

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022031407

林敏怡, 曹菁, 焦奕木, 等. 太阳能光热催化消毒工艺研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2496-2504.

LIN Minyi, CAO Jing, JIAO Yimu, et al. Recent advances of nanomaterial-enabled photothermal catalysis enhanced solar water disinfection process[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(8): 2496-2504.

太阳能光热催化消毒工艺研究进展*

林敏怡¹ 曹菁² 焦奕木² 夏德华^{2**}

(1. 广东省环境保护产业协会, 广州, 510045; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510275)

摘要 水体中的病原微生物对人类健康构成了巨大威胁. 传统太阳能水消毒 (solar disinfection, SODIS) 具有太阳能利用率不够高及杀菌效率低等缺陷, 通过纳米光热催化材料为强化 SODIS 提供了一种具有前景的解决策略. 本文系统总结了近年来光热催化剂的研究进展, 介绍了多种光热催化材料的光热转换效率和杀菌性能, 并对其提高光热催化材料的光热转换和光热性能的方法原理进行了分析; 进一步阐述了活性物种和热能的协同攻击对微生物的光热催化杀菌机制; 概述了光热催化杀菌系统的未来问题与展望.

关键词 光热催化, 活性氧, 热量, 纳米材料, 灭菌机理.

Recent advances of nanomaterial-enabled photothermal catalysis enhanced solar water disinfection process

LIN Minyi¹ CAO Jing² JIAO Yimu² XIA Dehua^{2**}

(1. Guangdong Association of Environmental Protection Industry, Guangzhou, 510045, China; 2. School of Environmental Science and Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, China)

Abstract The pathogenic microorganisms in water pose a great threat to human health. Photothermocatalytic disinfection using nanomaterials has offered a promising and effective strategy to address the challenges in solar water disinfection (SODIS). This review systematically summarized recent advances in developing photothermal catalysts, the light-to-heat conversion and disinfection performance of a variety of photothermocatalytic nano-materials were presented, and how to improve the photothermal conversion and photothermal performance of nano-materials was also analyzed; the photothermocatalytic disinfection mechanism of microorganisms by the coordinated attack of reactive oxygen species (ROSs) and thermal energy was further elaborated; future challenges and opportunities associated with the development of cost-effective photothermal disinfection systems were also outlined.

Keywords photothermal catalysis, ROSs, heat, nanomaterials, disinfection mechanisms.

2022年3月14日收稿(Received: March 14, 2022).

* 国家自然科学基金(21976214), 广东省自然科学基金杰出青年基金(2022B1515020097)和中山大学本科教学质量工程建设项目(ESE384(2021), ESE284(2021-2022))资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976214), Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of Guangdong Province (2022B1515020097) and Undergraduate Teaching Quality of Sun Yat-Sen University(ESE384(2021), ESE284(2021-2022)).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: xiadehua3@mail.sysu.edu.cn

清洁水和卫生设备供应不足是全球性最大的挑战之一,特别是在中低收入国家和地区^[1]。据报道,世界上有 21 亿人不能或难以获得清洁安全的供水^[2-3]。氯化和臭氧化是最为广泛使用的化学消毒方法^[4-5]。它们能够有效地杀死有害微生物,但仍存在一些问题。例如,氯化处理会导致致癌消毒副产物(disinfection byproducts, DBPs)的形成,甚至会引发军团杆菌等耐氯病原体的生长,以及在处理后的水中产生不良的气味^[6-7]。臭氧化同样会产生有害的 DBPs,在大规模臭氧生产、储存和运输过程中还体现出急性毒性和腐蚀性特征^[8-10]。相对来讲,煮沸是一种有效常用且不会产生 DBPs 的家庭水处理方法^[11-12],但由于其需要大量额外供能而不适于大规模水消毒。此外,与煮沸相比,使用免费阳光的 SODIS 技术更加具有可持续性。根据光热催化材料的存在与否,将 SODIS 分为光热催化杀菌和紫外线杀菌。紫外线杀菌是利用 UVC 和 UVB(200—280 nm)来破坏 DNA,形成胸腺嘧啶二聚体来阻断繁殖并灭活微生物^[11]。然而,紫外线在太阳光谱中占比极低(约 4%),导致对水的消毒效率低下,尤其是对病毒。早期研究表明,需要超过 30 h 的太阳光照射,才能灭活 99.9% 的噬菌体 MS2^[13]。相比之下,光热催化杀菌主要通过光热催化材料产生热量和活性氧物种(ROSs)来协同灭菌,更加具有广谱灭菌性,包括对 VBNC(viable but non-culturable)细菌以及病毒都有高灭活效率^[14-15]。优良的光热催化材料对紫外光、可见光甚至红外光都能产生响应,从而充分利用太阳能。因此,光热催化消毒法在实际水杀菌,特别是在终端(point of use, POU)水处理中展现出强大的应用潜力。

1 光热催化杀菌纳米材料(Photothermal disinfection by nanostructures)

常用的光热材料包括(1)通过局域表面等离子体共振效应(SPR)来转换光热的纳米金属及其化合物,如金、银、铂、镍和铜等;(2)直接吸收光子热量的碳材料如炭黑,碳量子点、碳纳米管,石墨烯等;(3)具有红外响应光催化效应的半导体材料如窄隙半导体(CuS、黑磷)、重掺杂半导体(WO_{3-x} 、 MoO_{3-x})等。这些光热材料具有高消光系数 ϵ 和高光热转换效率 η ,能够有效吸收光辐射电磁波且不让其发散,并将其快速转换为热量,因此利于实现太阳能高效利用。

1.1 等离子体 NPs(nanoparticles)

贵金属(如 Au、Ag 和 Pt)是应用最广泛的等离子体纳米颗粒,表现出良好的光热催化杀菌性能。贵金属的光热活性在很大程度上取决于其形态、颗粒大小、颗粒间排列和周围环境^[16-18]。以金纳米颗粒为例,虽然比表面积和活性位点数会随着颗粒的减小而增加,但较小的颗粒直径可能会使较多 Au 原子被覆盖,从而导致 SPR(surface plasmonic resonance)强度下降。根据之前的研究,表现出最有效的光热催化杀菌效果的 Au NPs 的最佳直径为 2—40 nm^[16];但当 Au 颗粒被控制为粒径小于 2 nm 的 Au 团簇时,SPR 几乎可以忽略^[17]。在高温和近红外辐照下,Au NPs 或 Au 纳米棒会形成较大的团聚体,导致比表面积减小和催化活性降低^[18]。Au 的形状也会显著影响其光热催化性能。Loeb 等制备了 Au 纳米立方体(nanocubes, NCs)和纳米棒(nanorods, NRs),并比较了它们的光热催化杀菌性能^[1]。Au NRs ($25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)能分别杀灭约 5.6×10^6 、 5.5×10^6 、 1.61×10^6 CFU $\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 K-12 大肠杆菌、MS2 噬菌体和 PR772 噬菌体,而 Au NCs 在相同条件下对上述微生物率仅灭活约 4.1×10^6 、 2.0×10^6 、 0.51×10^6 CFU $\cdot\text{mL}^{-1}$ 。结果表明,Au NRs 在光热催化杀菌过程中表现出更高的潜力,而 Au NRs 具有高生物相容性和低细胞毒性。

考虑到纯贵金属纳米颗粒的光稳定性低、易在近红外辐射下聚集等缺点,随后设计和制备了贵金属基复合材料来解决上述问题。Zhao 等制备了负载 Au NRs 的多隔室介孔二氧化硅 NPs(mesoporous silica, MMSN@AuNR),发现其具有超高的光稳定性和优异的光热催化活性^[19]。MMSN@AuNR 能在 808 nm 近红外光照射下快速杀死细胞,并在 11 次照射启动/关闭的循环后保持高灭菌效率。MMSN@AuNR 比纯 Au NRs 具有更高的稳定性,这主要是由于 MMSN 的保护能有效抑制 Au NRs 在近红外光下的团聚。

为降低材料成本,采用廉价的非贵金属如镍(Ni)和铜(Cu)作为替代等离子体材料。例如,He 等开发了 Ni-TiO₂ 异质结构,并在该系统中观察到 SPR 介导的载流子转移^[20]。在可见光照射下,Ni 通过等离子体激发产生热电子和热空穴。然后热载流子从 Ni 转移到 TiO₂,占据氧空位,产生 Ti³⁺,并固定在 TiO₂ 的表面氧上。Ni NRs 负载的氧化石墨烯(Ni/RGO)表现出高效的光热转换,在氙灯($850 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

照射 400 s 内将水从 25 °C 加热到 50 °C 以上^[21]. 虽然贵金属纳米颗粒表现出了强光热转换能力, 但其高成本限制了其大规模应用. 因此, 更经济的廉价金属或非贵金属光热催化剂在抗菌应用中受到关注.

1.2 碳 NPs

宽而强的光吸收能力使碳纳米颗粒能够进行高效光热催化反应. 碳纳米颗粒, 如碳黑、碳纳米管、碳纤维和纳米氧化石墨烯等, 具有完整的紫外-可见-近红外吸收, 已被广泛开发并应用于杀菌^[1]、产生蒸汽^[22] 和有机物聚合^[23]. 与金属基材料相比, 碳纳米颗粒作为光热催化剂除了具有广谱吸收特性外, 还具有成本低、光腐蚀少、无金属释出等优点.

碳黑优异的光热转换性能已被广泛报道. Han 等证明了碳黑粉末及其纳米流体在 200 nm 到 2500 nm 的宽波长范围内表现出良好的吸收^[24]. 在光照射下, 碳黑纳米流体的温度在 42 min 内从 24.4 °C 上升到 38.4 °C, 而纯水的温度仅上升到 31.2 °C, 表明了碳黑良好的光热转换能力. Loeb 等人工作中^[1] 表明, 在日光照射(AM 1.5G)时长分别为 60 min 和 100 min 的条件下, 碳黑纳米颗粒对大肠杆菌几乎无杀灭效果, 对噬菌体 MS2 有轻微杀灭效果. 与纯碳黑和 Au 相比, 其复合膜材料对噬菌体 PR722 的光热催化灭活作用增强.

碳纳米管(carbon Nanotubes = CNTs), 由于其大表面积、优秀的光学性能(如高效光热转换和广谱吸收)和高光热导率, 已成为一种很有前途的抗菌材料. 将碳纳米管与等离子体材料复合已被证明是提高光热效率的有效策略. 在模拟日光照射(AM 1.5)下, 将等离子体 Ni NPs 嵌入 N 掺杂 CNTs 的表面温度在 2 min 内迅速上升至 56.8 °C, 展现了有效的光热转换能力^[25]. Ag 修饰的多壁碳纳米管(MWCNTs)表现出更高的导热性和光热活性, 在 670 nm 照射下实现了细胞的有效光热消融^[26]. Sun 等报道了一种 Au 纳米颗粒/羧基功能化的碳纳米管(AuNP/CNT-COOH)^[27] 具有优异的光热转换能力. 在 852 nm 激光的照射下, 这种碳纳米管基材料可以将水从约 20 °C 加热至 75 °C.

氧化石墨烯纳米复合材料具有强烈的近红外光吸收、光催化活性和“纳米刀”效应, 可实现有效光热催化杀菌. 值得注意的是, 纯氧化石墨烯表现出有限的光热转换效率, 在近红外照射 8 min 后温度只有小幅升高^[28]. 因此, 人们制造了不同的氧化石墨烯基复合材料, 并将其应用于水消毒. 氨基化的氧化石墨烯(GO-NH₂)纳米片可以通过静电引力轻易吸附细菌细胞, 并表现出显著增强的光热催化抗菌性能^[29]. 如图 1, 在白光照射(159 mW·cm⁻²)下, GO-NH₂ 浓度为 0.10 mg·mL⁻¹ 和 0.25 mg·mL⁻¹ 时, 水的温度分别从 20.5 °C 快速上升至 55.5 °C 和 81.4 °C. GO-NH₂ 纳米片对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的光热催化抗菌活性分别提高了 16 倍和 32 倍. 此外, 通过扫描电镜观察发现 GO-NH₂ 纳米片的锐利边缘所产生的“纳米刀”效应在细菌失活中起着关键作用.

1.3 缺陷型光催化剂

在光催化剂中制造缺陷结构(也称为空位), 通过空位可以缩小能带隙、促进电荷转移和/或引起局部 SPR 效应, 从而可以使宽带隙半导体产生近红外光诱导的光热催化性能. 例如, 被广泛报道的存在氧缺陷的 WO_{3-x}^[30], In₂O_{3-x}^[31–32], ZrO_{2-x}^[33] 和 MoO_{3-x}^[34–35] 等光催化剂, 不仅在可见光到近红外光区域表现出可调谐的光吸收, 而且可以通过调控颗粒尺寸和氧缺陷的比例^[36] 来进一步增强其光热催化性能. 然而, 吸附在空位上的 O₂ 和 H₂O 会导致氧缺陷光催化剂被氧化, 故存在化学不稳定性. 构建缺陷型复合材料被认为是提高稳定性和光催化活性的有效策略^[37]. 例如, Zhang 等通过一锅水热法制备了 WO_{3-x}/C 纳米片^[30], 其中氧空位和碳涂层的存在显著延长了可见到红外光区域的光吸收带. 除了提高光催化性能外, 碳涂层还促进了电荷载流子的分离, 从而提高了光热催化效率. 在 Zhao 等^[38] 的另一项研究中, 半金属 Bi 与有氧缺陷的 BiO_{1-x}I 结合, 形成 Bi/BiO_{1-x}I 复合材料, 具有光热协同催化消毒能力. Bi 和氧空位不仅在 600—1400 nm 范围内引起了表面等离子体效应, 而且还显著增加了光生电子和空穴的生成量. 机理研究表明, 活性物种(¹O₂, h⁺和·O₂⁻)与热协同作用可有效灭活细菌.

1.4 窄带隙光催化剂

窄带隙半导体, 如磷系催化剂、MoS₂、Bi₂S₃ 和 CuS 等, 表现出很强的近红外吸收, 也有有用作光热催化剂的潜力. 磷是一种地球富含的非金属元素, 有 3 种同素异形体, 即红、黑、白磷. 其中红磷(red Phosphorus, RP)和黑磷(black Phosphorus, BP)可作为光催化剂或光热催化剂来实现光催化和/或光热消毒. BP 和 RP 都是无毒的, 具有生物相容性, 但 RP 比 BP 更具成本效益^[39]. Zhang 等评估了在不同照

射波长下 Ti-RP/GO 薄膜的光热灭菌效果^[40]. 在模拟日光照射下, Ti-RP/GO 膜在 20 min 内迅速灭活 99.9% 金黄色葡萄球菌和大肠杆菌 (1×10^7 CFU·mL⁻¹). Li 等将 BP 纳米片作为 POU 末端水消毒系统中的光热催化剂^[41]. 在该体系中, 壳聚糖水凝胶与黑色 BP 纳米片逐层叠加形成了三明治式过滤器. 基于 BP 纳米片的过滤器表现出优异的近红外光驱动的光热特性, 能够实现高杀菌温度 (> 140 °C), 导致粘附的枯草芽孢杆菌和大肠杆菌完全失活. 其他含硫半导体如 MoS₂ 织物的表面温度迅速上升到 77 °C 左右, 并伴随着 ROS 例如 ·O₂⁻ 的产生. 结果表明, MoS₂ 织物对革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌 (细胞密度 = 1×10^6 CFU·mL⁻¹) 均有有效的灭活效果, 3 h 内的抑菌效率分别为 58% 和 60% 左右. 这些窄带隙半导体不仅可以作为光热剂直接灭活细菌, 还可以作为释放热敏性药物的载体进行间接抗菌处理.

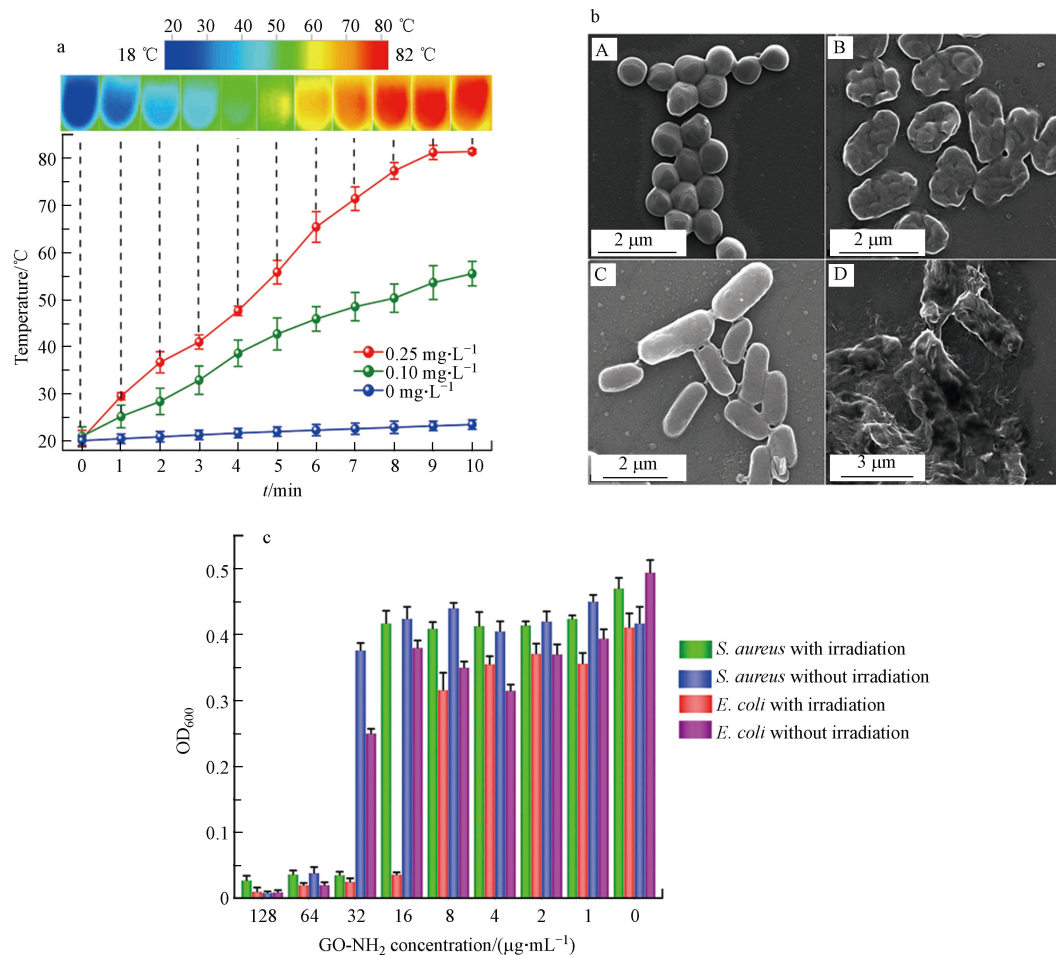


图 1 (a) 在光照射下不同 GO-NH₂ 的升温曲线; (b) GO-NH₂ 作用 2min 前后金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的图像; (c) 不同浓度的 GO-NH₂ 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的灭活^[29]

Fig.1 (a) Heating curves of GO-NH₂ with different catalyst concentrations irradiated by white light ($159 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). (b) SEM images of (A, B) *S. aureus* and (C, D) *E. coli* before and after interaction with GO-NH₂ for 2 min. (c) Growth inhibition of *S. aureus* and *E. coli* after the photothermal treatment by GO-NH₂.

1.5 MOFs (Metal organic Frameworks)

MOFs 是一类新兴的多孔固体催化剂, 含有与有机配体配位的金属离子/团簇. 它们作为抗菌材料时主要是利用生物毒性金属离子的释放^[42]. 此外, MOFs 通常具有较宽的带隙, 例如, MOF-5 的带隙为 3.4 eV^[43-44], ZIF-8 为 3.87 eV^[45], 使得它们不适合宽光谱响应和光热转换. 然而, 考虑到金属离子或有机配体的合理调节赋予了 MOFs 在分子水平上的高设计性, MOFs 展示出用于抗菌处理的光热催化剂的潜力. Wang 等发现通过在空气中 200 °C 下对 ZIF-8 NPs 进行简单的热处理, 会改变 ZIF-8 中配体结构 (例如, 生成了 —N=C=O 键), 进而造成 ZIF-8 MOF 的光吸收从紫外到可见和近红外区域的显著延长^[45]. 此研究证明了宽带隙 MOFs 作为光热催化剂的可行性. 此外, 一些 MOFs, 比如 PCN-224 ($E_g =$

1.81 eV)^[46], IRMOF-M2a ($E_g = 1.5$ eV)^[43], 和 Sr-MOF ($E_g = 2.3$ eV)^[43], 表现出窄带隙和宽光谱吸收的性质, 也可以用于光热催化剂. Wu 等通过将 Cu^{2+} 引入卟啉环的核心, 开发了一种 Cu 掺杂的 PCN-224 MOF^[47], 能够高效光热催化灭菌. 一方面, 掺杂的 Cu^{2+} 促进了载流子的转移, 从而促进了 ROSs 的生成, 例如 $^1\text{O}_2$ 等的生成. 另一方面, 由于 d-d 跃迁, Cu^{2+} 在 660 nm 处表现出了额外的吸光, 并增强了光热转换. 由于协同作用, 在 660 nm 光照射 ($0.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) 下 20 min 内, Cu 掺杂的 PCN-224 对金黄色葡萄球菌的抗菌效果达到 99.71%. 表 1 为近几年报道的光热催化剂及其细菌杀菌性能.

表 1 最近报道的纳米结构的光热细菌失活性能的比较

Table 1 Comparison of the photothermal bacterial inactivation by the recently reported nanostructures

催化剂 Catalysts	辐照(强度) Irradiation(intensity)	催化剂浓度/($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) Catalyst concentration	光热杀菌性能 Photothermal disinfection performance	参考文献 References
Au纳米棒	模拟日光	4.93×10^{-3}	100 min内, 分别灭活 $5.6\text{-lg CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $5.5\text{-lg CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $1.6\text{-lg CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右的大肠杆菌K-12、MS2噬菌体和PR772噬菌体	[1]
Ni/rGO	808 nm 激光 ($2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.025	8 min内, 对 $2\times 10^6 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的大肠杆菌和枯草芽孢杆菌分别达到99.6%和99.5%的灭活率	[28]
GO-NH ₂	白光($0.159 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.032	10 min内, 对 $10^7 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的灭活率超过90%	[29]
RP	模拟日光 ($0.2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.2	20 min内, 对 $5\times 10^6 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 金黄色葡萄球菌的灭活率达到99.98%	[39]
Ti-RP/GO	模拟日光 ($0.2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	N.A.	15 min内, 对 $10^7 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的大肠杆菌的灭活率达到99.91%	[40]
WO _{3-x} /C	带有700 nm截止滤光片的 氙灯($0.2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	1	40 min内, 灭活了 $1.2\times 10^7 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的大肠杆菌	[30]
碳化ZIF-8	808 nm 激光 ($3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.16	10 min内, 对 $10^7 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的金黄色葡萄球菌的灭活率达到80%左右	[43]
PB-PCN-224	600 nm LED ($0.3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	1	15 min内, 对 $1\times 10^7 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的金黄色葡萄球菌的灭活率达到99.84%	[47]

2 光热催化杀菌机制(Photothermal disinfection mechanism)

2.1 高温和 ROSs 对微生物的攻击

如前所述, 在光照射下, 光热催化材料会通过光热转换产生局部高温和/或通过光催化和热催化生成 ROSs 进行协同作用, 如图 2^[14]. 在光热催化材料界面会形成局部热场而升温至约 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上^[48-49]. 光热催化材料表面的高温会导致蛋白质变性, 导致微生物一旦接触到材料表面就会迅速失活. 局部热场会扩散到周围环境, 导致体相及水溶液温度升高. 当细菌暴露于亚沸温度溶液 ($55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$) 时, 细胞膜上的蛋白质和脂质将被破坏^[50]. 随后, 酶、核酸和其他胞内成分随着照射时间的延长而失活, 这与巴氏杀菌相似. 同时, 生成的 ROSs 攻击细胞会诱导微生物产生氧化应激以致生理系统紊乱, 进而导致细胞膜破裂、胞内成分(如蛋白质、核酸、 K^+ 等)的泄漏氧化以及细胞的最终死亡.

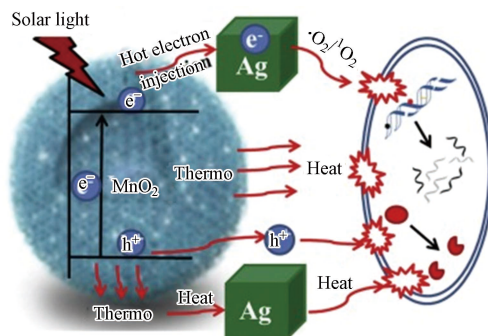


图 2 Ag/MnO₂ 光热催化杀菌机理图^[14]

Fig.2 Scheme of photothermal catalytic inactivation over Ag/MnO₂.

2.2 细菌细胞的破坏和表征技术

(1) 细胞膜的损伤

细菌细胞膜主要由脂质、蛋白质和少量碳水化合物组成. 它是细菌抵御外界攻击和环境变化的第一层保护层. 在光照射下暴露于光热催化剂时, 细胞膜的脂质双分子层会受到热和 ROSs 的攻击.

ROSs 与细胞膜不饱和脂肪酸之间的反应引发了随后的链式反应, 导致脂质过氧化. ROSs 和脂质过氧化产物都会对细菌细胞造成损伤. 用 MDA 检测试剂盒测定细胞膜氧化情况. 此外, 与底物运输、特异性识别和呼吸相关的膜蛋白对细菌代谢至关重要^[19]. 在光热处理中, ROSs 和局域热场会引起胞内氨基酸氧化和蛋白质变性. 如果目标病原微生物是病毒 (如 MS2), ROSs 和局域热场则会破坏蛋白质衣壳并导致抗原性降低^[51].

光热催化杀菌可通过两条途径增加细胞膜的渗透性: ①通过脂质过氧化破坏细胞膜的微观结构和降低细胞膜的流动性; ②通过 ROSs 和局域热场灭活在细胞呼吸和跨膜运输中起重要作用的膜蛋白和 ATP 酶^[52]. 首先, 细菌膜通透性的增加可以破坏钠钾(Na^+ - K^+)泵, 导致 K^+ 离子等小分子的释放. 因此, 释放的 K^+ 的量被用于测量细胞膜渗透性的变化. 此外, 利用邻硝基苯- β -D-吡喃半乳糖苷 (ONPG) 结合比色法可以测定细胞质膜的通透性^[14]. 8-苯胺基-1-萘磺酸 (ANS) 会与外膜结合发出荧光, 也可用于检测外膜的通透性.

此外, 利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观察细菌细胞膜的完整性和形态变化. 在光热催化处理之前, 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌保持光滑的表面和完整的微观结构. 在光热系统中照射 10 min 后, 细胞膜发生严重变形和皱缩, 出现凸出和凹坑的变形. 光热催化处理 10 min 后, 在细胞膜上观察到一些孔洞. 透射电镜提供了细菌样品的高分辨率成像, 并显示了细胞膜和胞内成分的变化: 在光热催化处理下大肠杆菌细胞膜的功能紊乱并受损, 导致细胞质分离和胞内组分渗漏^[53].

(2) 胞内成份的释放和氧化

在破坏细胞膜的形态和改变其通透性后, 进一步检测胞内组分在 ROSs 和热攻击下的变化, 以更好地了解杀菌机制. 细胞膜通透性的增加和破坏使 ROSs 得以加速通过. 荧光探针法可用于检测细胞内 ROS 水平, 其中 2',7'-二氯二氢荧光素二乙酸酯是检测 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 的常用荧光探针. 羧基荧光素 (HPF) 和二氢乙啶 (HE) 也可分别作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的荧光探针^[54-55].

通过谷胱甘肽 (GSH)、超氧化物酶 (SOD)、过氧化氢酶 (CAT) 以及 ATP 的量可以分析细菌受到攻击时的自卫能力. GSH 不仅是 H_2O_2 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除剂, 而且还能产生分解 ROSs 的酶^[56-57]. 此外, GSH 能稳定酶活性, 维持细胞内氧化平衡, 阻止血红蛋白被氧化. SOD 则通过与 $\cdot\text{O}_2^-$ 特异性反应而参与细菌的自卫系统. CAT 在 H_2O_2 的防御系统中起着重要作用. 用对应的检测试剂盒通过分光光度法测定 SOD、CAT、GSH 的含量. 基本能量载体 ATP 的合成与细胞代谢活性直接相关. ATP 含量用 ATP 检测试剂盒监测, 通过测量 636 nm 处的吸光度来定量分析^[58]. 值得注意的是, 在光热催化杀菌初期, 细胞会产生更多的 GSH、SOD 和 CAT 来保护自己免受氧化, 并且合成上述抗氧化物质需要更多的能量, ATP 水平呈上升趋势. 但是, 随着处理时间的延长, ROSs 和局域热场的持续攻击会使细菌代谢紊乱. 最终所有的抗氧化物质和 ATP 都会被分解.

细菌包膜的破坏也导致细胞内成分的释放, 如 K^+ 、核酸和蛋白质等. 释放的蛋白质可以通过二喹啉甲酸 (BCA) 法监测, 因为蛋白质的肽键结构可以在碱性条件下将 Cu^{2+} 转换为 Cu^+ , 然后 BCA 可以与 Cu^+ 反应形成紫色化合物, 可以通过分光光度计在 562 nm 处定量分析. 然后利用 2D 电泳进行定性分析可深入了解蛋白质的释放和氧化, 还可以用分光光度计测定释放的核酸浓度, 有关 DNA/RNA 的特征吸收峰位于 260 nm 附近^[40]. 进一步采用三维荧光激发-发射矩阵技术, 通过分析溶解有机物的变化来研究生物分子的破坏. 此外, 利用单细胞的傅立叶变换红外吸收光谱和拉曼显微光谱还可以分析细胞内成分结构的演化^[51-53].

(3) 核酸的损伤

为了更好地理解 ROS 和局域热场对细菌核酸的损伤, 进行了 DNA 琼脂糖凝胶电泳和转录组分析. 前者是用 Ezup 柱式细菌基因组 DNA 抽提试剂盒提取染色体 DNA, 然后用 DNA 琼脂糖凝胶电泳验证. 此外, 转录组学研究中的样品制备和数据分析也比电泳法复杂. 一般情况下, 提取总 RNA、片段化处理 mRNA、合成 cDNA、末端修复、添加单核苷酸后, 选择样品进行琼脂糖凝胶电泳、PCR 扩增, 然后定量定性分析^[54]. 通过这种方法可以确定参与各种正常生理活动 (如代谢活动、氧化应激反应和细胞呼吸过程等) 的基因表达的变化, 为细菌失活机制提供了更深入的见解^[54-55]. 总有机碳 (TOC) 的测定也可以表示细菌矿化程度^[56].

3 展望(Perspectives)

本文总结了光热催化消毒的研究进展,显示出了实际应用的巨大潜力.然而,光热催化消毒技术仍面临挑战,需要采取进一步的策略来降低成本,提高效率.为了实现光热催化剂的实际应用,较高的材料和运行成本在一定程度上限制了大规模的光热应用.使用低成本和可持续的材料,如生物质碳,非贵金属等离子体 NPs 和丰富的自然资源(例如,矿物),更适于大规模水消毒处理.虽然可以利用各种方法来分析光热催化灭菌,但对光热催化过程中生物分子变化的深入认识还有待进一步评价.此外,由于天然水或污水中 TOC 和浊度高、各种微生物的共存、pH 值不理想等原因,其杀菌效果是完全不同的;需要进一步设计和优化光热反应器如采用间歇式和连续流式反应器.总之,光热催化法有望成为环境修复(包括但不限于水消毒)的一种有效策略.

参考文献 (References)

- [1] LOEB S, LI C H, KIM J H. Solar photothermal disinfection using broadband-light absorbing gold nanoparticles and carbon black [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(1): 205-213.
- [2] ZVOBGO L, DO P. COVID-19 and the call for ‘Safe Hands’: Challenges facing the under-resourced municipalities that lack potable water access-A case study of Chitungwiza municipality, Zimbabwe [J]. *Water Research X*, 2020, 9: 100074.
- [3] RYBERG E C, KNIGHT J, KIM J H. Farm-to-tap water treatment: Naturally-sourced photosensitizers for enhanced solar disinfection of drinking water [J]. *ACS ES& T Engineering*, 2021, 1(1): 86-99.
- [4] ZHANG Y F, ANGELIDAKI I. Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: Recent advances and future challenges [J]. *Water Research*, 2014, 56: 11-25.
- [5] HIRAI K, ANDO N, KOMADA H, et al. Investigation of the effective concentration of ozonated water for disinfection in the presence of protein contaminants [J]. *Biocontrol Science*, 2019, 24(3): 155-160.
- [6] 马健, 王俊杰, 胡绍洋, 等. 室内泳池水中8种芳香族氯/溴代消毒副产物的生成 [J]. *环境化学*, 2019, 38(12): 2639-2648.
MA J, WANG J J, HU S Y, et al. Formation of eight aromatic chlorinated/brominated disinfection byproducts in indoor swimming pool water [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(12): 2639-2648(in Chinese).
- [7] CERVERO-ARAGÓ S, RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ S, PUERTAS-BENNASAR A, et al. Effect of common drinking water disinfectants, chlorine and heat, on free Legionella and amoebae-associated Legionella [J]. *PLoS One*, 2015, 10(8): e0134726.
- [8] 张馨怡, 魏东斌, 杜宇国. 紫外-氯联合消毒处理及副产物生成特征研究进展 [J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 1950-1960.
ZHANG X Y, WEI D B, DU Y G. Ultraviolet-chlorine combination disinfection and formation of disinfection by-products: A review [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(9): 1950-1960(in Chinese).
- [9] HUANG J J, HU H Y, TANG F, et al. Inactivation and reactivation of antibiotic-resistant bacteria by chlorination in secondary effluents of a municipal wastewater treatment plant [J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2775-2781.
- [10] LIU Z, LIN Y L, CHU W H, et al. Comparison of different disinfection processes for controlling disinfection by-product formation in rainwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121618.
- [11] WANG L, FENG Y J, WANG K Y, et al. Solar water sterilization enabled by photothermal nanomaterials [J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106158.
- [12] LANTAGNE D S, CLASEN T F. Use of household water treatment and safe storage methods in acute emergency response: Case study results from Nepal, Indonesia, Kenya, and Haiti [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11352-11360.
- [13] FISHER M B, IRIARTE M, NELSON K L. Solar water disinfection (SODIS) of Escherichia coli, Enterococcus spp., and MS2 coliphage: Effects of additives and alternative container materials [J]. *Water Research*, 2012, 46(6): 1745-1754.
- [14] XIA D H, LIU H D, XU B H, et al. Single Ag atom engineered 3D-MnO₂ porous hollow microspheres for rapid photothermocatalytic inactivation of E. coli under solar light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 177-189.
- [15] KACEM M, BRU-ADAN V, GOETZ V, et al. Inactivation of Escherichia coli by TiO₂-mediated photocatalysis evaluated by a culture method and viability-qPCR [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 317: 81-87.
- [16] HWANG G B, HUANG H, WU G, et al. Photobactericidal activity activated by thiolated gold nanoclusters at low flux levels of white light [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1207.
- [17] LOU Z Z, FUJITSUKA M, MAJIMA T. Pt-Au triangular nanoprisms with strong dipole plasmon resonance for hydrogen generation studied by single-particle spectroscopy [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6299-6305.
- [18] 陈妍希, 严登明, 朱明山. 外场效应强化过硫酸盐氧化技术去除有机污染物的研究进展 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(1): 131-140.
CHEN Y X, YAN D M, ZHU M S. Recent progress in removal of organic pollutants by external-field effect enhanced persulfate oxidation processes [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(1): 131-140(in Chinese).

- [19] ZHAO J, WANG A H, SI T Y, et al. Gold nanorods based multicompart ment mesoporous silica composites as bioagents for highly efficient photothermal therapy [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 549: 9-15.
- [20] HE S, HUANG J W, GOODSELL J L, et al. Plasmonic nickel-TiO₂ heterostructures for visible-light-driven photochemical reactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(18): 6038-6041.
- [21] GU L, ZHANG C, GUO Y M, et al. Enhancing electrocatalytic water splitting activities via photothermal effect over bifunctional nickel/reduced graphene oxide nanosheets [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 3710-3714.
- [22] NEUMANN O, URBAN A S, DAY J, et al. Solar vapor generation enabled by nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 42-49.
- [23] DEAN L M, RAVINDRA A, GUO A X, et al. Photothermal initiation of frontal polymerization using carbon nanoparticles [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11): 4690-4696.
- [24] HAN D X, MENG Z G, WU D X, et al. Thermal properties of carbon black aqueous nanofluids for solar absorption [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 457.
- [25] YUAN H F, LIU F, XUE G B, et al. Laser patterned and bifunctional Ni@N-doped carbon nanotubes as electrocatalyst and photothermal conversion layer for water splitting driven by thermoelectric device [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2021, 283: 119647.
- [26] BEHNAM M A, EMAMI F, SOBHANI Z, et al. Novel combination of silver nanoparticles and carbon nanotubes for plasmonic photo thermal therapy in melanoma cancer model [J]. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 2018, 8(1): 49-55.
- [27] SUN D Y, MCLAUGHLAN J, ZHANG L, et al. Atmospheric pressure plasma-synthesized gold nanoparticle/carbon nanotube hybrids for photothermal conversion [J]. *Langmuir*, 2019, 35(13): 4577-4588.
- [28] ZHANG Z, SUN J Y, CHEN X, et al. The synergistic effect of enhanced photocatalytic activity and photothermal effect of oxygen-deficient Ni/reduced graphene oxide nanocomposite for rapid disinfection under near-infrared irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126462.
- [29] MEI L, LIN C L, CAO F Y, et al. Amino-functionalized graphene oxide for the capture and photothermal inhibition of bacteria [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(5): 2902-2908.
- [30] ZHANG R M, SONG C J, KOU M P, et al. Sterilization of Escherichia coli by photothermal synergy of WO_{3-x}/C nanosheet under infrared light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3691-3701.
- [31] QI Y H, SONG L Z, OUYANG S X, et al. Photoinduced defect engineering: Enhanced photothermal catalytic performance of 2D black In₂O_{3-x} nanosheets with bifunctional oxygen vacancies [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(6): 1903915.
- [32] WANG L, DONG Y, YAN T, et al. Black indium oxide a photothermal CO₂ hydrogenation catalyst [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2432.
- [33] SUN L H, JIAO X D, LIU W W, et al. Novel oxygen-deficient zirconia (ZrO_{2-x}) for fluorescence/photoacoustic imaging-guided photothermal/photodynamic therapy for cancer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44): 41127-41139.
- [34] ZHANG Y, LI D X, TAN J S, et al. Near-infrared regulated nanozymatic/photothermal/photodynamic triple-therapy for combating multidrug-resistant bacterial infections via oxygen-vacancy molybdenum trioxide nanodots [J]. *Small*, 2021, 17(1): 2005739.
- [35] LI Y P, WANG C B, HUANG L Y, et al. Fabrication of carbon quantum dots/1D MoO_{3-x} hybrid junction with enhanced LED light efficiency in photocatalytic inactivation of E. coli and S. aureus [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 836: 155410.
- [36] DING D D, HUANG W C, SONG C Q, et al. Non-stoichiometric MoO_{3-x} quantum dots as a light-harvesting material for interfacial water evaporation [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2017, 53(50): 6744-6747.
- [37] WANG B B, ZHONG X X, MING B M, et al. Structure and photoluminescence properties of MoO_{3-x}/graphene nanoflake hybrid nanomaterials formed via surface growth [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 1054-1062.
- [38] ZHAO H N, GUAN X Y, ZHANG F, et al. Rational design of a bismuth oxyiodide (Bi/BiO_{1-x}I) catalyst for synergistic photothermal and photocatalytic inactivation of pathogenic bacteria in water [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 100: 110-119.
- [39] TAN L, LI J, LIU X M, et al. Rapid biofilm eradication on bone implants using red phosphorus and near-infrared light [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): 1801808.
- [40] ZHANG Q, LIU X M, TAN L, et al. An UV to NIR-driven platform based on red phosphorus/graphene oxide film for rapid microbial inactivation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123088.
- [41] LI D Y, ZHAO Q, ZHANG S Y, et al. Filtration-based water treatment system embedded with black phosphorus for NIR-triggered disinfection [J]. *Environmental Science:Nano*, 2019, 6(10): 2977-2985.
- [42] KUMAR S, KARMACHARYA M, JOSHI S R, et al. Photoactive antiviral face mask with self-sterilization and reusability [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(1): 337-343.
- [43] YANG Y, WU X Z, HE C, et al. Metal-organic framework/Ag-based hybrid nanoagents for rapid and synergistic bacterial eradication [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 13698-13708.
- [44] USMAN M, MENDIRATTA S, LU K L. Semiconductor metal-organic frameworks: Future low-bandgap materials [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(6): 1605071.

- [45] ZAHADIYA H, WIJESUNDERA R P, HETTIARACHCHI C V, et al. Effect of benzene derivatives as guest molecules on semiconductor properties of MOF-199 [J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(3): 425-429.
- [46] WANG T Q, WANG Y F, SUN M Z, et al. Thermally treated zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(26): 6670-6681.
- [47] LUO Y, LIU X M, TAN L, et al. Enhanced photocatalytic and photothermal properties of ecofriendly metal-organic framework heterojunction for rapid sterilization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126730.
- [48] HAN D L, HAN Y J, LI J, et al. Enhanced photocatalytic activity and photothermal effects of Cu-doped metal-organic frameworks for rapid treatment of bacteria-infected wounds [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 261: 118248.
- [49] WANG T Q, JIANG Z F, AN T C, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic bacterial inactivation by ultrathin carbon-coated magnetic cobalt ferrite nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(8): 4774-4784.
- [50] FANG Z Y, ZHEN Y R, NEUMANN O, et al. Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1736-1742.
- [51] SPINKS A T, DUNSTAN R H, HARRISON T, et al. Thermal inactivation of water-borne pathogenic and indicator bacteria at sub-boiling temperatures [J]. *Water Research*, 2006, 40(6): 1326-1332.
- [52] XIAO K M, WANG T Q, SUN M Z, et al. Photocatalytic bacterial inactivation by a rape pollen-MoS₂ biohybrid catalyst: Synergetic effects and inactivation mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 537-549.
- [53] KIM H E, LEE H J, KIM M S, et al. Differential microbicidal effects of bimetallic iron-copper nanoparticles on Escherichia coli and MS2 coliphage [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2679-2687.
- [54] BOSSHARD F, BUCHELI M, MEUR Y, et al. The respiratory chain is the cell's Achilles' heel during UVA inactivation in Escherichia coli [J]. *Microbiology (Reading, England)*, 2010, 156(Pt 7): 2006-2015.
- [55] MAO C Y, XIANG Y M, LIU X M, et al. Local photothermal/photodynamic synergistic therapy by disrupting bacterial membrane to accelerate reactive oxygen species permeation and protein leakage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17902-17914.
- [56] KIM H E, NGUYEN T T M, LEE H, et al. Enhanced inactivation of Escherichia coli and MS2 coliphage by cupric ion in the presence of hydroxylamine: Dual microbicidal effects [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14416-14423.
- [57] PARK H J, NGUYEN T T M, YOON J, et al. Role of reactive oxygen species in Escherichia coli inactivation by cupric ion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11299-11304.
- [58] MA H, YANG S E, LI M, et al. Preparation and photocatalytic antibacterial mechanism of porous metastable β -Bi₂O₃ nanosheets [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(24): 34092-34105.