

# 湖泊源水中微囊藻毒素的光催化降解研究进展

朱莹佳<sup>1,2</sup>, 肖羽堂<sup>1,2</sup>, 张爱勇<sup>2</sup>, 尹玉玲<sup>2</sup>, 王 珺<sup>2</sup>

- (1. 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;  
2. 南开大学环境科学与工程学院天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

**摘要:** 在全面阐述光催化降解微囊藻机理、辐射光源的种类、催化剂种类和形态以及外加氧化剂等因素对光催化降解过程的影响的基础上, 提出以后主要研究方向应为利用光催化复合氧化技术、自然光光催化氧化技术对微囊藻毒素的降解。

**关键词:** 微囊藻毒素; 光降解; 光催化剂; 辐射; 耦合工艺

**中图分类号:** Q914.82

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2008)02-0024-05

## Research progress in photocatalytic degradation of microcystins in lakes

ZHU Ying-jia<sup>1,2</sup>, XIAO Yu-tang<sup>1,2</sup>, ZHANG Ai-yong<sup>2</sup>, YIN Yu-ling<sup>2</sup>, WANG Jun<sup>2</sup>

- (1. Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;  
2. Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, School of Environmental Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** A brief but comprehensive description of the relevant photocatalytic degradation mechanisms is made, and the influences of irradiator type, photocatalyst and the specific extra oxidantants on the photodegradation are investigated. Moreover, the development direction in the degradation of microcystins is to promote coupled photocatalytic and sunlight-involved photocatalytic oxidation of microcystins.

**Key words:** microcystins; photodecomposition; photocatalyst; irradiator; coupled treatment

近年来,我国的大型湖泊由于水体日趋严重的富营养化,水华发生的频率越来越高,我国的云南滇池、江苏太湖、安徽巢湖等每年都有不同程度的蓝藻水华发生。微囊藻毒素(microcystins, MCs)的污染广泛存在于各种水源水、休闲娱乐场所用水、工业用水、饮用水中,导致的环境和社会经济问题日益引起了人们关注<sup>[1-3]</sup>。微囊藻毒素与人类的健康密切相关,由于短期或长期接触微囊藻毒素而引起的急、慢性中毒事件时常发生<sup>[4]</sup>。另外,微囊藻毒素对水体中鱼类和浮游动物也有一定的毒性,大多数淡水的水体发生蓝藻水华的优势种群是微囊藻,其中80%以上是产毒种属<sup>[5]</sup>。有关微囊藻毒素性质、毒理毒性、在环境中的迁移、转化以及控制预防已成为关注热点。参考国际卫生组织的建议标准,我国在新颁布的《生活饮用水卫生规范》中规定藻毒素种类之一的微囊藻毒素 MC-LR 质量浓度控制在  $1 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[6]</sup>。

## 1 水体中微囊藻毒素的结构和性质

微囊藻毒素是由淡水蓝藻(主要有微囊藻、鱼腥藻、念珠藻)产生的一类具有生物活性的环状七肽物质,一般结构为环(*D*-丙氨酸-*L*-X-赤- $\beta$ -甲基-*D*-异天冬氨酸-*L*-Z-Adda-*D*-异谷氨酸-*N*-甲基脱氢丙氨酸),其中的共轭二烯支链 Adda 是表达藻毒素生理活性的结构;微囊藻毒素结构中 X、Z 为 2 种可变的 *L*-氨基酸,由于 X、Z 处不同的氨基酸变化而产生超过 60 种异构体,其中存在最普遍、含量相对较多且毒性较大的 3 种微囊藻毒素异构体为 MC-LR、MC-RR、MC-YR,我国太湖地区每年蓝藻爆发时水体中的藻毒素就是以 MC-LR 为主<sup>[7-8]</sup>。

微囊藻毒素相对分子质量在 800 ~ 1 100,易溶于水,在水中呈中性和带负电荷分子团,不挥发,易溶于甲醇或丙酮。由于 MCs 分子具有稳定的环状多肽分子结构和间隔双键,结构稳定,属于顽固性难

收稿日期:2007-11-26

基金项目:中国科学院创新工程试点科研经费资助项目(07SL011008)

作者简介:朱莹佳(1984-),女,硕士生, zhu Yingjia@mail.nankai.edu.cn;肖羽堂(1966-),男,博士,教授,主要研究方向为水处理技术及设备环境中的高级氧化技术、膜技术。

降解生物毒素,高温下煮沸后不失活、不降解,并且一般蛋白水解酶无法分解,能够耐受很宽的酸碱环境与温度条件,在自然条件下能够长时间不被光解或生物降解,在消毒后的水中也要超过12天才能去除,从而成为水环境中的潜在有害物质<sup>[8-9]</sup>。

## 2 各类微囊藻毒素处理技术比较

当水体发生藻毒素污染时,由于饮用水对其要求苛刻,传统常规水处理工艺如絮凝/沉淀不能去除细胞外的MCs,不能保证出水水质达标;活性炭吸附或膜技术虽能达到较好的处理效果,但活性炭再生和膜的清洗增加了处理成本,且很难达到既定处理效果<sup>[10-11]</sup>,因此需要在常规水处理外辅助高级氧化技术来提高处理效果。常用的高级氧化方法有臭氧氧化、高锰酸钾氧化、氯氧化剂氧化和Fenton试剂氧化等。Rodriguez等<sup>[12]</sup>对比研究了臭氧、高锰酸钾和氯氧化剂去除饮用水和富营养化水体中藻毒素的处理效果,研究表明,高锰酸钾能有效去除鱼腥藻毒素-a和MC-LR;氯气能氧化柱孢藻毒素和MC-LR,但易在水体中生成三氯甲烷等物质而限制了其大量应用;臭氧与高锰酸钾和氯气相比能同时快速高效去除以上3种藻毒素,速率常数最大且不产生有毒副产物。ClO<sub>2</sub>对原水中的MCs去除效果较差,在澄清水中,仅当剂量较大时才能达到一定的去除率<sup>[13]</sup>;由Fe<sup>2+</sup>同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组成的Fenton试剂,在足够低的pH(2~5)条件下,Fe<sup>2+</sup>催化分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使其产生HO·,能够降解天然湖泊和饮用水中的藻毒素<sup>[14]</sup>。

上述相关高级氧化技术虽能去除藻毒素,但在实际应用中均存在固有局限性:O<sub>3</sub>氧化技术普遍存在O<sub>3</sub>利用率低、含量不高、有效氧化能力不足等问题,推广应用受到限制;Fenton试剂的处理效率受pH和催化剂状态影响较大<sup>[15]</sup>。光催化氧化技术作为一种新型化学氧化处理方法,可以成功解决其他高级氧化方法去除水体中MCs存在的问题,同时具有工艺运行简单、易操作、催化剂价格便宜、以太阳光作为光源去除大多数的有机物等优点,更重要的是其可利用自然水体中的天然叶绿素、腐殖酸作为促进剂,在太阳光照射下降解微囊藻毒素,是一种既经济又合理的高效净化技术。另外,光催化降解作为饮用水处理的后续工艺过程中,除了降解水体中的微囊藻毒素外,同样也去除了饮用水的消毒副产物,同时也可以增强持续杀菌的效果,使得在管网输运过程中细菌和藻类的滋生机会减少,大大提高饮用水的质量。

## 3 光催化氧化降解微囊藻技术的研究现状

### 3.1 微囊藻的光降解及光催化降解机理

微囊藻分子物理化学性质稳定,在太阳光直接照射下很难发生任何降解。Tsuji等<sup>[16]</sup>发现,当紫外光波长与微囊藻毒素的最大吸收波长相近时,MC-LR降解效果最为显著,Adda基团有β、γ双键,易被氧化、光降解,在波长为253 nm下不加色素时,其浓度在1 h内降解50%;微囊藻在波长小于280 nm的紫外光照射下可发生降解和异构化,并将MC转化为无毒的几何异构体6(Z)-Adda-MC[6(Z)-3-氨基-9-甲氧基-2,6,8-三甲基-10-苯基-4,6-二烯酸-微囊藻毒素]。

光催化氧化降解微囊藻毒素的机理是纳米级TiO<sub>2</sub>在紫外光照射下发生连锁反应生成羟基自由基·OH等各类高活性氧化基团,可显著破坏MCs分子结构中的支链Adda,因而可有效降低甚至完全消除其生物毒性。Lawton等<sup>[17-18]</sup>通过高效液相色谱-质谱(HPLC-MS)技术证实TiO<sub>2</sub>光催化降解MC-LR分子过程如下:首先是羟基自由基·OH进攻Adda支链的共轭双键,使其中一个双键饱和并羟基化,生成产物2,3;其中产物2的双羟基键进一步断开生成产物4,通过中间体6得到一个较稳定的醛基化合物5,而产物3可以直接得到产物5,降解步骤如图1所示。

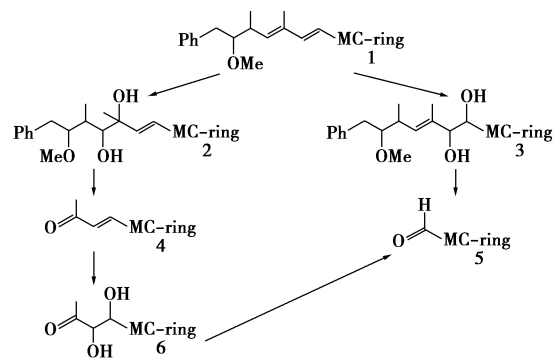


图1 ·OH自由基对MC-LR的降解示意图

### 3.2 紫外光下的光降解及光催化

Tsuj等<sup>[16]</sup>发现,波长小于280 nm的紫外光能有效降解水中的微囊藻毒素。陈晓国、陈伟等<sup>[19-21]</sup>通过对不同波段和波长紫外光下[UV-A( $\lambda = 300 \sim 400$  nm)和UV-C( $\lambda = 254$  nm)]微囊藻毒素MC-LR、MC-RR的光降解行为的研究结果证实,不同波长紫外光对MC的降解效率不同,且中间产物不同:波长短、能量大的UV-C是降解微囊藻毒素的理想光源,并且矿化效果好,无中间产物残留。这主要是因为

波长较短的紫外光源能量更大、活性更强,其被污染物吸收的能量部分更多,因而处理效果更好;而 MC-RR 在 UV-A 条件下光解 12 h 后,仍有 30% ~ 50% 残余并显著产生 2 种异构体,降解及矿化效果均较前者差。研究同时证实,光照强度是影响毒素降解的重要因素,其次是温度和酸度;MC-RR 的降解速率随着温度的升高而加快。此外,废水 pH 对处理效果有明显影响。研究表明,酸性条件更利于 MC-RR 的降解。综上所述,仅利用紫外光照射对饮用水进行消毒,虽能去除一定量的微囊藻毒素,但由于较低的去除效率和要求较高的光强度而限制了其大规模的应用。

Shephard 等<sup>[22]</sup>分别研究了 MC-LR、MC-YR、MC-RR 3 种微囊藻毒素在 UV-C/TiO<sub>2</sub> 粉末光催化体系中的降解速度,均比单独的 UV-C 光照下降解速度还要快,这说明 TiO<sub>2</sub> 粉末催化剂对 MC 的降解有促进作用。这主要是因为催化反应体系内所产生的各类活性基团的数量更大、浓度更高、催化氧化活性更为显著,对中间产物的光催化降解选择性低,因而具有更好的光催化降解和矿化效果。

### 3.3 太阳光下的光催化降解

微囊藻毒素虽可在紫外光光解作用下发生降解,但太阳光中紫外光的组成仅占 5% 左右,而自然水体一旦爆发藻毒素危害,仅靠水体的自然作用很难达到既定处理效果。因此,积极寻求更为有效的污染控制处理技术成为近年来的研究热点。Welker<sup>[23]</sup>发现当自然水体中 MC-LR、MC-YR、MC-RR 与腐殖质共存时,经太阳光照射后浓度分别显著降低(55 ± 24)%、(53 ± 23)%、(44 ± 25)%,而在纯水中则保持恒定。进一步的研究证实,腐殖酸浓度的变化对降解效果不产生显著影响。该研究极为重要地揭示了在使用光催化氧化技术处理微囊藻毒素的过程中,天然水体中共存的天然腐殖酸对目标污染底物的降解具有协同促进作用,该促进作用的大小与腐殖酸浓度不存在显著线性关系。从根本意义而言,该研究为后续研究及实际工程应用奠定了理论和实验基础,具有极为重要的现实意义。

同样地,张维昊等<sup>[24]</sup>的研究进一步证实了上述研究结论。通过对滇池水华蓝藻的提取液的光催化降解实验,结果证实该提取液由于腐殖酸的存在,在日光和紫外光照射下均可发生明显降解,而在日光的照射下降解速度反而更快。以上研究结果表明,自然水体中有色素或腐殖酸的存在对微囊藻毒素的光降解及光催化降解均具有显著的促进作用,而该

促进作用为光催化氧化技术进入微囊藻实际处理工程的应用奠定了最根本性的基础。

利用太阳光作为光源催化降解自然水体中的藻毒素是一种经济有效的污染控制技术。Feitz 等<sup>[25]</sup>研究了在有机自然水体中 TiO<sub>2</sub> 作为催化剂降解 MC-LR 的行为,比单独的紫外光照射的效果好。Kim 等<sup>[26]</sup>研究了将 TiO<sub>2</sub> 负载到中空玻璃球表面来降解水中的藻毒素,研究结果表明,这些漂浮的涂有 TiO<sub>2</sub> 的中空玻璃球在模拟太阳光照的条件下能有效地灭活破坏水中微囊藻、鱼腥藻及直链藻,并将这种负载 TiO<sub>2</sub> 的中空玻璃球漂浮在富营养化的水体中,在太阳光下照射 1 个月左右,藻类的叶绿素 a 浓度降低 50% 左右,光合作用的能力大大降低,减少了藻毒素的形成。陈晓国等<sup>[27]</sup>研究了太阳光/多孔 TiO<sub>2</sub> 膜对 MC-RR 的光降解行为,结果表明,TiO<sub>2</sub> 膜在太阳光下对 MC-RR 的光降解均有促进作用,在 840 min 内降低了 88.6%,而在单独光照下只降低了 18%。诸多研究结果均证实,光催化剂 TiO<sub>2</sub> 膜的加入对降解效果均有显著提高。Choi 等<sup>[28]</sup>最新研究表明,利用含 N 原子的表面活性剂掺杂到 TiO<sub>2</sub> 中制成的溶胶状多孔 N-TiO<sub>2</sub> 催化剂,由于极大地降低了 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度,因而 N-TiO<sub>2</sub> 在可见光波长(420 nm 以上)下即能有效降解 MC-LR,而在紫外光照射下 N-TiO<sub>2</sub> 催化降解速度提高 3 ~ 4 倍,显著提高了太阳光的利用率。

综上所述可以看出,与紫外光条件下的微囊藻光催化/光降解行为和过程相比,太阳光对微囊藻的光催化降解/矿化速率及效果相对较弱,这主要是由于光催化剂的响应光谱图与太阳光的发射光谱图叠合程度较差引起的。必须指出的是,对于以太阳光作为辐射光源的光催化反应/降解体系而言,由于光催化剂的改性对其光催化响应光谱的影响极大,响应光谱的“红移”和“蓝移”对于光催化反应体系具有重要的理论和实际工程意义。因此,为实现微囊藻的理想处理效果,光催化剂的适当选择和合理改性显得尤为重要。

### 3.4 催化剂对光催化降解微囊藻效果的影响

除光催化剂种类及类型外,光催化降解 MCs 过程中催化剂的形态对去除效果同样存在明显影响。Shephard 等<sup>[22]</sup>的研究结果揭示,悬浮型 TiO<sub>2</sub> 对藻毒素的降解具有良好的光催化处理效果。与悬浮态光催化剂相比,陈晓国等<sup>[29]</sup>所采用的纳米级 TiO<sub>2</sub> 膜却对 MC-RR 的光催化降解过程产生抑制作用,这

可能是与前者相比,负载  $\text{TiO}_2$  膜的玻璃载体降低了光源的有效辐射深度,从而影响其对紫外光的有效吸收,进而降低了对藻毒素的去除效率。可以肯定, $\text{TiO}_2$  膜制备过程中载体的选择是一个需要重点考察的因素,透光性好的材料作为  $\text{TiO}_2$  载体可以弱化载体对光催化处理效果的劣化作用。

除了光催化载体自身的透光性外,其对污染底物的吸附、富集能力是影响负载型光催化反应体系处理效果的重要因素。Lee<sup>[30]</sup>研究了在颗粒活性炭(GAC)上负载  $\text{TiO}_2$  对 MC-LR 降解效率的影响,结合了活性炭本身的吸附和  $\text{TiO}_2$  的催化降解,大部分 MC-LR 在紫外光的照射下 20 min 内很快被降解,当  $\text{TiO}_2$  占负载的颗粒活性炭质量分数的 0.6% 时能达到最佳去除效果,过大的负荷会使颗粒活性炭的孔径部分堵塞,使得光催化去除效率反而下降。该技术将活性炭的吸附作用与二氧化钛的光催化降解作用耦合于一体,显著强化了对污染物的去除效果。对于负载型光催化反应体系而言,除了考察光催化剂载体自身的透光性能外,应重点考察其对污染底物的静态吸附、富集性能,具有优良吸附、富集性能的光催化剂载体可以显著强化负载型光催化反应体系的处理速率和处理效果。

一般地, $\text{TiO}_2$  纳米晶体粒径越小、比表面积越大,其吸附性能越强,与污染物接触越充分,传质速率和传质效果愈好,进而越有利于光催化反应的进行,因此通常意义上悬浮态光催化处理效果优于负载型光催化剂。但有研究证实,采取一定的技术手段,如使反应混合液连续自上而下流经光催化膜,或不断地曝气等强化负载型光催化反应体系中污染物的传质速率和传质效果,可以有效克服或消除负载型光催化反应器的固有技术缺陷,实现对微囊藻毒素的有效降解<sup>[31]</sup>。此外,合理地控制镀膜次数可增大  $\text{TiO}_2$  纳米晶体粒径进而引起  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变窄,使得负载型光催化剂的有效激发波长增大,因而太阳光的利用率增加,有效提高了污染底物的光催化效率。

### 3.5 光催化与其他强氧化剂联合去除藻毒素的研究

诸多研究结果证实,与单一化学氧化技术相比,联合化学氧化技术具有相对更高的污染物去除效果,并能有效抑制和克服单一化学氧化技术的固有技术弊端和工艺缺陷,如在光催化反应过程中加入具有良好电子捕获剂的氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,能有效抑制光生电子-空穴对的机械复合,使羟自由基·OH 数量

和浓度显著提高,进而提高污染底物的光催化效率。而单独应用  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解 MC-LR 效果较差,当与质量浓度为 20 mg/L 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  接触 60 min 后,仅有少量的 MC-LR 被去除,而  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  对微囊藻毒素具有相对更好的去除效果<sup>[32]</sup>。

在微囊藻污染控制技术研究中,与单一的光催化氧化技术相比,复合光催化氧化技术具有更为突出的工艺特性和优良的控制效果,因而成为近年来的研究热点,受到各国研究者的广泛重视。目前研究较多的是光催化氧化技术与化学氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  及高铁离子[Fe(VI)]的联合化学氧化工艺。Liu 等<sup>[33]</sup>通过在质量分数为 1% 的 P25 型  $\text{TiO}_2$  悬浮体系中加入体积分数为 0.1% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的条件下,对 MC-LR 的降解效果的研究结果证实,与单独光催化过程相比水样毒性去除速度显著加快,酶活性抑制的缓解程度大大提高,处理时间缩短至原来的 1/10。

同样地,Cornish 等<sup>[34]</sup>研究了  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  的复合氧化工艺对微囊藻的联合降解行为,结果表明, $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入对光催化反应体系中 MC 的降解速率有显著促进作用,且实验过程中产生的有毒副产物极少,低于检测限以下。必须指出的是,对于  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  的复合氧化工艺而言,反应体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的相对质量分数的控制尤为重要,浓度较低时耦合协同工艺特性不明显,而过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  则对光催化降解反应具有抑制作用,这主要是因为过低浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 MC 存在在催化剂表面的竞争吸附,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  体积分数超过 0.1% 时, $\text{H}_2\text{O}_2$  使  $\text{TiO}_2$  催化剂发生絮凝,减少了对 MC 的吸附,实验中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的最佳体积分数为 0.05% ~ 0.10%。

除  $\text{H}_2\text{O}_2$  外,以金属离子作为电子受体亦能有效阻止空穴和电子的简单机械复合,提高污染物处理效果。高铁离子是一种强氧化剂,能氧化水中有有机物,如苯酚、烯丙基苯等,并且还原产物 Fe(V)、Fe(IV)、Fe(III)能捕获光催化反应的电子,提高光催化效率及光催化处理效果。Yuan 等<sup>[35]</sup>研究了高铁-光催化氧化体系去除水中藻毒素的效能,结果表明,通过投加 0.08 mmol/L 的高铁到光催化反应体系,可将光催化效率从 63% 提高到 100%,实现了快速去除藻毒素的目的;并且通过对比实验表明,高铁协同的光催化体系比三价铁协同光催化体系更有效,同时反应体系 pH 对污染底物联合光催化降解行为产生重要影响,实验中当 pH 为 6 左右时微囊藻的降解效率最高。

#### 4 研究展望

几十年来,国内外研究人员对于 MCs 的性状、提取、检测及去除方法等方面有了较全面的研究,为了更好地对光催化氧化技术在微囊藻毒素去除实际应用方面提供理论依据,笔者认为在以下方面应进行重点研究:

(1) 饮用水中 MCs 污染控制的根本方法是控制蓝绿藻水华的发生和微囊藻毒素的形成,因而应对光催化对自然水体中藻毒素形成的影响、充分利用太阳光以及自然水体中的光敏剂和促进剂(如腐殖酸、色素等)对藻类光催化降解效果的影响进行重点研究。

(2) MCs 由于结构的特殊性和复杂性,传统方法不能有效去除,而单一光催化氧化技术存在处理效果和运行成本等问题,因而加强其与其他传统物理或化学方法联用的复合氧化技术的研究具有重要的理论和实际意义。

(3) 目前有关光催化反应对其他 MCs 降解菌的影响的研究较少,生物方法是一种经济、简单的去除水体中藻毒素的方法,因此能否通过光催化结合生物处理促进藻毒素降解菌的活性来提高处理效果有待于进一步的研究。

#### 参考文献

- [1] Vasconcelos V M, Pereira E. Cyanobacteria diversity and toxicity in a wastewater treatment plant[J]. *Wat Res*, 2001, 35(5): 1354 - 1357.
- [2] Haider S, Naithani V, Viswanathan P N, *et al.* Cyanobacterial toxins: A growing environmental concern[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(1): 1 - 21.
- [3] Mohamed Z A, Carmichael W W, Hussein A A. Estimation of microcystins in the freshwater fish *Oreochromis niloticus* in an Egyptian fish farm containing a microcystin bloom[J]. *Environ Toxicol*, 2003, 18(2): 137 - 141.
- [4] De Figueiredo D R, Azeiteiro U M, Esteves S M, *et al.* Microcystin producing blooms: A serious global public health issue[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 59(2): 151 - 163.
- [5] Li Li, Xie Ping, Chen Jun. Biochemical and ultrastructural changes of the liver and kidney of the phytoplanktivorous silver carp feeding naturally on toxic *Microcystis* blooms in Taihu Lake, China[J]. *Toxicol*, 2007, 49(7): 1042 - 1053.
- [6] WHO guidelines for drinking-water quality, addendum to volume 2[EB/OL]. <http://www.who.int/docstore/water-sanitation-health/GDWQ/Summary-tables/Sumtab.html>. 1998/2004 - 01 - 02.
- [7] Shen P P, Shi Q, Hua Z C, *et al.* Analysis of microcystins in cyanobacteria blooms and surface water samples from Meiliang Bay Taihu Lake, China[J]. *Environment International*, 2003, 29(3): 641 - 647.
- [8] Welker M, Steinberg C. Indirect photolysis of cyanotoxins: One possible mechanism for their low persistence[J]. *Wat Res*, 1999, 33(5): 1159 - 1164.
- [9] Maatouk I, Nouredine B, Didier F, *et al.* Seasonal variation of microcystin concentrations in the Saint-Caprais reservoir (France) and their removal in a small full-scale treatment plant[J]. *Wat Res*, 2002, 36(11): 2891 - 2897.
- [10] Lee J, Walker H W. Effect of process variables and natural organic matter on removal of microcystin-LR by PAC-UF[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(23): 7336 - 7342.
- [11] Hoeger S J, Hitzfeld B C, Dietrich D R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005, 203(3): 231 - 242.
- [12] Rodriguez E, Onstad G D, Kull T J. Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate[J]. *Wat Res*, 2007, 41(15): 3381 - 3393.
- [13] Kull T P, Backlund P H, Karlsson K M. Oxidation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by chlorine dioxide: Reaction kinetics, characterization, and toxicity of reaction products[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(22): 6025 - 6031.
- [14] Bandala E R, Martinez D, Martynez E, *et al.* Degradation of microcystin-LR toxin by fenton and photo-fenton processes[J]. *Toxicol*, 2004, 43(7): 829 - 832.
- [15] Stefan J H, Daniel R D, Bettina C H. Effect of ozonation on the removal of cyanobacterial toxins during drinking water treatment[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110(11): 1127 - 1132.
- [16] Tsuji K, Watanuki T, Kondo F, *et al.* Stability of microcystins from cyanobacteria: II. Effect of UV light on decomposition and isomerization[J]. *Toxicol*, 1995, 33(12): 1619 - 1631.
- [17] Lawton L A, Robertson P K J, Cornish B J P A, *et al.* Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) using TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(5): 771 - 775.
- [18] Liu I, Lawton L A, Robertson P K J, *et al.* Mechanistic studies of the photocatalytic oxidation of microcystin-LR: An investigation of byproducts of the decomposition process[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(14): 3214 - 3219.
- [19] 陈晓国, 肖邦定, 徐小清, 等. 微囊藻毒素在紫外光下的光降解[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(3): 283 - 285.
- [20] 陈晓国, 肖邦定, 徐小清, 等. 不同波段紫外光对微囊藻毒素光降解的影响[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(1): 1 - 5.
- [21] 陈伟, 甘南琴, 宋立荣. 微囊藻毒素在单波长紫外光照射下的光降解动态研究[J]. *化学学报*, 2004, 62(2): 142 - 147.
- [22] Shephard G S, Stockenstrom S, de Villiers D. Photo-catalytic degradation of cyanobacterial toxins in water[J]. *Toxicol*, 1998, 36(12): 1895 - 1901.
- [23] Welker M, Steinberg C. Rates of humic substance photosensitized degradation of microcystin-LR in natural waters[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(8): 3415 - 3419.
- [24] 张维昊, 方涛, 徐小清. 滇池水华蓝藻中藻毒素光降解的研究[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(1): 1 - 3.
- [25] Feitz A J, Waite D T, Jones G J, *et al.* Photocatalytic degradation of the blue green algal toxin microcystin-LR in a natural organic-aqueous matrix[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(2): 243 - 249.

围很宽,为 10 nm ~ 10  $\mu\text{m}$ ;对轻度掺杂 ( $< 10^{15}$ ) 的 p-Si, PS 孔径可有 2 个截然不同的分布:微米级的大孔孔径和纳米级孔径。对于 n-Si,孔径随掺杂浓度增加而减小,而中等或重掺杂浓度的 p-Si 上的孔径随着掺杂浓度的增加而升高。某些条件下在重掺杂的 n-Si 和轻度掺杂的 p-Si 上也可能形成大孔。

阳极腐蚀的电流密度和 HF 浓度也是影响 PS 的重要因素。PS 孔径一般随电位和电流密度的增加而增大。对于给定的基体,孔径随 HF 浓度的增加而减小,其敏感性强烈依赖于溶剂,孔径在有机溶剂中的变化范围比在无机溶剂中的要宽,如相同条件下,在有机溶剂中可形成大孔,而在水溶液中则不能。

### 1.2 光化学腐蚀法

1993 年 Noguchi 和 Suemune 提出了一种简单的制备 PS 的方法,即光化学腐蚀法<sup>[5]</sup>,在此过程中,反应所需的空穴载流子通过光照硅基体产生,而非从外电路电极提供。使用的光源大多数为可见光和紫外光,而 Cho 等<sup>[6]</sup>研究表明,使用单色低强度 X 射线也可制得多孔硅,但是用混合波长高强度 X 射线便产生抛光现象,腐蚀速率为 1.5 nm/min。使用的腐蚀溶液除了 HF 溶液外,还有加氧化剂的 HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HF/FeCl<sub>3</sub>、HF/I<sub>2</sub> 等体系,大大缩短了制备时间,从 1 h 缩短到 10 ~ 30 min。此外,Adachi 等<sup>[7]</sup>使用碱性泉水作为反应液,在 n 型 Si(111)衬底上制得在室温下荧光发射能量为 1.95 eV 的多孔硅。这也是首次报道使用碱性非含氟溶液。

### 1.3 水热腐蚀法

水热腐蚀法为一种高压液相体系,制备过程是

将硅片固定在高压水热釜的内衬里,然后加入含氟腐蚀液,在一定温度下进行水热反应,通过控制腐蚀液的浓度和组成,可以制得红光、蓝光和紫外光发射的 PS。山东大学晶体材料国家重点实验室用氢氧化铋取代有毒的氢氟酸溶液作为腐蚀剂,采用水热法制得纳米竖直孔多孔硅<sup>[8]</sup>。

此外,多孔硅的制备还有火花腐蚀技术、脉冲腐蚀技术等。

## 2 多孔硅的形成机理

### 2.1 耗尽层和场强化模型

因为孔间距总是小于耗尽层的宽度,且 PS 具有非常高的阻抗,Beale 等<sup>[9]</sup>认为在 PS 中的材料是载流子耗尽的,且认为半导体表面耗尽层的存在是造成孔底的电场增强从而使电流局域化的主要原因。电场的增强是由于孔底的曲率半径小所致。对轻掺杂的 p-Si,其电荷转移是通过热离子发射进行的,而小的曲率半径可降低肖特基壁垒层的高度,因而增加了孔底的电流密度;对于重掺杂的材料,半导体内的电流是通过隧道过程实现的,取决于耗尽层的宽度,这时小的曲率半径会使耗尽层宽度降低,从而增加了孔底的电流密度。孔的起始过程与表面不均匀性有关,表面的不均匀性使凹处局部有较高的电流密度。

Beale 等的模型对不同硅基体上 PS 的形成所需的电流局域化提供了一个更深层次的认识,并提出了孔的相对尺寸与耗尽层宽度之间的关系。此模型中提出的一些概念被后来的模型采用并进一步发展。但因为该模型只考虑了半导体物理方面而没有

(上接第 28 页)

- [26] Kim S C, Lee D K. Preparation of TiO<sub>2</sub>-coated hollow glass beads and their application to the control of algal growth in eutrophic water[J]. *Microchemical Journal*, 2005, 80(2): 227 - 232.
- [27] 陈晓国,肖邦定,徐小清,等. 太阳光/多空 TiO<sub>2</sub> 膜催化降解微囊藻毒素[J]. *中国给排水*, 2003, 19(7): 16 - 19.
- [28] Choi H, Antoniou M G, Pelaez M, *et al.* Mesoporous nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(21): 7530 - 7535.
- [29] 陈晓国,潘新朋,杨红刚,等. 不同光源下 TiO<sub>2</sub> 膜对 MC-RR 光催化降解的比较研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(1): 46 - 49.
- [30] Lee D-K, Kim S-C, Kim S-J, *et al.* Photocatalytic oxidation of microcystin-LR with TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 102(1): 93 - 98.
- [31] Shephard G S, Stockenstrom S, Villiers D D, *et al.* Degradation of mi-

crocystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst[J]. *Wat Res*, 2002, 36(1): 140 - 146.

- [32] Qiao Rui-ping, Li Nan, Qi Xin-hua, *et al.* Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide[J]. *Toxicol*, 2005, 45(6): 745 - 752.
- [33] Liu I, Lawton L A, Cornish B, *et al.* Mechanistic and toxicity studies of the photocatalytic oxidation of microcystin-LR[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148(1/2/3): 349 - 354.
- [34] Cornish B J P A, Lawton L A, Robertson P K J. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 25(1): 59 - 67.
- [35] Yuan Baoling, Li Yanbo, Huang Xiaodan, *et al.* Fe(VI)-assisted photocatalytic degradation of microcystin-LR using titanium dioxide[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 178(1): 106 - 111. ■