

叶绿素作用下微囊藻毒素-LR 的光降解^{*}

程子波 邹 华^{**} 向 丽 张一波

(江南大学环境与土木工程学院, 无锡, 214122)

摘 要 研究了蓝藻中含量最多的色素——叶绿素在微囊藻毒素-LR (MC-LR) 光催化降解中的作用, 考察了波长和光强等对叶绿素催化的 MC-LR 光降解的影响. 结果表明, 叶绿素能导致 MC-LR 在日光照射下光降解, 而且 MC-LR 的降解与其浓度呈正相关. 在叶绿素浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的条件下, 日光照射 30 min MC-LR 的去除率即可达到 95% 以上, 而叶绿素浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 照射 30 min 后 MC-LR 的去除率分别为 65% 和 56%. 日光中紫外区 (200—300 nm) 的光, 在光催化降解 MC-LR 中起主要作用, 与体系最大吸收光谱范围一致的 240 nm 的光激发效果最好, 光催化降解作用也最强. 光照强度是影响 MC-LR 降解的重要因素, 光强越大, MC-LR 的降解率和降解速度越大.

关键词 微囊藻毒素, 光催化降解, 叶绿素.

湖泊、水库等水体的富营养化导致的蓝藻水华不仅破坏了健康平衡的水生生态系统^[1], 而且藻细胞破裂后还会释放出毒素, 对人、畜的饮用水安全构成了严重的威胁^[2-3]. 各种藻毒素污染已经成为目前突出的全球性环境问题, 微囊藻毒素-LR (MC-LR) 是其中发生最普遍, 毒性较大的一种^[4], 我国在 2001 年将微囊藻毒素-LR 列为非常规监测项目, 并借鉴世界卫生组织 (WHO) 规定的基准值, 将执行标准定为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

MC 非常稳定, 加热到 300℃ 仍能维持很长时间不分解; 尽管它们为多肽结构, 但普通的蛋白水解酶对它们不起作用^[5]. MC 在阳光下或紫外光照射下一般不发生变化, 但用 TiO_2 、蓝藻色素等作为光敏剂或催化剂时可以发生光降解^[6-8]. 一些研究者通过对滇池蓝藻水华的研究后认为色素含量将决定藻毒素的降解程度, 色素和藻毒素的光降解过程可能是维持水体中藻毒素浓度水平的主要原因^[9].

本研究考察了蓝藻中存在最多的色素——叶绿素在 MC-LR 光催化降解中的作用, 并研究波长和光强等对 MC-LR 光催化降解的影响, 以期合理选择光源、优化光降解反应参数、提高 MC 的去除效率提供理论指导.

1 实验部分

MC-LR 标准样品购自 Alexis 公司 (瑞士); 降解实验用 MC-LR 从太湖水华爆发时收集的蓝藻中提取、纯化得到, 提取纯化后的 MC-LR 纯度为 70%—80%.

叶绿素的提取和测定 称取新鲜蓝藻, 用 90% 的丙酮在避光处抽提 30 min, 13000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 其纯度为 70% 左右, 取上清液, 定容至 10 mL 在 665 nm 波长处测定其吸光值 ($A_{665\text{nm}}$), 所得 $A_{665\text{nm}}$ 值可由相应的换算关系式换算为叶绿素 a 的含量: $\text{Chl-a} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 13.4 \times A_{665\text{nm}}^{[10]}$ (由于蓝藻叶绿素中 Chl-a 占绝大多数, 故研究中以 Chl-a 量代表叶绿素的量).

MC 光降解 在石英锥形瓶中加入提纯的 MC-LR 溶液 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 根据实验要求加入一定的色素. 于 30℃, 紫外灯 (20W, 主要发射波长 254 nm) 不同光照条件下做光催化降解实验, 定时取样, 测定 MC-LR 浓度.

MC 含量测定 HPLC Agilent 1100 型高效液相色谱仪, Agilent 公司的 SB-C18 (4.6 mm $\times$ 150 mm, ZORBAX 5 μm) 色谱柱; 流动相 $V(\text{H}_2\text{O}, \text{含 } 0.05\% \text{ 三氟乙酸}) : V(\text{乙腈}) = 70:30$ 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,

2008 年 10 月 29 收稿.

^{*} 国家自然科学基金项目 (20707007), 江苏省自然科学基金项目 (BK2006534) 资助.

^{**} 通讯作者, E-mail haozou@163.com

色谱柱恒温箱设为 30℃，进样量 20 μl 紫外检测波长为 238 nm，实验根据保留时间定性，外标法定量.

2 结果与讨论

2.1 叶绿素浓度对 MC-LR 光催化降解的影响

在 MC-LR 溶液中加入不同浓度的叶绿素，在天气晴朗的五月中午的日光 (强度 $26510 \mu W \cdot m^{-2}$ ，UVB $315.9 \mu W \cdot m^{-2}$ ，UVC $19.6 \mu W \cdot m^{-2}$) 下照射进行反应，结果如图 1 含色素的体系中，在日光照射下 MC-LR 能有效降解，毒素的降解速度开始最快，后逐渐降低. 色素的浓度越高，MC-LR 降解的速度越快. 在叶绿素浓度为 $0.1 mg \cdot ml^{-1}$ 的条件下，30 min MC-LR 的去除率即可达到 95% 以上，而叶绿素浓度为 $0.05 mg \cdot ml^{-1}$ 和 $0.01 mg \cdot ml^{-1}$ 时，照射 30 min 后 MC-LR 的去除率分别为 65% 和 56%. 最终 (照射 120 min 后) 3 个条件下 MC-LR 的去除率分别为 97%，91% 和 71%，而没有色素的毒素溶液在 120 min 的日光照射中浓度基本保持不变，可见色素是导致 MC-LR 降解的关键因素，没有色素的存在，MC-LR 在日光的照射下不能降解. 而且毒素的降解与色素的浓度呈正相关 (在本研究的色素浓度范围内).

色素通常被认为是一种光敏剂，在复合紫外光或日光照射下，对降解具有促进作用. 叶绿素在有氧的条件下，可进行光氧化而产生自由基. 叶绿素光化学反应的活性中间体单线态氧 (1O_2) 和羟基自由基 ($\cdot OH$)，可与叶绿素吡咯链作用而进一步产生过氧自由基和其它自由基^[11]，显著破坏 MC-LR 分子中的 Adda 基团的 β 、 γ 双键，而导致 MC-LR 氧化、光降解，有效降低甚至完全消除了 MC-LR 生物毒性. 色素不仅对藻毒素的光催化降解起着重要作用，而且在光照下其本身也有光降解过程.

2.2 波长对 MC-LR 光催化降解的影响

为了了解日光中不同波段的光在 MC-LR 光催化降解中的作用，在利用分光光度计改装的光照反应装置上研究了不同波长的光对 MC-LR 的光催化降解的作用. 试验在石英比色皿中进行，在叶绿素浓度为 $0.1 mg \cdot ml^{-1}$ ，光强 $2.8 \mu W \cdot cm^{-2}$ 的条件下，200 nm，240 nm，300 nm，500 nm，600 nm，840 nm 的光被用来进行照射反应，结果如图 2 所示.

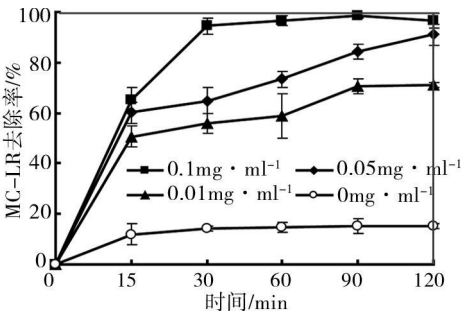


图 1 不同叶绿素浓度下 MC-LR 的光催化降解
Fig 1 Photocatalytic degradation of microcystin-LR at different concentrations of chlorophyll

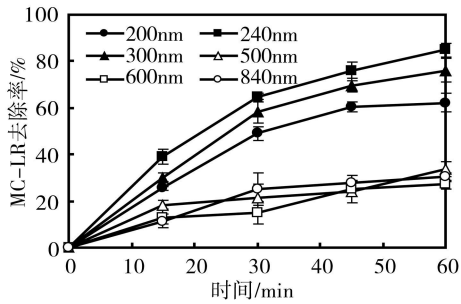


图 2 MC-LR 在不同波长光照下的去除效果
Fig 2 Removal of MC-LR under light of various wavelength

从图 2 中可以看出，随着光照时间的增加，MC-LR 的浓度不断降低. 500 nm，600 nm 和 840 nm 的光照，对毒素降解的效果不大，经 60 min 光照反应后 MC-LR 去除 20% 左右. 紫外区 200 nm，240 nm，300 nm 的光，对于毒素去除有着明显的效果，经 60 min 光照反应后 MC-LR 去除率分别达 62%，85% 和 76% .

对实验溶液 (LR + Chl-a) 进行的紫外-可见光谱扫描结果如图 3 溶液最大吸收的光谱范围在 200—300 nm 的紫外区，在 240—280 nm 处有最大吸收峰，也就是说此波长范围的光能吸收最大. 当照射光波长越接近最大吸收波长时，其光激发效果越好，越能激发生成自由基，光解作用也就越强^[12]. 所以图 2 中波长为 200 nm，240 nm，300 nm 的紫外光比 500 nm，600 nm，840 nm 的可见/红

外光有更好的光催化降解效果.

2.3 光照强度对 MC-LR 光催化降解的影响

利用不同光强的紫外光 (主要发射波长为 254 nm), 考察光照强度对 MC-LR 的光降解情况 (叶绿素浓度为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). 如图 4所示, 光强越大, MC-LR 的降解率和降解速度越大. 照射 60min 后, 光强为 $6.7\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $5.0\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $2.8\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $1.2\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.4\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的去除率分别为 87.9%, 57.8%, 50.9%, 36.1% 和 20.6%. 这是因为光强越大, 单位时间内照射到单位面积上的光的能量越大, 激发生成的自由基也越多, MC-LR 降解就越快.

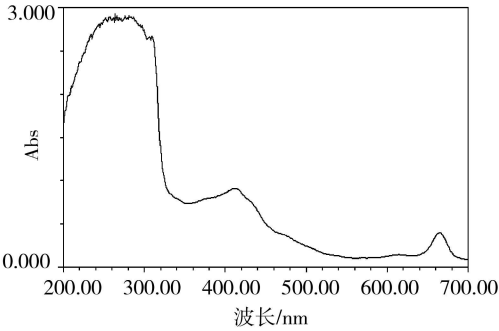


图 3 实验溶液 (LR+ Chl-a)紫外 /可见光扫描
Fig 3 UV /Visible adsorption spectra of solution(LR+ Chl-a)

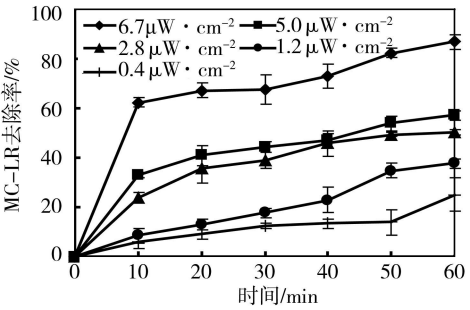


图 4 光照强度对 MC-LR 降解的影响
Fig 4 Removal of MC-LR under various intensities UV irradiation

3 结论

- (1)叶绿素能导致 MC-LR 在日光照射下光降解, 而且 MC-LR的降解与其浓度呈正相关. 在叶绿素浓度为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的条件下, 日光照射 30 min MC-LR的去除率即可达到 95% 以上.
- (2)紫外区 (200—300 nm)的光, 在日光光降解 MC-LR 中起主要作用, 与体系最大吸收光谱范围一致的 240—280 nm 的光激发效果最好, 光解作用也最强.
- (3)光照强度是影响 MC-LR降解的重要因素, 光强越大, MC-LR 的降解率和降解速度越大.

参 考 文 献

[1] 乔瑞平, 漆新华, 孙承林等, Fenton 试剂氧化降解微囊藻毒素-LR [J]. 环境化学, 2007, 26(5): 614—617

[2] Van Apeldoorn M E, Van Egmond H P, Speijers G J A et al, Toxins of Cyanobacteria [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2007, 51(1): 7—60

[3] Kenefick S, Hudey S E, Peterson H G et al, Toxin Release from Microcystins A eugingosa after Chemical Treatment [J]. Wat Sci Tech., 1993, 27 (3—4): 433—440

[4] 闫海, 潘纲, 张明明等, 微囊藻毒素的提取和提纯研究 [J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 355—359

[5] Duy T N, Lam P K S, Shaw G R et al, Toxicology and Risk Assessment of Freshwater Cyanobacterial (Blue-Green Algae) Toxins in Water [J]. Rev. Environ. Contam. Toxicol., 2000, 163: 113—186

[6] Welker M, Steinberg C, Rate of Humic Substance Photosensitized Degradation of Microcystin-LR in Natural Waters [J]. Environ. Sci. Technol., 2000 34(16): 3415—3419

[7] Lee D K, Kim S C, Kim S J et al, Photo Catalytic Oxidation of Microcystin-LR with TiO_2 -Coated Activated Carbon [J]. Chem. Eng. J., 2004 102(1): 93—98

[8] 陈晓国, 肖邦定, 徐小清等, 太阳光 /多孔 TiO_2 膜催化降解微囊藻毒素 [J]. 中国给水排水, 2003, 19(7): 16—19

[9] 张维晃, 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

[10] 邹华, 潘纲, 陈灏, 离子强度对粘土和改性粘土絮凝去除水华铜绿微囊藻的影响 [J]. 环境科学, 2005 26(2): 148—151

[11] 陈文峻, 蒯本科, 植物叶绿素的降解 [J]. 植物生理学通讯, 2001 37(4): 336—339

[12] 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

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF
MICROCYSTIN-LR WITH CHLOROPHYLL

CHENG Zi-bo ZOU Hua XIANG Li ZHANG Yi-bo

(School of Environment & Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT

The effect of chlorophyll, the most common pigment in cyanobacteria, on photocatalytic degradation of microcystin-LR (MC-LR) was studied. The influence of wavelength and intensity of light on MC-LR photocatalytic degradation was also investigated. The results showed that chlorophyll was a key factor on photocatalytic degradation of MC-LR, and the MC-LR degradation level was positively correlated with the concentration of chlorophyll. With the occurrence of $0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-1}$ chlorophyll, over 95% of MC-LR was degraded after 30 minutes sunlight irradiation, while with the aid of $0.05\text{ mg}\cdot\text{m}^{-1}$ and $0.01\text{ mg}\cdot\text{m}^{-1}$ chlorophyll, only 65% and 56% of MC-LR was removed. The ultraviolet region (200—300 nm) of the sunlight played a dominant role in photocatalytic degradation of MC-LR, and 240 nm was the optimal for optical excitation and photocatalytic degradation of MC-LR. The light intensity was also an important factor in MC-LR photocatalytic degradation, as a higher light intensity resulted in a higher removal ratio and removal rate of MC-LR.

Keywords microcystins; photocatalytic degradation; chlorophyll

IFAT CHINA + EPTEE + CWS
——强强联手，在上海新国际博览中心联合举办

上海中贸国际展览有限公司和德国慕尼黑国际博览集团将于 2010 年 5 月 5 日至 7 日在上海新国际博览中心联合举办 2010 中国国际环保、废弃物及资源利用展览会和 2010 中国国际给排水水处理展览会 (IFAT CHINA + EPTEE + CWS 2010)。

IFAT CHINA 和 EPTEE 是环保领域久负盛名的两大展会，规模性和国际化程度都非常高。CWS 是水处理领域首屈一指的展会。作为国际知名品牌，IFAT CHINA 具有很高的国际参与度；而作为中国优秀的民族品牌，EPTEE 和 CWS 具有很强的号召力。这三大品牌的合作在招展和观众招募上都是很好的优势互补。

如今，这三大高端品牌的强强联手，使更多业内展商和专业观众齐聚一堂，打造规模更大的拓展交际网络，为中外环保水处理企业打造一个促进技术交流、把握市场新机遇的优秀平台，将有力推动中国环保水务事业的发展。双方凭借各自丰富的市场拓展经验和成功的办展理念，IFAT CHINA + EPTEE + CWS 2010 在规模、品质、服务、参展商数量和观众人数等各方面都将有历史性的跨越和提升。

本刊讯