的问题,由于固定膜反应器在避免了上述问题的同时,也简化了搅拌传质过程,因此应用前景大为提高^[9].

3 光催化法降解土腥素的初步研究与可行性探讨

为更好地解决富营养化湖泊水体中的土腥素问题,本实验室研究人员与日本九州工业大学生化工系的白石文秀教授合作,开展应用新型的固定化膜光催化反应器去除太湖富营养化水体中土腥素的研究.直接用土腥素纯品研究有一定困难,因此研究中首先采用一些有机化合物作为土腥素的替代物来验证该新型光催化反应器的降解性能.

在实验中采用 2,4-二硝基苯酚 (2,4-DNP) 为替代物.基本思路是:土腥素为萜烯类衍生物,结构中多为 C-C 键和 C-H 键,此二键的结合能力弱于苯环.而 2,4-二硝基苯酚为芳香族化合物,从理论上可以认为 2,4-DNP 的分解要比土腥素困难,如果该反应器对 2,4-DNP 具有较好的降解效果,则对土腥素的降解也将较有把握.

研究中分别以杀菌灯、黑光灯和白色荧光灯 (放射出光的主要波长分别为 250~ 260 nm、300~ 400 nm、490~ 580 nm) 为光源,以石英玻璃、石灰玻璃 (能透过的光波长分别为 200~ 350 nm、330~ 2500 nm) 为载体,进行了 2,4-二硝基苯酚的降解.利用 TiO_2 在 H_2O_2 中的溶解性,在玻璃表面形成 TiO_2 透明薄膜,制作了新型光催化型反应器 (见图 2),并测试了反应器性能.

3.1 DN P的降解

实验结果证明,新型光催化反应器可以有效降解 DN P.选用杀菌灯和黑光灯时,300~ 350 min即可将 质量浓度 10 mg /L的 DN P大部分降解.

3.2 反应器的稳定性

催化剂 TiO₂在重复使用中活性基本没有变化,5次重复测定所得 DN P降解曲线几乎重合,说明该反应器活性非常稳定.

3.3 光源的选择对降解的影响

选用同一载体,试验杀菌灯、黑光灯和白色荧光灯的 DN P降解效果,结果表明不同波长的光源对有机物的降解能力不同.发出紫外光的杀菌灯和黑光灯对 DN P的降解速度快,且几乎能完全降解;白色荧光灯能部分降解 DN P,但降解效果不如杀菌灯和黑光灯,300 min内只将质量浓度 10 mg /L的 DN P降解了 20% .

3.4 光源和载体的组合对降解的影响

反应器效率和光源、玻璃的选择有关.选用石灰玻璃管时(透光波长 330~ 2 500 nm),因杀菌灯放射出的紫外线波长(250~ 260 nm)不易透过,有机物几乎不发生降解,黑光灯放射出的紫外线波长(300~ 400 nm)在石灰玻璃的透过范围内,使光能得以有效利用而促进了光解;选用透光范围宽的石英玻璃时(透光波长 200~ 300 nm),杀菌灯、黑光灯、白色荧光灯对有机物的降解率均有不同程度的改变(300 min后杀菌灯对有机物的降解率由 10% 升至 90% ,黑光灯的由 90% 降至 70% ,白色荧光灯的由 80% 降至 10%).组合实验的结果表明,采用黑光灯和石灰玻璃组合、杀菌灯和石英玻璃组合均可获得满意的降解效果.

实验证明,该新型反应器对 2,4-二硝基苯酚的降解效果比较彻底^[10].

3.5 土腥素的降解

夏季采集太湖蓝藻爆发水域具有强烈土腥素特征气味的水样,对该水样用上述反应器进行光催化降解的初步实验,同未进行光催化的对照组相比,发现降解组的土腥素特征气味大大降低,表明光催化对土腥素的降解确实有效.见表 1.

从理论上分析,光催化 TiO₂后产生的 e⁻经一系列传递得到强氧化自由基 OH[·],在 OH[·]和 O₂的作用下土腥素可能会氧化开环成链状化合物,再进一步被 OH[·]氧化成醇、醛、酸.基于土腥素中 C—C键和 C—H键的相应断裂波长为 342 nm和 288 nm,研究认为杀菌灯(250~ 260 nm)、黑光灯(300~ 400 nm)具有较好的土腥素降解作用.

4 结 语

经过初步的试验和研究认为,光催化法降解土腥素是一项值得深入开展的研究.利用半导体催化剂进行光催化氧化降解藻类代谢物——土腥素,这在国内外还很少见到报导,其研究可望填补光催化领域的一项空白,且具有较大的实际意义.

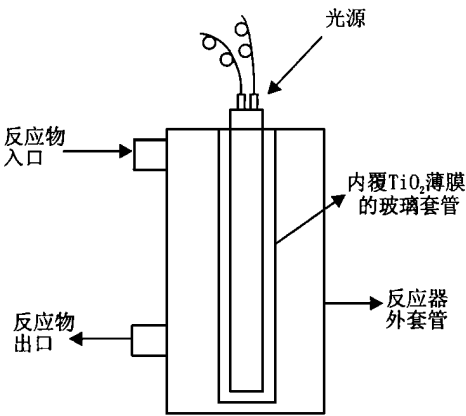


图 2 光催化反应器示意图

表 1 新型光催化反应器对含土腥素太湖水样的降解效果

组 别	降解组		对照组	
	降解前	降解后	降解前	降解后
土腥素的特征气味(+) ^a	+++	+/-	+++	+++

注* 凭嗅觉

参考文献:

[1] KORTH W. New standards for the determination of geosmin and methylisobornel in water by Gas Chromatography/Mass Spectrometry [J]. **Water Res.** 1991, 25 319~ 324

[2] HEN SATLING T. P. A bromine- based color reaction for the detection of geosmin [J]. **J Agric Food Chem.** 1990, 38 1236~ 1237

[3] JEN SEN S. E. Actinomycetes as a factor in odour problems affecting drinking water from the North Saskatchewan River [J]. **Water Res.** 1994, 28 1393~ 1401

[4] DION IGI C. P. Evaluation of geosmin and 2- methylisoborneol on the Histidine dependence of TA98 and TA100 Salmonella Typhimurium tester strains [J]. **Water Res.** 1993, 27 1615~ 1618

[5] ELLIS J. Removal of geosmin and methylisoborneol from drinking water by absorption on ultrastable zeolite-Y [J]. **Water Res.** 1993, 27 535~ 539

[6] PIRBAZARI M. GAC absorber design protocol for the removal of off-flavors [J]. **Water Res.** 1993, 27 1153~ 1166

[7] 吴海宝. 半导体- 水体系光催化氧化有机物机理及应用 [J]. 环境污染与防治, 1996, 18 40~ 43

[8] HOFSTADLER K. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused- silica glass fibers photomineralization of 4-chlorophenol [J]. **Environ Sci Technol.** 1994, 28 670~ 674

[9] 李田, 严熙世. 实用型固定膜光催化氧化装置去除水中苯酚 [J]. 同济大学学报, 1995, 23 393~ 397

[10] 白石文秀, 富金原悟. Performances of the photocatalytic reactors composed of glass supports coated with a transparent TiO₂ thin film and their application to CELSS [J]. **CELSS Journal**, 1996, 9 19~ 25

Study on Degradation of Geosmin from Algae Metablite
with a New Photocatalytic Reactor

LI Li-jie¹, HU A Zhao-zhe¹, CHEN Jian¹, LUN Shi-yi¹, Fumihide Shiraiishi²
(1. School of Bioengineering, Wuxi University of Light Industry, Jiangsu Wuxi 214036; 2. Department of Biochemical Engineering and Science, Kyus Institute of Technology)

Abstract The different removal methods about geosmin, one kind of algae metabolites, were reviewed in this paper. In author's opinion, the photocatalytic degradation is the most suitable method. The feasibility of this method was discussed theoretically and a new type of photocatalytic reactors was developed. Some tentative results show that this reactor could degrade geosmin.

Key words algae metablite; geosmin; photocatalytic reactor