水华蓝藻中微囊藻毒素的提取及其光催化降解

陈鹏, 方淑红, 王春英, 卞京娜, 祝凌燕*

南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津市城市生态环境修复与防治重点实验室, 天津 300071

* 联系人, E-mail: zhuly@nankai.edu.cn

2012-01-12 收稿, 2012-02-15 接受

教育部重大培育项目(708020)、国家科技支撑计划(2009BAC60B01)和天津科委支撑计划(10SYSYJC27200)资助

摘要 微囊藻毒素(MCs)广泛产生于水华蓝藻中. 本研究从太湖水华蓝藻中提取出 MCs, 发现主要成分为 MC-RR. 经多级分离和半制备色谱提纯制备得到 MC-RR 纯品. 用水热法合成了钨酸铋(Bi_2WO_6)催化剂, 并对其进行了 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积(S_{BET})、等电点 $\text{pH}(\text{pH}_{\text{ZPC}})$ 等表征. 利用不同 pH 条件下制备的 Bi_2WO_6 , 在近紫外光照射下对 MC-RR 进行光催化降解, 发现在酸性条件下制备的 Bi_2WO_6 有较强的降解效果. 同时发现, Bi_2WO_6 对 MC-RR 的降解以空穴直接氧化为主.

关键词MC-RR
 Bi_2WO_6
光催化
空穴氧化

微囊藻毒素(microcystins, MCs)是一类由水华蓝藻产生的天然毒素, 属于由 7 个氨基酸组成的环肽物质, 其结构如图 1 所示, 包括 3 个 D 型氨基酸(丙氨酸、赤- β -甲基天冬氨酸、谷氨酸), 2 个非常见氨基酸(Adda 氨基酸、N-甲基脱氢氨基酸)以及 2 个可变氨基酸(X 和 Z)^[1], 由于可变氨基酸的不同, 导致 MCs 种类的不同, 迄今为止, 已发现超过 90 种不同的 MCs^[2]. MCs 具有强烈的肝脏毒性, 其中毒性最强的为 MC-LR^[3,4], 蓝藻爆发中常见的类型有 MC-LR, MC-RR 等.

MC-RR 是我国湖泊中最常见的藻毒素之一^[5], 其 2 个可变氨基酸均为精氨酸残基(Arg), 因其具有

环状结构, 导致可降解性较差. 近年来, 研究高级氧化技术(AOT)对 MCs 的降解较多, 如紫外照射^[6,7]、 TiO_2 光催化^[8,9]、芬顿试剂氧化^[10]以及超声氧化^[11], 但大多数研究针对 MC-LR, 对 MC-RR 的降解研究较少. Lawton 等人^[12]在研究 TiO_2 降解 MCs 时发现 MC-RR 比 MC-LR 更难降解.

钨酸铋(Bi_2WO_6)是一类新型的光催化剂, 其能带宽度约为 2.7 eV, 吸收边缘约为 460 nm^[13], 因此其仅能吸收较少的可见光, 要充分发挥其催化效果, 仍需在紫外光范围内, 因此本文采用 300~400 nm 近紫外光进行实验, 以充分发挥 Bi_2WO_6 的催化性能.

通过本研究以达到如下几个目的: (1) 从水华蓝藻中提取 MC-RR 用于光催化降解; (2) 在不同 pH 条件下制备具有光催化效果的 Bi_2WO_6 催化剂, 并用于 MC-RR 的降解; (3) 探究各种条件对光催化活性的影响; (4) 初步断定 Bi_2WO_6 催化降解 MC-RR 的机理.

1 实验

(i) 水华蓝藻中微囊藻毒素的提取纯化. 2010 年 8 月江苏无锡太湖蓝藻爆发时采集蓝藻样品, 于 0 左右冷藏保存运至实验室. 冷冻干燥后, 称取适

图 1 MCs 的结构图

英文引用格式: Chen P, Fang S H, Wang C Y, et al. Extraction of microcystin from blue algae bloom and photocatalysis by Bi_2WO_6 (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 898–903, doi: 10.1360/972012-80

量的干藻粉溶于超纯水中, 超声萃取 30 min, 并于 8000 r/min 下离心 15 min, 取上层清液, 重复上述萃取步骤一次, 合并上层清液. 上层清液于 90 °C 水浴 25 min, 用 20% H_3PO_4 调 pH 至 2.0, 然后在 8000 r/min 下离心去除藻蓝蛋白, 得到绿色澄清液体, 过 0.45 μm 纤维素滤膜后过 4 g C18 填料柱, 收集样品, 旋蒸至合适体积, 得到微囊藻毒素的粗提液.

过填料柱方法: 先依次用 10 mL 100% CH_3OH , 15 mL H_2O 活化柱子, 再以 3 mL/min 的速度上样, 然后依次用 10 mL H_2O , 10 mL 10% CH_3OH , 5 mL 20% CH_3OH 洗去杂质, 最后用 5 mL 100% CH_3OH 洗脱得到样品.

样品经半制备液相色谱(Agilent 1100)进一步纯化, 采用 Supelcosil LC-18DB (150 mm $\times$ 4.6 mm, 3 μm 粒径)制备色谱柱, 流动相为 57:43 的甲醇:磷酸盐缓冲液(pH 3.0), 流速 3.0 mL/min, DAD 检测波长 238 nm, 收集 MC-RR 峰得到样品, 再经旋转蒸发仪蒸干, 用甲醇溶解后得到储备液.

(ii) Bi_2WO_6 催化剂的制备及其表征. 通过水热合成法^[14]在不同 pH 条件下合成 Bi_2WO_6 催化剂. 简要说, 将 20 mL 含有 0.05 mol/L Na_2WO_4 的 1 mol/L NaOH 溶液缓慢加入至 20 mL 含有 0.1 mol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的 1 mol/L HNO_3 溶液中. 混合液室温下搅拌 10 min, 超声 30 min, 用 1 mol/L 的 HNO_3 或者 1 mol/L 的 NaOH 调溶液 pH 1, 5, 7, 11. 将混合液转移至 50 mL 有聚四氟内衬的反应釜中, 于 140 °C 下水热反应 20 h 后冷却至室温. 所得沉淀物用去离子水洗涤数次, 于 3000 r/min 下离心 5 min, 最后用无水乙醇洗涤, 以除去可能存在的杂质, 在 120 °C 下干燥 4 h, 产物经玛瑙研钵研磨后过 80 目筛备用.

采用 X 射线衍射仪(XRD, 型号 Bruker D8 FOCUS) 对催化剂进行物相分析; 扫描电子显微镜(SEM, 型号 1530VP)进行形貌分析; 使用自动比表面积分析仪(型号 autosorb-1-MP 1530VP)采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法进行比表面积(S_{BET})分析; 用 pH 位移法(pH drift method)测定表面零电荷 pH (pH_{ZPC})^[15].

(iii) Bi_2WO_6 催化剂对 MC-RR 的降解性能. 光催化反应装置采用南京胥江机电厂 XPA-7 型光化学反应仪, 以 100 W 中压汞灯作为紫外光源(加 365 nm 滤光片, 保证光波长 300~400 nm), 350 W 氙灯作为可见光光源(加 420 nm 滤光片, 保证不含紫外光). 将

一定体积的 10 mg/L MC-RR 和 0.2 g/L Bi_2WO_6 或 0.5 g/L TiO_2 溶液加入 10 mL 石英试管, 于磁力搅拌器中搅拌 30 min, 达到吸附-解吸附平衡后, 放入预先开启的反应装置中(使灯达到平衡)进行光催化反应实验, 并保持 500 r/min 的转速搅拌. 按照反应要求取 0.5 mL 反应液, 过 0.45 μm 纤维素针头滤器, 滤液进行 HPLC 测定.

(iv) MCs 的检测. 样品使用 Agilent 1260 HPLC 进行测定. 采用反相 C18 柱(Waters, 150 mm $\times$ 4.6 mm, 3 μm 粒径)进行分离, 检测波长 238 nm, 流动相为 50:50 0.1% TFA 甲醇溶液和 0.1% TFA 水溶液, 流速 0.8 mL/min.

2 实验结果

(i) 纯化后 MC-RR 纯度分析. 经 LC 纯化前的色谱图如图 2(a)所示, 可以看出提取物中杂质较多, 但 MC-RR 为最主要物质. 经 LC 纯化后的色谱图如

图2 纯化前后样品色谱图对比
(a) 纯化前; (b) 纯化后

图 2(b)所示,可以看出纯化后的溶液中 MC-RR 纯度大大提高,经与标样对照和 LC/MS 结构分析,此峰为 MC-RR,其主要质谱峰为 $[M+2H]^{2+}$ m/z 519.9.

(ii) Bi_2WO_6 催化剂的表征. (1) XRD 物相分析:通过对不同 pH 条件下合成的 Bi_2WO_6 进行 XRD 分析(图 3),可以看出其 XRD 峰很相似,均与钨铋矿标准衍射谱图 Bi_2WO_6 (JCPDS No. 39-0256)一致.但其峰强度和半峰宽有明显差异,根据 Debye-Scherrer 公式所计算出来的晶格大小有较大差异(表 1),当制备溶液 pH 较低时,半峰宽较大,此时材料晶格较小,晶型较差;而溶液 pH 较高时,衍射峰窄,材料晶格较大,其晶型也更好.制备材料的晶格大小在几到十几纳米之间.

(2) SEM 形貌分析:图 4 是 Bi_2WO_6 的 SEM 形貌图(图 4),可以看出,溶液 pH 对 Bi_2WO_6 表面形貌产生很大的影响.在 pH 1 时,呈现颗粒较小的不规则体; pH 4 时有明显层状现象; pH 7 时则出现颗粒态形貌,相对 pH 1 时的催化剂要规则;而 pH 进一步升高到 11 后,则出现较为规整的片状结构.同时由 SEM 图可以看出,制备材料的结晶度随 pH 增大而增大,从 pH 1 时的不规则体到 pH 11 时明显的片状结构.

(3) 比表面积和零电荷 pH 分析: Bi_2WO_6 的

图 3 不同 pH 条件下制备的 Bi_2WO_6 的 XRD 图
a, pH 1; b, pH 5; c, pH 7; d, pH 11

表 1 不同条件下制备的 Bi_2WO_6 的基本性质

催化剂制备 pH	pH 1	pH 5	pH 7	pH 11
比表面积($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	48.8	37.5	34.8	16.8
晶格大小(nm) ^{a)}	8.8~14.4	9.6~15.2	10.6~14.6	15.4~18.2
pH _{ZPC}	4.1	4.6	5.3	8.6

a) 以 XRD 图中峰面积较大的 4 个峰计算

图 4 不同 pH 条件下制备的 Bi_2WO_6 的 SEM 图
(a) pH 1; (b) pH 5; (c) pH 7; (d) pH 11

Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积列在表 1 中,可以看出,随制备溶液 pH 的增大,其比表面积不断降低,从 pH 1 增加到 pH 11,比表面积约降为 1/3.这与 XRD 结果相一致,同时也与形貌从颗粒状转变成片状结构直接相关.

当 Bi_2WO_6 加入水中形成溶液后, Bi_2WO_6 具有吸附氢离子和氢氧根离子的能力,而吸附后的 Bi_2WO_6 表面将带一定电荷,会影响污染物在 Bi_2WO_6 表面的吸附,降解性能.从图 5 中可以看出, Bi_2WO_6 在水溶液中本身有一定的缓冲能力,在其缓冲区,溶液的 pH 基本保持与零电荷点 pH 一致,同时随制备溶液 pH 的增大,其零电荷点 pH 也随之增大,从 4.1 增大到 8.6.

(iii) Bi_2WO_6 对 MC-RR 的催化降解性能. (1) Bi_2WO_6 对 MC-RR 的吸附性能: Bi_2WO_6 对 MC-RR 具

图 5 通过 pH 位移法测定不同条件下制备的 Bi_2WO_6 的 pH_{ZPC}
a, pH 1; b, pH 5; c, pH 7; d, pH 11

有较强的吸附力, 且吸附速度较快, 一般在 5~10 min 内便可以达到吸附平衡, 且不同 pH 条件下制备的催化剂的吸附能力差异很大, 如图 6 所示, 其吸附率从 pH 1 时约 30% 下降到 pH 11 时约 8%, 制备溶液 pH 1 条件下的吸附量可达 15 mg/g Bi_2WO_6 . 影响 MC-RR 在 Bi_2WO_6 表面吸附的主要因素是催化剂表面形貌, 比表面积和溶液 pH.

(2) Bi_2WO_6 对 MC-RR 的降解动力学: MC-RR 在 Bi_2WO_6 溶液中达到吸附平衡后, 对其进行光照, 其反应动力学如图 7 所示. 不同 pH 条件下制备的催化剂的催化性能有很大差别, 其降解过程可以用 Langmuir-Hinshelwood 模型进行描述, 其降解速率常数分别为 0.1333 min^{-1} (pH 1), 0.0567 min^{-1} (pH 5), 0.0533 min^{-1} (pH 7), 0.0030 min^{-1} (pH 11). 而在对照溶液中(不加催化剂), MC-RR 几乎不发生降解. pH 1

图 6 MC-RR 在不同 pH 条件下制备的 Bi_2WO_6 中的吸附情况
a, pH 1; b, pH 5; c, pH 7; d, pH 11; e, 对照

图 7 Bi_2WO_6 对 MC-RR 的降解动力学曲线
a, 对照; b, pH 1; c, pH 5; d, pH 7; e, pH 11; f, TiO_2

下制备的催化剂可以在光照 30 min 后使 MC-RR 几乎完全降解, 而 pH 11 下制备的催化剂几乎不对 MC-RR 发生光降解. 在相同条件下, pH 1, pH 5 和 pH 7 制备的 Bi_2WO_6 对 MC-RR 的降解速率均大于使用 TiO_2 的降解速率.

(3) 溶液 pH 对 MC-RR 光催化降解的影响: 以 pH 1 条件下制备的催化剂来研究溶液 pH 对光催化降解的影响, 如图 8 所示. 溶液 pH 对 MC-RR 在 Bi_2WO_6 上的吸附具有一定的影响, 溶液 pH 较低时催化剂的吸附能力较强, 随着溶液 pH 的升高, 催化剂的吸附能力逐渐减弱, 当溶液为碱性时, 对 MC-RR 几乎没有吸附. 同时, 溶液 pH 亦对光催化降解有较大影响. 溶液 pH 较低时, 反应迅速, 而溶液 pH 较高时, MC-RR 几乎不反应.

(iv) 降解机理分析. 一般来说, 光催化的机理有两种^[16]: 一是催化剂通过产生羟基自由基, 具有强氧化性的羟基自由基再与污染物作用, 而达到降解污染物的目的; 二是催化剂产生具有较强氧化性的光生空穴(h^+), 空穴氧化污染物而降解, 或是两种机理同时存在. 分别在反应体系中加入空穴的捕获剂 KI^[16], 和羟基自由基捕捉剂 DMSO^[17]. 如图 9 所示, 加入 KI 后, Bi_2WO_6 对 MC-RR 的降解明显受到了抑制, 而加入 DMSO 后, 对 MC-RR 的降解不但没有受到抑制, 反而有所增强, 说明在 MC-RR 的降解过程中以空穴直接氧化为主.

3 讨论

(i) 制备催化剂的条件对催化效果的影响. 本研究发现, 制备溶液的 pH 对催化剂的形貌、比表面积、

图 8 溶液 pH 对 MC-RR 光催化降解的影响
a, pH 2.4; b, pH 3.1; c, pH 4.0; d, pH 5.3; e, pH 7.0; f, pH 8.5; g, pH 11.7

图9 KI和DMSO对降解的影响

a, 对照; b, 加入 10% DMSO (V/V); c, 加入 0.1 mol L⁻¹ KI

pH_{ZPC}、晶格大小有很大的影响, 进而在对 MC-RR 催化过程中表现出较大差异. Wang 等人^[14]在研究 Bi₂WO₆ 对双酚 A 降解时发现, 碱性条件下制备的催化剂的降解效果远大于酸性条件下制备的催化剂; 而 Gao 等人^[18]在研究 Bi₂WO₆ 对甲基橙的降解时发现中性条件反而更好; Amano 等人^[19]研究 Bi₂WO₆ 对乙酸的催化降解时发现酸性条件下制备的催化剂效果远大于碱性条件的催化剂, 这与本文相一致. 对于催化剂来说, 比表面积和结晶度是影响催化效果的两个重要方面^[20], 比表面积直接影响催化剂对污染物的吸附, 以及可以提供的反应位点, 而结晶度会影响光生电子-空穴对的复合, 结晶度好有利于电子-空穴的分离. 污染物的性质与反应条件也会影响其催化效果. 对于 Bi₂WO₆ 来说, 酸性条件下制备的催化剂比表面积较高, 对 MC-RR 的吸附能力加大. 而一般光催化反应发生在催化剂表面, 因此较强的吸附有利于空穴与污染物的相互作用, 从而提高降解效果. 由于污染物结构的差异性, 其在 Bi₂WO₆ 上的吸附能力相差较大, 导致控制催化剂降解能力的关键

图10 Bi₂WO₆催化降解 MC-RR 的降解机理

因素各异. Bi₂WO₆ 对 MC-RR 的降解主要由比表面积控制, 对甲基橙的降解受比表面积和晶型共同控制^[18], 而对 BPA 的降解则主要受晶型控制^[14].

(ii) Bi₂WO₆ 催化 MC-RR 降解机理探讨. 光催化反应中的活性物质主要为光生空穴(h^+), 羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$), 氢过氧自由基($\text{HO}_2^{\cdot}$), 过氧化氢(H_2O_2)等^[19,21], 本研究证明, 光生空穴为 Bi₂WO₆ 降解 MC-RR 的主导机制, 而羟基自由基基本不产生, 这是因为羟基自由基的氧化还原电位为 2.8 eV, 而 Bi₂WO₆ 的能带宽度仅约为 2.7 eV^[13,22], 其氧化能力不足以将水氧化成羟基自由基. 因此, 我们推断其反应机理如图 10 所示.

4 结论

(i) 通过萃取、多级净化和制备液相色谱提纯, 从太湖水华蓝藻中提取了主要藻毒素成分 MC-RR.

(ii) 利用水热合成法制备了 Bi₂WO₆, 酸性条件下制备的催化剂具有较大的比表面积, 在近紫外光照下对 MC-RR 有较强的降解效果.

(iii) 酸性介质有利于 Bi₂WO₆ 降解 MC-RR.

(iv) Bi₂WO₆ 催化降解 MC-RR 主要以光生空穴氧化为主.

参考文献

- Lawton L A, Edwards C, Codd G A. Extraction and high-performance liquid-chromatographic method for the determination of microcystins in raw and treated waters. *Analyst*, 1994, 119: 1525–1530
- Ziegmann M, Abert M, Müller M, et al. Use of fluorescence fingerprints for the estimation of bloom formation and toxin production of *Microcystis aeruginosa*. *Water Res*, 2010, 44: 195–204
- Solter P F, Wollenberg G K, Huang X, et al. Prolonged sublethal exposure to the protein phosphatase inhibitor microcystin-LR results in multiple dose-dependent hepatotoxic effects. *Toxicol Sci*, 1998, 44: 87–96
- Sekijima M, Tsutsumi T, Yoshida T, et al. Enhancement of glutathione S-transferase placental-form positive liver cell foci development by microcystin-LR in aflatoxin B-1-initiated rats. *Carcinogenesis*, 1999, 20: 161–165

- 5 Cong L, Huang B, Chen Q, et al. Determination of trace amount of microcystins in water samples using liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry. *Anal Chim Acta*, 2006, 569: 157–168
- 6 Gajdek P, Bober B, Mej E, et al. Sensitised decomposition of microcystin-LR using UV radiation. *J Photochem Photobiol B*, 2004, 76: 103–106
- 7 Qiao R P, Li N, Qi X H, et al. Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Toxicon*, 2005, 45: 745–752
- 8 Antoniou M G, Nicolaou P A, Shoemaker J A, et al. Impact of the morphological properties of thin TiO_2 photocatalytic films on the detoxification of water contaminated with the cyanotoxin, microcystin-LR. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 91: 165–173
- 9 Feitz A J, Waite T D. Kinetic Modeling of TiO_2 -catalyzed photodegradation of trace levels of microcystin-LR. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 561–568
- 10 Bandala E R, Martínez D, Martínez E, et al. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and photo-Fenton processes. *Toxicon*, 2004, 43: 829–832
- 11 Song W, De La Cruz A A, Rein K, et al. Ultrasonically induced degradation of microcystin-LR and -RR: Identification of products, effect of pH, formation and destruction of peroxides. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3941–3946
- 12 Lawton L A, Robertson P K J, Cornish B J P A, et al. Processes influencing surface interaction and photocatalytic destruction of microcystins on titanium dioxide photocatalysts. *J Catal*, 2003, 213: 109–113
- 13 Tang J W, Zou Z G, Ye J H. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi_2WO_6 under visible light irradiation. *Catal Lett*, 2004, 92: 53–56
- 14 Wang C Y, Zhang H, Li F, et al. Degradation and mineralization of bisphenol A by mesoporous Bi_2WO_6 under simulated solar light irradiation. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 6843–6848
- 15 Lopez-Ramon M V, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, et al. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 1999, 37: 1215–1221
- 16 Palominos R, Freer J, Mondaca M A, et al. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. *J Photochem Photobiol, A*, 2008, 193: 139–145
- 17 Žegura B, Lah T T, Filipič M. The role of reactive oxygen species in microcystin-LR-induced DNA damage. *Toxicology*, 2004, 200: 59–68
- 18 Gao C M, Wang Z Y, Yu Z P, et al. Effect of pH values on photocatalytic properties of Bi_2WO_6 synthesized by hydrothermal Method. *J Wuhan Univ Technol*, 2009: 533–536
- 19 Amano F, Nogami K, Ohtani B. Visible light-responsive bismuth tungstate photocatalysts: Effects of hierarchical architecture on photocatalytic activity. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 1536–1542
- 20 Ikeda S, Sugiyama N, Murakami S Y, et al. Quantitative analysis of defective sites in titanium(IV) oxide photocatalyst powders. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 778–783
- 21 Antoniou M G, Shoemaker J A, De La Cruz A A, et al. Unveiling new degradation intermediates/pathways from the photocatalytic degradation of microcystin-LR. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8877–8883
- 22 Alfaro S O, Cruz A M. Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic properties of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ obtained by co-precipitation method. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 383: 128–133

Extraction of microcystin from blue algae bloom and photocatalysis by Bi_2WO_6

CHEN Peng, FANG ShuHong, WANG ChunYing, BIAN JingNa & ZHU LingYan

College of Environmental Science and Engineering, Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria of the Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China

Microcystins are produced by blue-green algae bloom extensively. In this research, MC was extracted from the blue algae bloom collected from Taihu Lake. MC-RR was the major component of MCs in the blue algae and it was extracted and purified by multiple extraction, clean-up and semi-preparative HPLC. Bismuth tungstate (Bi_2WO_6) was prepared by hydrothermal method and was characterized by XRD, SEM, S_{BET} , pH_{ZPC} . MC-RR was photodegraded under near ultraviolet light by Bi_2WO_6 prepared at different pH. The result shows that Bi_2WO_6 prepared at acid condition displayed better degradation efficiency. The degradation was dominated by the photogenerated holes oxidation.

MC-RR, Bi_2WO_6 , photodegradation, photogenerated holes oxidation

doi: 10.1360/972012-80