



论文

纳米 TiO₂ 对模型病毒—f2 噬菌体的吸附特性郑祥^{①②*}, 雷洋^②, 陈迪^②, 程荣^{②*}^① 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150090^② 中国人民大学环境学院, 北京 100872

*通讯作者, E-mail: zhengxiang7825@163.com; chengrong@ruc.edu.cn

收稿日期: 2012-07-04; 接受日期: 2012-09-27; 网络版发表日期: 2013-04-08

doi: 10.1360/032012-368

摘要 为了提高饮用水处理系统对病毒的去除效果, 本研究采用静态实验, 研究纳米 TiO₂ 对模型病毒—f2 噬菌体的吸附去除特性, 系统考察 TiO₂ 投加浓度、病毒浓度、温度及 pH 值等因素对吸附效果的影响. 实验结果表明: f2 噬菌体在纳米 TiO₂ 表面的吸附符合准二级吸附动力学模型, 遵循化学吸附机理, 颗粒内扩散为该吸附过程中的速率控制步骤, 但不是唯一控制步骤; 纳米 TiO₂ 对 f2 噬菌体的吸附符合 Freundlich 等温吸附模型($q_e = 27.4C_e^{1.24}$), 属于多层吸附类型; 在 20~40 °C 范围内, 温度对纳米 TiO₂ 的吸附性能影响不大, 而酸性条件下更有利于纳米 TiO₂ 对 f2 噬菌体的吸附.

关键词纳米 TiO₂
f2 噬菌体
吸附动力学
吸附等温线

1 引言

病原微生物的控制是保障饮用水安全的核心因素之一. 病毒致病剂量极低, 且对消毒过程具有较高抗性, 因此水处理出水中的病毒含量直接影响出水水质与工艺的优劣. 我国的生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)并未对水中的病毒含量做出规定, 全球范围内仅美国、加拿大等少数国家在各自饮用水标准中对肠道病毒做出了较为明确的规定——水处理系统对肠道病毒的去除率应达到 99.99% 以上^[1], 以降低病毒感染的几率. 现行的各种饮用水消毒工艺, 如加氯消毒法、臭氧消毒法、紫外消毒法等可在一定程度上降低饮用水中的病毒含量, 但同时伴随有害消毒副产物(DBPs, 如三卤甲烷、卤乙酸和溴酸盐等强致癌物质)的产生.

膜技术的应用为解决上述弊端提供新的途径, 目前一些研究者利用膜技术去除病毒的研究已取得了一定的成果^[2-3], 但其对病毒的去除效果尚有进一步提高的空间. 为了提高膜法处理的出水水质, 研

究者开始着手开发其前处理工艺. 迄今为止, 相关的前处理研究涉及到混凝与吸附等方面, 建立了混凝膜生物反应器(MCBR)与膜吸附生物反应器(MABR)等组合工艺^[4-6]. 由于吸附法具有效率高、速度快、适应性强、不引入副产物等优点, 国内外学者对炭类、腐殖酸类、矿物类、高分子类吸附剂做了大量研究工作. 尤其对投加粉末活性炭(PAC)的 MABR 研究报道较多^[7-9], 但大部分研究仅以常规污染物为去除目标, 对病毒的去除缺乏关注. 文献显示, 采用铝类混凝+MF/UF工艺, 在最佳运行条件下对 QB 和 MS2 两种模型病毒的去除率能达到 6~7 log, 出水检出浓度在 30 pfu/mL 左右^[4-6]. Powell 等^[10]利用活性炭进行吸附的研究结果表明, 其对 MS2 的去除率最高可达 99%.

膜法处理及其耦合工艺的逐步完善增加了对病毒去除效果, 但经过常规吸附材料前处理及膜处理的饮用水中依然能够检出少量病毒, 对敏感人群的健康构成威胁. 这对饮用水中病毒的去除提出了更高的要求, 因此亟需找到一种更为高效的前处理工

艺. 纳米材料的兴起为研究者提供新的思路. 纳米材料具有一些独特的特征, 如比表面积大, 表面能大以及粒径小等, 可以有效增强对病毒的吸附能力, 并将病毒凝聚成微米级别的集合体, 从而有利于膜对病毒的截留. 目前关于纳米材料吸附病毒的文献报道较少. 沈林林等^[11]研究了纳米氧化铁对噬菌体 $\phi 174$ 的吸附效果, 吸附率可达到 99.9%以上. 国外也有研究者将纳米材料用于饮用水中病毒的灭活, 如掺杂银的二氧化钛纳米颗粒^[12]、负载纳米氧化铁的纤维^[13]等. 在众多纳米材料中, 纳米 TiO_2 以其稳定性强、价格相对较低等优点, 受到国内外的广泛关注^[14-16]. 目前关于纳米 TiO_2 在水处理中的研究, 主要集中于光催化降解有机物领域, 对病原微生物特别是病毒吸附的研究极为缺乏. 郑祥等^[17]利用纳米 TiO_2 -膜耦合系统进行实验表明, 在初始浓度 10^7 pfu/mL 的条件下, 在系统稳定运行后, 其最终出水中 f2 模型病毒的浓度在 10 pfu/mL 以下. 且纳米 TiO_2 作为前吸附剂, 还能够通过光催化作用去除部分有机污染物, 具有多重的处理作用.

但是, 纳米 TiO_2 在该系统中对病毒的吸附特性和吸附机理尚不够明确. 本文采用纳米 TiO_2 材料研究其对 f2 噬菌体的吸附特性, 对纳米 TiO_2 吸附病毒的动力学、吸附等温线以及影响因素进行探讨. 并在此基础上初步分析了纳米 TiO_2 对 f2 噬菌体吸附反应的机理.

2 材料与方法

2.1 纳米 TiO_2 材料

本研究采用的 P25 型纳米 TiO_2 由北京科技大学材料科学与工程学院馈赠. 比表面积为 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒径为 21 nm. 利用 JSM-6490 型扫描电镜对纳米 TiO_2 进行表面微观形貌观察, 结果如图 1 所示.

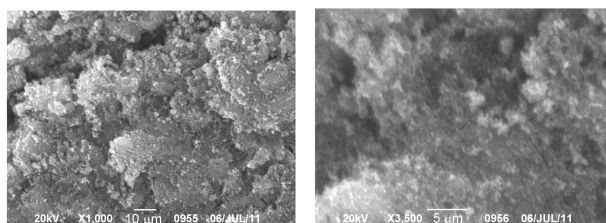


图 1 扫描电镜下纳米 TiO_2 的表面微观形貌

2.2 噬菌体的制备

f2 噬菌体及其宿主菌 *E. coli* 285 均购自军事医学科学院卫生学环境医学研究所. *E. coli* 285 的培养基成分如下: 蛋白胨 10 g, 牛肉膏 3 g, 氯化钠 5 g, 加入 1000 mL 去离子水, 将 pH 值调至 7.3 左右. 上层和下层培养基中, 琼脂添加量分别为 0.8% 和 1.2%~1.5%. 培养基需在 121 °C 的高压蒸汽灭菌锅中灭菌 20 min 以备使用.

f2 噬菌体浓缩液制备方法如下: 宿主细胞接入斜面, 37 °C 下培养 18 h; 由斜面接入液体培养基, 37 °C 下 150 r/min 摇床培养 12 h; 将所得液体培养物 1 mL 接入 100 mL 液体培养基, 在 37 °C 下振荡培养 6~8 h. 接入一接种环噬菌体, 继续培养 6~8 h, 然后加入预先培养 6 h 的幼龄宿主细胞培养物 100 mL, 继续培养 12~14 h; 培养混合物经 4000 r/min 离心 10 min 取上清液, 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤. 滤液即为 f2 噬菌体浓缩液.

2.3 吸附实验方法

实验采用静态吸附方法. 按照纳米 TiO_2 的浓度, 将一定质量的纳米 TiO_2 粉末放入 500 mL 的锥形瓶中, 加入 180 mL 去离子水, 放入超声波仪搅拌 2 h 使其分散均匀. 随后加入 10 mL f2 噬菌体浓缩液, 并补充少量去离子水, 使锥形瓶内反应溶液的总体积为 200 mL. 立即将锥形瓶置于恒温(除温度系列外皆为 20 °C)振荡器上进行振荡吸附, 然后在一定时间间隔取锥形瓶内混合液, 离心分离(4000 r/min, 5 min)后, 收集上清液测定其中的噬菌体浓度. 所有吸附实验均设定两个平行实验. 根据吸附前后 f2 噬菌体浓度差、溶液体积和纳米 TiO_2 用量进行相关计算.

在吸附剂不同投加浓度系列实验中, f2 噬菌体的初始浓度 $c_0 = 2.60 \times 10^7$ pfu/mL, 设计三组纳米 TiO_2 投加浓度 c_T 分别为 2500、250 和 25 mg/L, 吸附反应 2 h 后取样分析; 在动力学实验(时间序列)中, f2 噬菌体的初始浓度 $c_0 = 4.48 \times 10^7$ pfu/mL, 纳米 TiO_2 投加浓度 c_T 确定为 25 mg/L, 取样时间点设置为 5、10、15、20、25、30、45、60、90、120、150、180 min; 在吸附等温线实验(噬菌体浓度系列)中, f2 噬菌体的初始浓度 c_0 (pfu/mL)设计为 6.80×10^2 、 6.80×10^3 、 6.80×10^4 、 6.80×10^5 、 6.80×10^6 , 纳米 TiO_2 投加浓度 c_T 为 25 mg/L, 吸附反应 2 h 后取样分析(根据前面的吸附动力学曲

线确定 2 h 已经达到吸附平衡); 在热力学实验(温度系列)中, 温度设置为 20、25、30、35、40 °C, f2 噬菌体的初始浓度 $c_0 = 2.50 \times 10^7$ pfu/mL, 纳米 TiO₂ 投加浓度 c_T 为 25 mg/L, 反应 2 h 后取样分析; 在初始 pH 值影响实验中, 溶液初始 pH 值用 HCl 与 NaOH 分别调节为 5、6、7、8、9 左右, 具体 pH 值由酸度计测定, f2 噬菌体的初始浓度 $c_0 = 2.98 \times 10^7$ pfu/mL, 纳米 TiO₂ 投加浓度 c_T 为 25 mg/L, 反应 2 h 后取样分析。

2.4 分析方法

采用双层琼脂培养法^[18]对 f2 噬菌体浓度进行测定, 设定为两个平行样品。水样用 0.03 mol/L PBS 缓冲液做梯度稀释或不稀释。接种后的培养皿在 37 °C 的恒温箱中培养 4~6 h 后, 计每皿上的噬菌斑数。噬菌体浓度用每 mL 体积水样的噬菌斑形成单位 pfu 表示。溶液 pH 值采用 PHS-3C 酸度计测定。

2.5 计算方法

$$\text{对数下降值: } LRV = \lg(c_0 / c_t) \quad (1)$$

$$\text{吸附量: } q = 1000 \times (c_0 - c_t) / c_T \quad (2)$$

$$\text{吸附率: } \eta = 100 \times (c_0 - c_t) / c_0 \quad (3)$$

式中, t 为吸附反应时间(min); c_0 与 c_t 分别为初始时刻和 t 时刻 f2 噬菌体的浓度(pfu/mL); c_T 为纳米 TiO₂ 的投加浓度(mg/L)。

3 结果与讨论

3.1 TiO₂ 浓度对 f2 吸附效果的影响

吸附剂的投加量是饮用水处理工艺中吸附单元最重要的工艺参数之一。选择合适的吸附剂投加浓度, 是工艺设计中首先需要解决的问题。为初步调查纳米 TiO₂ 对 f2 噬菌体的吸附效果, 首先利用三组不同浓度的纳米 TiO₂ 进行吸附实验。

实验表明, 在该噬菌体浓度条件下, 三组实验均能在 60 min 左右时达到吸附平衡状态。反应 2 h 后, 溶液中 f2 噬菌体浓度的对数下降值 LRV 与纳米 TiO₂ 的投加浓度呈正相关关系(见图 2), 分别为 3.94 log、1.94 log 和 1.39 log, 吸附率皆达到 95% 以上。这是由于吸附剂投加量增加使吸附总表面积增大, 吸附点位增多, 因而其对噬菌体的吸附增强。这与纳米 TiO₂ 吸附水溶液中硒的结果一致, 随吸附剂用量的增加,

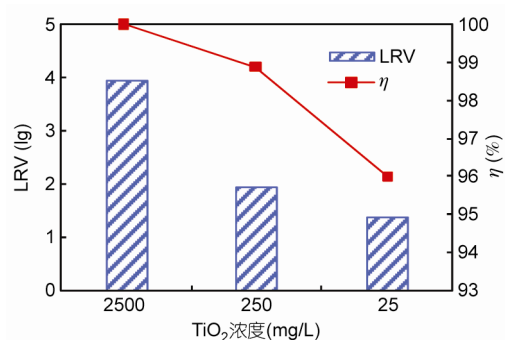


图 2 纳 TiO₂ 投加浓度对吸附效果的影响

吸附率也随之增加^[19]。而随着吸附剂投加浓度的增加, 平衡吸附量 q_e 反而有所下降, 依次为 9.98×10^8 、 1.03×10^8 、 1.04×10^7 pfu/mg, 说明过高浓度的纳米 TiO₂ 反而会导致单位质量吸附剂的吸附效率下降。这一现象被称作“吸附剂浓度效应”^[20], 即平衡吸附量 q_e 不仅由液相平衡浓度 C_e 所决定, 而是 C_e 与吸附剂浓度 W_0 两个变量的函数。在本实验中, 在吸附剂投加量 25 mg/L 的条件下, 吸附率已达 95%, 因此为了充分利用纳米 TiO₂ 的吸附容量, 在后续的实验中, 纳米 TiO₂ 的浓度皆选定为 25 mg/L。

3.2 TiO₂ 对 f2 的吸附动力学研究

溶液中的吸附是一个复杂过程, 吸附质从液相中被吸附到吸附剂颗粒中, 可以分为吸附剂周围流体界膜中吸附质的迁移(外扩散)、吸附剂颗粒内扩散和吸附剂内的吸附反应等过程^[21]。为了研究吸附机理, 设计高效吸附工艺, 确定接触吸附时间, 吸附动力学和传质过程就显得十分重要。

3.2.1 吸附动力学模型

本研究实验结果显示, 纳米 TiO₂ 对 f2 噬菌体的吸附过程明显地分为三个阶段(图 3): 0~30 min 阶段, 吸附量随时间延长急剧上升, 这可能是由吸附剂与吸附质之间强大的物理吸附作用引起; 30~45 min 阶段, 吸附量随时间延长上升速度减慢, 这可能是由于吸附剂的点位已经被充分利用; 45 min 之后为平直曲线, 说明吸附达到平衡, 吸附量由于动态的吸附-解吸附作用而略有波动。通过以上分析可以发现, 纳米 TiO₂ 对 f2 噬菌体的吸附能较快地达到平衡, 45 min 时的吸附率已经达到 88.84%, 吸附量达到 1.59×10^9 pfu/mg。

吸附反应过程常用准一级或准二级动力学反应模型描述^[22~24], 两种动力学模型如下:

(1) Lagergren 准一级动力学方程

$$\lg(q_1 - q_t) = \lg q_1 - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

(2) Ho 准二级动力学方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_2} \quad (5)$$

式中, $k_1(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2(\text{mg}/(\text{pfu} \cdot \text{min}))$ 是吸附速率常数, q_t 为在 t 时间的吸附量(pfu/mg), $q_1(\text{pfu}/\text{mg})$ 、 $q_2(\text{pfu}/\text{mg})$ 是平衡吸附量, $k q_e^2$ 为初始吸附速率 v_0 ($\text{pfu}/(\text{mg} \cdot \text{min})$). 分别以 $\lg(q_1 - q_t)$ 对 t 、 t/q_t 对 t 作图, 对数据进行回归分析. 表 1 给出了从斜率和截距得到的 k_1 、 k_2 、 q_1 、 q_2 及相关系数 R^2 .

从表中可以看出, 准二级动力学方程能较好地描述整个吸附过程, 相关系数 R^2 高达 0.9990. 根据准二级动力学方程得到平衡吸附量为 16.23×10^8 (pfu/mg), 这与吸附 180 min 时得到的吸附量 15.94×10^8 (pfu/mg) 基本一致. 二级动力学方程假设 t 时刻的吸附速率正比于平衡吸附量与此时吸附量的差值的平方. 此模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制, 这种化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用

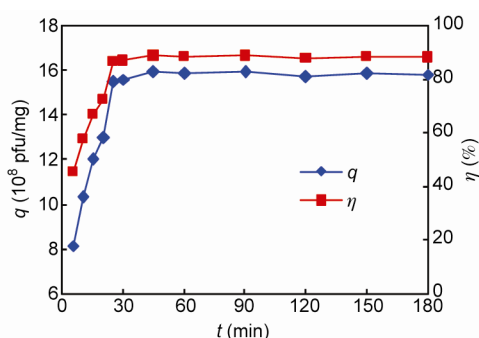


图 3 TiO_2 对 f2 的吸附动力学曲线

表 1 纳米 TiO_2 吸附 f2 噬菌体的动力学方程拟合结果 (0~180 min)

准一级方程		准二级方程	
$k_1 (\text{min}^{-1})$	0.032	$k_2 (\text{mg}/(\text{pfu} \cdot \text{min}))$	1.85×10^{-10}
		$q_{180} (\text{pfu}/\text{mg})$	15.94×10^8
$q_1 (\text{pfu}/\text{mg})$	15.94×10^8	$q_e (\text{pfu}/\text{mg})$	16.23×10^8
		$v_0 (\text{pfu}/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	4.876×10^8
R^2	0.074	R^2	0.999

或电子转移. 准二级吸附动力学方程能够非常好地描述整个吸附过程, 这说明, 纳米 TiO_2 对 f2 噬菌体的吸附遵循化学吸附机理. 准二级动力学模型包含了吸附的所有过程, 如: 外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等, 因此能够更真实地反映 f2 噬菌体在纳米 TiO_2 吸附剂上的吸附机理^[25].

3.2.2 扩散过程

从图 3 可以看出, 在本实验条件下, 在第 45 min 时, TiO_2 对 f2 噬菌体的吸附已趋于平衡, 其中主要吸附过程发生于第 0~30 min 阶段. 在此, 为确定吸附反应的速率控制步骤, 采用 Boyd 液膜扩散方程^[26]和 Weber-Morris 颗粒内扩散速率^[27]公式进行数据拟合分析. 两种方程公式如下:

(1) Boyd 液膜扩散方程

$$\ln(1 - F) = -kt \quad (6)$$

(2) 颗粒内扩散速率方程

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (7)$$

其中, $F = q_t/q_e$, q_t 为 t 时刻的吸附量(pfu/mg), q_e 为平衡吸附量(pfu/mg), k 为液膜扩散速率常数(min^{-1}); k_p 为颗粒内扩散速率常数($\text{pfu}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$), k_p 值越大, 吸附质越易在吸附剂内部扩散^[28]; C 值表示吸附剂周围边界层对吸附过程的影响, C 值越大, 边界层对吸附的影响越大^[28]. 对于公式(7), 如果拟合直线过原点, 说明吸附剂内部扩散是吸附过程的控制步骤. 将实验数据分别以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图, 以 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图, 对应的关系曲线见图 4 和图 5.

从图 5 可以看出, 在第 0~30 min 吸附过程中, 颗粒内扩散方程线性拟合系数 R^2 为 0.973, 高于液膜扩散模型($R^2 = 0.860$), 说明颗粒内扩散是 TiO_2 吸附 f2 噬

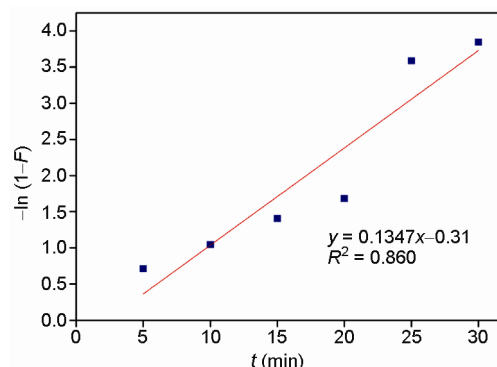
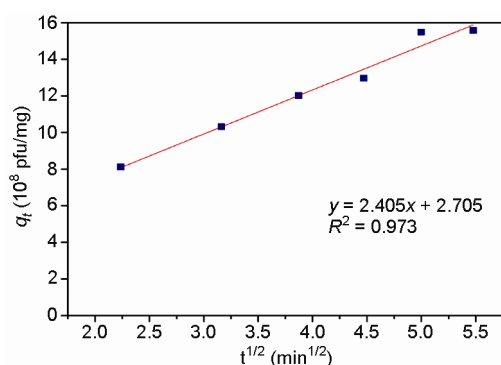


图 4 TiO_2 吸附 f2 液膜扩散方程

图5 TiO₂ 吸附 f2 颗粒内扩散方程

菌体的控制步骤, 其 k_p 高达 $2.405 \times 10^8 \text{ pfu}/(\text{mg min}^{1/2})$. 但颗粒内扩散方程的拟合曲线不经过原点, 说明颗粒内扩散控制不是唯一的速率控制步骤, 吸附速率同时还受颗粒外扩散过程(如表面吸附和液膜扩散)的控制, 整个吸附过程是由多种动力学机理共同作用的结果^[25, 29]. 纳米 TiO₂ 对钼的吸附也表现出上述规律, 颗粒内扩散是吸附过程控制步骤, 但吸附剂周围液相边界层向粒子表面的扩散过程不可忽略^[30]. 对整个吸附过程进行颗粒内扩散方程拟合结果表明, 在第 30~120 min 阶段, 拟合曲线几乎接近水平, k_p 极小, 表明颗粒内扩散已经很难继续进行.

3.3 TiO₂ 对 f2 的吸附等温线

吸附等温线反映不同平衡浓度下吸附剂对吸附质的平衡吸附量, 是吸附剂对吸附质亲和力强弱和容量大小的重要表征. 目前有多种不同的等温吸附模型, 但其中应用最为广泛的是 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型^[10]. 本研究结果表明, 纳米 TiO₂ 对浓度为 $10^2 \sim 10^7 \text{ pfu/mL}$ 范围内的 f2 噬菌体的吸附更吻合 Freundlich 等温吸附模型(见图 6), R^2 高达 0.9993, 方程式为 $q_e = 27.4C_e^{1.24}$. 说明纳米 TiO₂ 对 f2 噬菌体的吸附更接近于非均质的、多层的吸附类型. Freundlich 等温吸附的标准方程为 $q_e = kc_e^{1/n}$, 本实验组的 $1/n$ 为 1.24, 介于 1 到 2 之间, 证明 f2 噬菌体对纳米 TiO₂ 而言, 属于较易吸附类吸附质; 而且随着吸附质浓度的增加, 吸附质和吸附剂亲和力增大, 吸附率不断提高, 属于非优惠吸附. 这与沈林林^[11]所研究的纳米氧化铁的吸附特性不相一致, 说明随着 f2 噬菌体浓度增加, 系统表现出“协同吸附”, 对于吸附去除高浓度的病毒具有很好的适应性.

3.4 温度对 f2 吸附效果的影响

温度不仅会提高反应速率, 同时对反应平衡也会有影响. 该组实验表明, 随着温度的升高, 平衡吸附量表现出一定程度的下降, 但不是很显著(见图 7). 这一趋势可能说明 f2 噬菌体在纳米 TiO₂ 上的吸附是放热反应. 因此在选择纳米 TiO₂ 作为吸附剂时, 要在充分权衡较高温度会促进反应速率, 同时又会降低吸附量的双重影响的基础上, 尽量创造条件以达到理想的温度. 但总体来说, 温度对纳米 TiO₂ 的吸附性能影响不大, 该特点使得纳米 TiO₂ 作为噬菌体吸附剂在水处理中的应用受季节和水温的影响较小, 有利于广泛使用. 这与王华等^[31]利用国产活性炭吸附 f2 噬菌体的研究结果相一致, 温度对吸附效果的影响并不显著.

3.5 初始 pH 值对 f2 吸附效果的影响

溶液 pH 值决定反应体系内游离 H^+ 与 OH^- 的浓度, 对吸附剂与吸附质的稳定性、分散性、物种形成与带

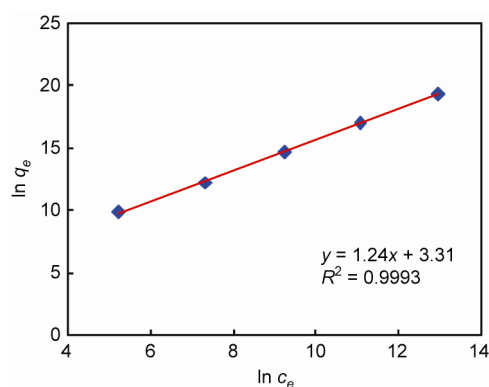
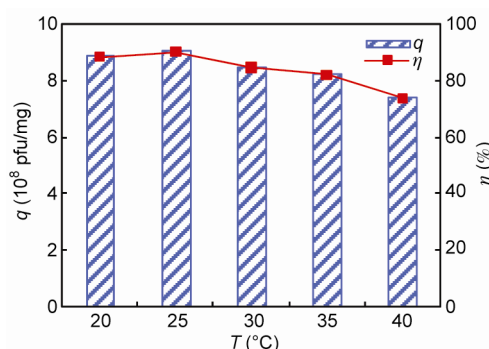
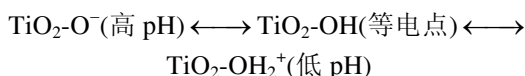
图6 纳米 TiO₂ 对 f2 噬菌体的 Freundlich 吸附等温线

图7 温度对吸附效果的影响

电状态产生一定的影响, 从而进一步影响吸附剂对吸附质的吸附作用. 本实验结果表明, 纳米 TiO_2 吸附剂对 f2 噬菌体的平衡吸附量随 pH 值的不同有较为明显的变化趋势, 即酸性条件下更有利于吸附, 随着 pH 值的增大吸附能力有所下降(图 8). 特别是当 pH 值从 8 升高到 9 时, 吸附率下降了 10 余个百分点.

一般噬菌体的等电点 pI 在 3~6 之间. 而工业生产的纳米 TiO_2 粉末等电点一般偏酸性^[32], 纳米 TiO_2 溶于水时, 其表面吸附的水分子因为极化作用而发生解离形成羟基, 羟基在不同的 pH 值时得失质子而带电荷^[33].



因此, f2 噬菌体与纳米 TiO_2 在酸性条件下更容易带上相反电荷, 或者带上微量的相同电荷, 从而产生静电引力, 或者较小的静电斥力, 进一步促进吸附, 或者仅产生十分微弱的阻碍作用. 反之在碱性条件下,

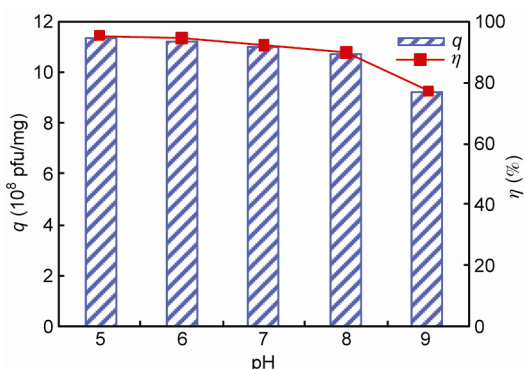


图 8 溶液初始 pH 值对吸附效果的影响

纳米 TiO_2 粉末和 f2 噬菌体必然都会带上负电荷, 且带电量随着 pH 值的升高而增多, 因此会产生较大的静电斥力, 抑制了吸附的顺利进行. 另一方面, 可能由于 f2 噬菌体与 OH^- 存在着竞争吸附, pH 值上升, OH^- 增加, 减少了吸附点位, 从而降低吸附能力. 因此, 在酸性条件下, 可以考虑减少吸附剂的投加量, 也能够达到较好的吸附效果. 另外有研究表明, pH 值对纳米 TiO_2 的分散性至关重要^[34, 35], 好的分散体系有助于吸附, 而纳米 TiO_2 自身发生团聚时吸附能力则会大大下降.

4 结论

纳米 TiO_2 可以有效地吸附 f2 噬菌体, 其吸附效果受到吸附剂投加浓度、吸附质浓度、温度、pH 值等因素的影响. 实验结果表明:

(1) 虽然增加纳米 TiO_2 投加量会提高对 f2 噬菌体的吸附率, 但过高浓度的纳米 TiO_2 反而会导致单位质量吸附剂的吸附效率下降.

(2) 准二级吸附动力学方程能够非常好地描述整个吸附过程, 纳米 TiO_2 对 f2 噬菌体的吸附遵循化学吸附机理; 吸附过程受颗粒内扩散控制, 但颗粒内扩散控制不是唯一的速率控制步骤, 整个吸附过程是由多种动力学机理共同作用的结果.

(3) 纳米 TiO_2 对 f2 噬菌体的吸附符合 Freundlich 等温吸附模型.

(4) 实验范围内, 温度对纳米 TiO_2 的吸附性能影响不显著; 纳米 TiO_2 对 f2 噬菌体的吸附随着 pH 值上升呈下降趋势.

致谢 本工作得到国家“十一五”重大科技专项 (2009ZX07209-005)、哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目 (ES201005) 和北京市自然科学基金 (8123043) 资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 张云, 刘燕, 张强, 代瑞华, 刘翔. 饮用水标准中病毒指标应用现状及研究进展. 中国公共卫生, 2010, (5): 540-542
- 郑祥, 刘俊新. MBR 对污水中病毒的去除机制和影响因素研究. 中国科学 B 辑: 化学, 2007, 4(37): 390-396
- 郑祥, 吕文洲, 杨敏, 刘俊新. 膜生物反应器去除污水中病毒的实验研究. 科学通报, 2005, 2(50): 117-122
- Shirasaki N, Matsushita T, Matsui Y, Kobuke M, Ohno K. Comparison of removal performance of two surrogates for pathogenic waterborne viruses, bacteriophage Qβ and MS2, in a coagulation-ceramic microfiltration system. *J Membr Sci*, 2009, 326(2): 564-571
- Fiksdal L, Leiknes T. The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water. *J Membr Sci*, 2006, 279(1): 364-371
- Matsushita T, Matsui Y, Shirasaki N, Kato Y. Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a

- coagulation-ceramic microfiltration hybrid system. *Desalination*, 2005, 178(1): 21–26
- 7 Cooper C, Burch R. Mesoporous materials for water treatment processes. *Water Res*, 1999, 33(18): 3689–3694
- 8 Satyawali Y, Balakrishnan M. Performance enhancement with powdered activated carbon (PAC) addition in a membrane bioreactor (MBR) treating distillery effluent. *J Hazard Mater*, 2009, 170(1): 457–465
- 9 Tian J, Liang H, Yang Y, Tian S, Li G. Membrane adsorption bioreactor (MABR) for treating slightly polluted surface water supplies: as compared to membrane bioreactor (MBR). *J Membr Sci*, 2008, 325(1): 262–270
- 10 Powell T, Brion G M, Jagtoyen M, Derbyshire F. Investigating the effect of carbon shape on virus adsorption. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(13): 2779–2783
- 11 沈林林, 赵炳梓, 张佳宝, 陈吉, 张辉. 背景溶液对纳米氧化铁吸附病毒的影响. *环境科学*, 2010, 31(4): 983–989
- 12 Liga MV, Bryant EL, Colvin VL, Li Q. Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment. *Water Res*, 2011, 45(2): 535–544
- 13 Nangmenyi G, Li X, Mehrabi S, Mintz E, Economy J. Silver-modified iron oxide nanoparticle impregnated fiberglass for disinfection of bacteria and viruses in water. *Mater Lett*, 2011, 65(8): 1191–1193
- 14 Lydakis-Simantiris N, Riga D, Katsivela E, Mantzavinos D, Xekoukoulotakis NP. Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Desalination*, 2010, 250(1): 351–355
- 15 Wu X, Su P, Liu H, Qi L. Photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light with Nd-doped titanium dioxide films. *J Rare Earths*, 2009, 27(5): 739–743
- 16 Herrmann JM, Duchamp C, Karkmaz M, Hoai BT, Lachheb H, Puzenat E, Guillard C. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *J Hazard Mater*, 2007, 146(3): 624–629
- 17 郑祥, 雷洋, 陈迪, 王志伟. 膜吸附反应器(MAR)对饮用水系统中病毒的去除. *中国科学: 化学*, 2012, 42(10): 1479–1486
- 18 H A M. *Bacteriophages*. New York: Interscience Publishers Inc, 1959: 443–451
- 19 张蕾, 刘娜, 康平利, 杨丽君. 纳米 TiO₂ 对去除水溶液中硒的吸附性能研究. *化学通报*, 2009, (11): 1013–1018
- 20 Voice TC, Weber WJ. Sorbent concentration effects in liquid/solid partitioning. *Environ Sci Technol*, 1985, 19(9): 789–796
- 21 钟倩倩, 岳钦艳, 李倩, 李颖, 许醒, 高宝玉. 改性麦草秸秆对活性艳红的吸附动力学研究. *山东大学学报(工学版)*, 2011, 1(1): 133–139
- 22 Ho YS, Mckay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf Environ Prot*, 1998, 76B(4): 332–340
- 23 Ho YS, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 1999, 34(5): 451–465
- 24 Ho YS, Mckay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res*, 2000, 34(3): 735–742
- 25 Khaled A, El NA, El-Sikaily A, Abdelwahab O. Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies. *J Hazard Mater*, 2009, 165(1-3): 100–110
- 26 李明愉, 曾庆轩, 冯长根. 离子交换纤维对阿魏酸的吸附和解吸研究. *中国药理学杂志*, 2005(1): 45–48
- 27 王学江, 张全兴, 李爱民, 陈金龙. NDA—100 大孔树脂对水溶液中水杨酸的吸附行为研究. *环境科学学报*, 2002, 22(5): 658–660
- 28 Ozer A, Akkaya G, Turabik M. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. *J Hazard Mater*, 2005, 126(1-3): 119–127
- 29 Xu X, Gao B, Wang W, Yue Q, Wang Y, Ni S. Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: characteristics, kinetic and column studies. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2009, 70(1): 46–52
- 30 张蕾, 刘雪岩, 姜晓庆, 李琦, 康平利. 纳米 TiO₂ 对钼(VI)的吸附性能. *中国有色金属学报*, 2010(2): 301–307
- 31 王华, 黄海, 郝越力. 三种国产活性炭吸附去除水中病毒能力的比较. *环境与健康杂志*, 2008, 25(7): 611–615
- 32 丘永樑, 陈洪龄, 汪效祖, 徐南平. 水热法制备纳米 TiO₂ 及其等电点的研究. *高校化学工程学报*, 2005, 1(1): 129–133
- 33 Mills A, Porter G. Photosensitized dissociation of water using dispersed suspensions of n-type semiconductors. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1982, 78(78): 3659–3669
- 34 郭文录, 王文明, 国晓军, 吕秀波. 纳米 TiO₂ 水分散体系稳定性的研究. *应用化工*, 2009, 2(2): 267–269
- 35 丁延伟, 范崇政. 纳米二氧化钛表面包覆的研究. *现代化工*, 2001, 7(7): 18–22

Adsorption characteristics of f2 bacteriophage onto nanometer titanium dioxide

ZHENG Xiang^{1,2*}, LEI Yang², CHEN Di², CHENG Rong^{2*}

1 State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (SKLUWRE); Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

2 School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China

*Corresponding authors (email: zhengxiang7825@163.com; chengrong@ruc.edu.cn)

Abstract: In order to improve the removal efficiency of virus of drinking water system, f2 phages were used as the model virus to study the adsorption characteristics of nanometer TiO₂ for virus. The effect of different TiO₂ adsorbent dosages, f2 phages concentration, reaction temperatures and pH values on the efficiency of adsorption was tested. The results show that the adsorption of f2 phages on the surface of nanometer TiO₂ can be explained by pseudo-second adsorption dynamic model and follow the chemical adsorption mechanism, and particle inside diffusion is the control step of the rate of adsorption progress, but not the only control step. The adsorption of natural TiO₂ for f2 phages meets Freundlich adsorption isotherms model ($q_e = 27.4 \cdot C_e^{1.24}$), which belongs to the multilayer adsorption type. In the range of 20–40 °C, temperature influenced the adsorption capacity in a very minor way, whereas under acidic condition f2 phages were more likely to adsorb on nanometer TiO₂.

Keywords: nanometer TiO₂, f2 phages, adsorption kinetics, adsorption isotherm