

仇健,朱浩,李广鹏,等.光催化功能材料及其提升湖库水环境质量的验证研究[J].环境工程技术学报,2022,12(1):55-61.

QIU J,ZHU H,LI G P,et al.Study on photocatalytic functional material and verification of its application for improving water environment quality of lake and reservoir[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(1): 55-61.

光催化功能材料及其提升湖库水环境质量的验证研究

仇健^{1,3},朱浩¹,李广鹏¹,庞治¹,耿波¹,陈斌¹,袁宇栋¹,刘向辉¹,许亮¹,张磊^{2*},杨海超²

1.江苏双良环境科技有限公司

2.中国环境科学研究院环境技术工程有限公司

3.中国科技开发院江苏分院

摘要 为验证石墨烯基氧化钛光催化功能材料在实际工况条件下的适用性及其对污染水体的净化效果,分别选择云南省大理州西湖(ST-1)及浙江省舟山市嵊泗县的长弄塘水库(ST-2)进行为期105~107 d的野外原位围隔试验验证研究。结果表明:光催化功能材料与土著生物耦合(光催化耦合生态净化技术)对2种类型水体中污染物降解具有较好的效果,试验期间ST-1和ST-2水体中的氨氮、总磷浓度和COD分别下降71.8%、45.5%和27.3%以及3.8%、62.1%和33.3%;该技术实施后水体溶解氧浓度较稳定,分别为6.05~9.50和6.60~10.60 mg/L,水体透明度分别提升109.0%和185.7%;另外,该技术对藻类具有抑制作用,ST-1、ST-2试验组与对照组相比,藻类总生物量分别下降了30.3%和64.6%。

关键词 光催化耦合生态净化;湖库;治理;水质;抑藻

中图分类号:X524 文章编号:1674-991X(2022)01-0055-07 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20210204

Study on photocatalytic functional material and verification of its application for improving water environment quality of lake and reservoir

QIU Jian^{1,3}, ZHU Hao¹, LI Guangpeng¹, PANG Zhi¹, GENG Bo¹, CHEN Bin¹, YUAN Yudong¹,
LIU Xianghui¹, XU Liang¹, ZHANG Lei^{2*}, YANG Haichao²

1.Jiangsu Shuangliang Environmental Technology Co., Ltd.

2.Environmental Technology & Engineering Co., Ltd., Chinese Research Academy of Environmental Sciences

3.Jiangsu Branch of China Academy of Science Technology Development

Abstract In order to verify the applicability of the photocatalytic functional materials, graphene based titanium oxides, under actual working conditions and their purification effect on polluted water, two sites were selected respectively in Xihu Reservoir of Dali Bai Autonomous Prefecture, Yunnan Province (ST-1) and Changnongtang Reservoir of Shengsi County, Zhoushan City, Zhejiang Province (ST-2), to carry out field *in situ* enclosure tests for 105-107 days. The results showed that the use of photocatalytic functional materials coupled with indigenous organisms (or photocatalysis coupling ecological purification technology) had a good effect on reducing pollutants in two different types of water. During the experiment, the concentrations of NH₃, TP and COD decreased by 71.8%, 45.5% and 27.3% together with 3.8%, 62.1% and 33.3%, at ST-1 and ST-2 respectively. After the implementation of the technology, the concentration of dissolved oxygen in the water was relatively stable, which were 6.05-9.50 and 6.60-10.60, respectively. The transparency of water body was improved by 109.0% and 185.7%, respectively. In addition, the technology had inhibitory effect on algae. Compared with the control group, the total biomass of algae in ST-1 and ST-2 decreased by 30.3% and 64.6%, respectively.

Key words photocatalytic coupled with ecological purification; lake and reservoir; restoration; water quality; algae inhibition

近年来,我国在水生态环境保护方面取得了巨大成绩,治理日趋科学化、专业化和系统化,但部分

湖库仍不同程度地存在湖泊面积萎缩、入湖污染负荷增加、水体富营养化、水生态系统退化等问题^[1-4]。

收稿日期:2021-05-26

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07204-002)

作者简介:仇健(1983—),男,工程师,硕士,主要从事环境催化材料开发与应用研究,njqiujian@163.com

* 责任作者:张磊(1964—),男,副研究员,硕士,主要从事环境工程研究,wwkk12345@sina.com

如何有效削减湖库水体中的氮、磷等营养盐,提升湖泊水质,恢复湖库生态系统的结构和功能,一直是湖库治理的难点。

削减营养盐的方法有构建湖滨植物缓冲带,实施底泥疏浚,投加脱氮除磷菌剂、锁磷沉淀剂等。湖滨植物缓冲带具有景观美化,拦截外源污染的作用,但对湖库的内源污染作用有限;河道疏浚工程能有效清除内源污染物,但其工程量大,适用范围受到较大限制;脱氮除磷剂、锁磷剂虽然效果好、见效快,但需要投入化学药剂,不满足绿色、环保的治理要求。湖库生态系统结构功能恢复方法有投放底栖动物、鱼类,构建植物浮床等,这些方法能够协同促进生态恢复,但需要与其他技术联合应用。光催化耦合生态净化技术是将光催化与生物净化进行集成,从而达到削减水体中污染物浓度的一种新型水体治理技术^[5]。它是利用负载光催化功能材料纤维载体稳定水体溶解氧浓度,促进水体有机污染物分解,从而改善水体生境^[6-7]。水质改善后能够优化纤维表面固着生物膜组成和结构,促进水体生物生长,从而加速氮、磷的削减,有助于生态系统的恢复。

为验证光催化功能材料对不同地区和不同类型水体的适用性,分别在 2018 年 5 月和 2020 年 7 月选择富营养化、蓝藻水华暴发较为严重的高原湖泊和小型水库开展野外原位围隔试验,通过研究 2 种水体中氮磷等营养盐浓度、藻类丰度、藻类群落结构等的变化,探讨利用光催化功能材料净化水质,改善水生态环境的原理及其技术参数,以期对污染水体的治理与生态修复提供新的解决方案,为区域水环境和水生态安全的保障提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

光催化功能材料纤维网膜(SLE-PN-II型,江苏双良环境科技有限公司)以聚丙烯纤维为基质,负载石墨烯掺杂纳米 TiO₂ 光催化材料,具体的技术参数如表 1 所示。

1.2 试验水体概况

试验水体分别为位于云南省大理白族自治州(简称云南省大理州)的西湖(ST-1)和位于浙江省舟山市嵊泗县的长弄塘水库(ST-2)。其中,ST-1 属于高原湖泊,平均海拔为 1 970 m,试验区域水面长 160~180 m,宽 60~84 m,总面积约 11 500 m²,水深 4~6 m,水流动性差,为藻型浊水状态。ST-2 是一座小型水库,水库平均海拔为 45 m,集水区面积为 0.5 km²,总库容为 27 万 m³,正常库容为 25 万 m³;

表 1 光催化功能材料纤维网膜技术参数

Table 1 Technical parameters of photocatalytic functional fiber membrane

项目	参数	项目	参数
基材材质	聚丙烯纤维	适用光照强度/lx	≥5 000
基材类型	1400D160F	适用流速/(cm/s)	≤0.5
RhB降解速率 ¹⁾ /(mg/(h·m ²))	≥120	适用温度/℃	5~40
TP处理量 ¹⁾ /(mg/m ²)	≥10	适用水深/m	≥0.1
ORP提升率 ¹⁾ %	≥60	适用pH	6~9
网孔密度/(个/cm ²)	9	网膜厚度/cm	0.2~0.3

1)为实验室数据。

最大水位面积约为 24 000 m²,日常水位水面面积约为 15 000 m²,水深近 20 m。治理前,枯水期由于降水量少,蒸发量大,加上水动力不足,导致水体水质变差。试验期间,利用软性工程塑料围隔进行人工物理隔离。试验水体概况如表 2 所示。

表 2 试验水体概况

Table 2 Basic situation of two test water bodies

项目	ST-1	ST-2
所属地区	云南省大理州	浙江省舟山市
平均海拔/m	1 970	45
类型	高原湖泊	岛屿水库
气候类型	亚热带季风气候	亚热带海洋性季风气候
历年平均气温 ¹⁾ /℃	-0.4(不结冰)~25.3	3.7~29.9
历年平均降水量 ¹⁾ /mm	714.2	1 105.9
历年平均日照时长 ¹⁾ /h	2 250.2	2 012.3
历年主导风向 ¹⁾	微风、西南风	东南风
水体面积/m ²	11 500	15 000
水体最大水深/m	6	20
治理前水体水质 ²⁾	劣 V 类	IV 类

1)1981—2010年;2)GB 3838—2002《地表水环境质量标准》。

1.3 试验方法

光催化功能材料纤维网膜在使用时利用浮框固定水平布设于水面以下 5 cm 处,网膜根据水位变化自动调节深度,以保证膜面材料可以接收日光的光子能量,并转化为激发态电子及光生空穴的能量,驱动随后的净化过程。布设网膜材料面积占水面面积的 30%。

以改善水质以及恢复生态为目标,ST-1、ST-2 内布设光催化功能材料纤维网膜分别为 2 700 和 3 600 m,约占各自水面面积的 31.7% 和 32.4%(图 1)。网膜下均挂设一定比例的生物绳。不同于天然湖泊,人工水库缺少水生植物,催化介导生态净化缺少

生态净化环节,因此 ST-2 配套投放半沉水植物浮框 180 个,总计 540 m²。ST-1 和 ST-2 试验周期分别为 2018 年 5 月 7 日后的 105 d 以及 2020 年 7 月 22 日后的 107 d。

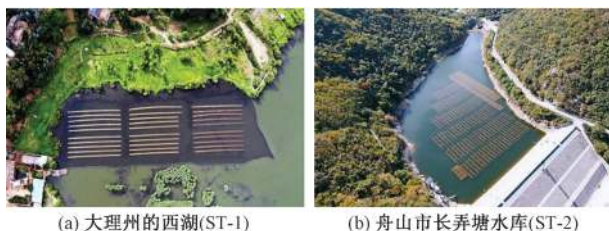


图 1 试验水体照片

Fig.1 Photos of two test water bodies

1.4 检测方法

材料表征测试:石墨烯纳米氧化钛复合材料表面形貌采用扫描电子显微镜(Zeiss Sigma 300, 卡尔蔡司)3 kV 加速电压,二次电子探头,30 μm 尺寸光阑进行测试。网膜功能纤维表面形貌采用扫描电子显微镜(荷兰 Phenom ProX 扫描电镜,复纳科学仪器)15 kV 加速电压,背散射电子探头,899 μm 尺寸光阑进行测试。网膜材料的 XRD 指标在 5°~90°光谱范围内应用 X 射线衍射仪(BrukerAXS, 德国布鲁克)进行连续扫描测试。网膜材料的 DRS 指标在 400~500 nm 光谱范围内运用漫反射光谱仪(UV-5000, 安捷伦)连续扫描测试。网膜材料的 EPR 指标在磁场强度为 3 418~3 618 G 范围内使用电子顺磁共振谱仪(布鲁克 A300, 德国布鲁克)连续扫描测试。

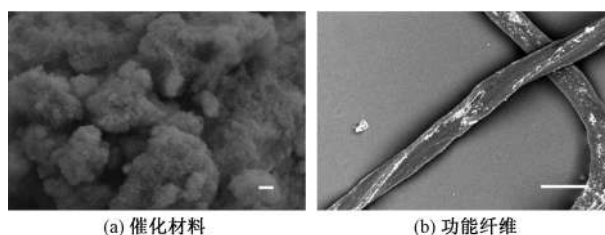
染料光降解性能评估:在 554 nm 处测试不同浓度的罗丹明 B 溶液吸光度以制作标准曲线。将 5 cm×5 cm 催化功能纤维网膜浸入到 300 mL 2.5 mg/L 的罗丹明 B 溶液中,磁力搅拌,同时避光至吸附平衡。用装有 420 nm 截止滤光片的氙灯光源(PLS-SXE300, 北京泊菲莱科技)照射,控制光源与液面间的距离,使液面光照强度达到 65 mW/cm²(光辐照计 FZ-A, 北京师范大学光电仪器厂)。采用紫外可见分光光度计(UV5200, 上海元析仪器厂)在 554 nm 处测试 0.22 μm 过滤溶液的吸光度。

野外试验点检测:在 ST-1、ST-2 内各设置若干个监测点,采集表层以下 0.5 m 深处水样,记录各监测点指标均值,检测频率为每月 1~2 次。水质监测指标包括氨氮、TP、COD、DO 以及透明度。生物监测指标为浮游藻类。水质检测参考 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》执行。藻类检测参考 DB 32/T 4005—2020《淡水浮游藻类监测技术规范》执行。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 2 为石墨烯纳米氧化钛复合材料和光催化功能材料纤维网膜 2 根单丝纤维的扫描电镜图片。从图 2(a)可以看出,催化材料尺寸较小(约 5~10 nm),呈细小的球状,密集成簇,因此材料比表面积较大^[8],能提供大量活性位点,使得其催化性能得到提升,有利于水中污染物的降解。从图 2(b)可以看出,负载催化材料后,纤维表面被催化材料覆盖,在电镜下呈亮白色。



注: (a)、(b)图中比例尺分别为 100 nm 与 100 μm。

图 2 催化功能纤维表面的催化材料与功能纤维扫描电镜图
Fig.2 SEM images for catalytic material on catalytic functional fiber surface and fibers themselves

功能纤维表面材料的 X 射线衍射图如图 3 所示。从图 3 可以看出,材料的主要衍射峰分别位于 26.32°、37.91°、48.20°、54.82°、62.56°附近,其分别对应 21-2172 编号卡片的锐钛矿相二氧化钛的(101)、(004)、(200)、(105)和(204)晶面^[9]。另外,材料中石墨烯成分衍射峰主要位于 26°左右,与锐钛矿主峰重叠。

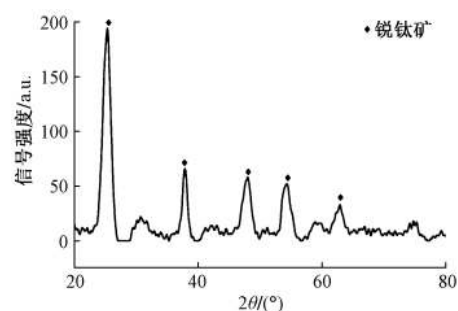


图 3 催化材料的 X 射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction image of catalytic material

图 4 为催化材料的漫反射光谱图像。从图 4 可以看出,该材料的吸收边 λ 约为 448 nm,代入式(1)计算其禁带宽度(E_g)约为 2.76 eV,而标准锐钛矿相二氧化钛的 E_g 为 3.2 eV($\lambda=384$ nm)^[10],说明材料中加入石墨烯成分,有效拓展了材料光吸收范围,使光吸收红移(由紫外范围拓展到可见光范围)。

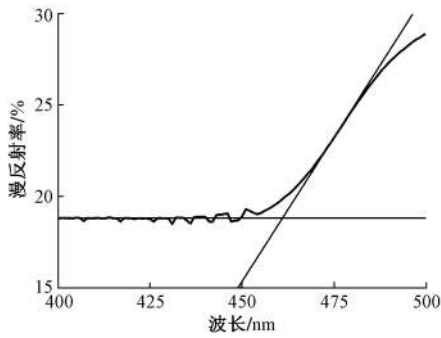


图 4 催化材料的漫反射光谱图

Fig.4 DRS spectra of catalytic material

$$E_g = 1240/\lambda \quad (1)$$

电子顺磁共振可以精确地检测含有不配对电子的顺磁性物质, 经常被用来检测材料上的自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$)。二氧化钛的电子顺磁共振图像如图 5 所示。从图 5 可以看出, 在磁场强度为 3 481~3 543 G 时有较强的信号峰, 该峰属于二氧化钛表面的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。由于 $\cdot\text{OH}$ 含量与峰面积成正比, 所以可以得出, 该锐钛矿相二氧化钛表面有大量的 $\cdot\text{OH}$ ^[11]。

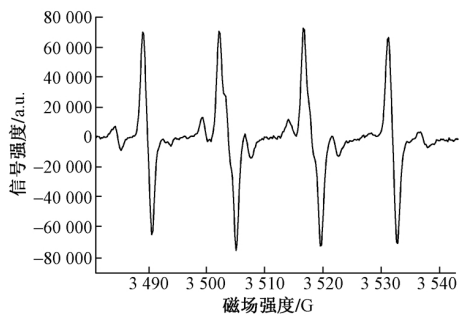


图 5 催化材料的电子顺磁共振图

Fig.5 EPR image of catalytic material

2.2 光催化材料降解性能评估

光催化材料通过吸收光子能量生成高能电子, 高能电子再与水分子、氧气分子生成活性氧自由基, 进而有效分解水中有机物, 如光催化对四环素的降解^[12]。催化功能纤维网膜亦是利用这个原理对染料罗丹明 B 进行降解, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 反应 1 h 时, 罗丹明 B 降解率达到 89.37%, 而对照品 P25 网膜降解率很低。样品和对照品 $\ln(C_t/C_0)$ 与时间均呈线性相关, 符合一级动力学反应规律[式 (2)、

式 (3)]。线性拟合方程相关系数分别为 0.995 3、0.989 5, 脱色半衰期分别为 19.02 和 481.35 min。

$$\text{样品: } \ln(C_t/C_0) = -0.03644 \times t + 0.07269 \quad (2)$$

$$\text{对照品: } \ln(C_t/C_0) = -0.00144 \times t - 0.00299 \quad (3)$$

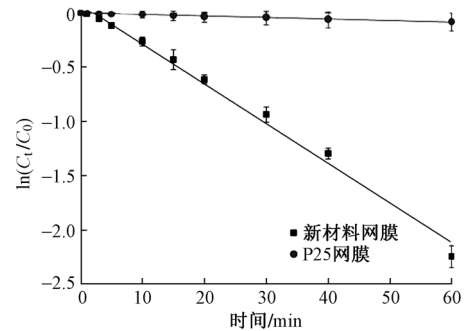


图 6 催化功能纤维网膜与对照品 P25 网膜对罗丹明 B 的降解

Fig.6 Degradation of Rhodamine B by catalytic functional fiber omentum and reference P25 omentum

2.3 光催化材料对试验区域内水质的影响

试验前, ST-1 的氨氮、TP、DO 浓度和 COD 分别为 0.390、0.110、6.20 和 22.0 mg/L, 水质综合类别为 V 类; ST-2 的对应值分别为 0.158、0.029、10.60 和 21.9 mg/L, 水质综合类别为 IV 类(表 3)。

光催化耦合生态净化技术首先从理化方面对水体产生作用, 带来水生生态改善的效果, 如维持水体 DO 浓度。光催化反应属于高级氧化过程(AOP), 是一种深度处理技术^[13]。对于特定光催化材料, 光照驱动后可生成包括 $\cdot\text{O}_2$ 等的高反应性自由基, $\cdot\text{O}_2$ 通过再次与水分子或过氧基团或过氧化氢反应的路径以释放氧气^[14]; 还有一些光催化产物是生态氧 [O] 或者单线态氧 $^1\text{O}_2$ 。Nasaka 等^[15-16]首次检测到 TiO_2 水溶液中光催化生成的 $^1\text{O}_2$, 并认为这是由光生空穴捕获 $\cdot\text{O}_2$ 所引发的结果; 另外, 不同商品化的 TiO_2 均可产生不同剂量的 $^1\text{O}_2$ 。检测结果表明(图 7), 在施加光催化耦合生态净化技术工程措施后, ST-1、ST-2 的 DO 浓度分别为 6.05~9.50 和 6.60~10.60 mg/L, 均值分别为 7.80 和 7.92 mg/L。试验结束时 ST-1 和 ST-2 的 DO 浓度分别为 7.23 和 8.38 mg/L。

表 3 试验前水体水质指标数据及分类

Table 3 Water quality index data and classification before test

水体	DO浓度/(mg/L)	COD/(mg/L)	氨氮浓度/(mg/L)	TP浓度/(mg/L)	水体透明度/cm	综合水质类别
ST-1	6.20 (II)	22.0 (IV)	0.390 (II)	0.110 (V)	66	V
ST-2	10.60 (I)	21.9 (IV)	0.158 (II)	0.029 (III)	70	IV

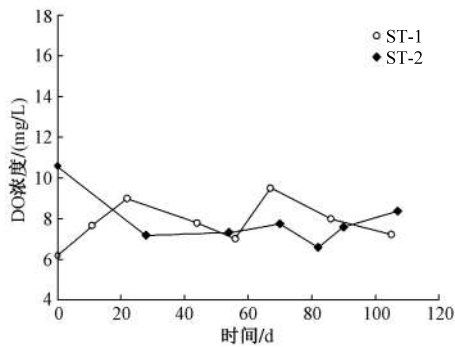


图 7 试验期间水体 DO 浓度变化

Fig.7 Variations of DO concentration in two waters during the test

光催化过程可无选择地将水中有机物分解转化为小分子产物^[17], 光催化耦合生态净化技术具有降解有机物的功能。2 处水体历年平均日照时数均大于 2 000 h, 有着丰富的光照^[18], 保证了光催化反应的驱动力来源, 从而保证了净化效果。图 8 为试验期间水体 COD 变化。由图 8 可见, 在试验结束时 COD 都有不同程度的下降。其中, ST-1 由于雨季导致部分时段 COD 略有上升, COD 由初始的 22 mg/L 降至 16 mg/L, 削减率为 27.3%; ST-2 的 COD 在第 54 天就有了明显下降, 试验中期有波动, 最终由 21.9 mg/L 降至 14.6 mg/L, 削减率为 33.3%。

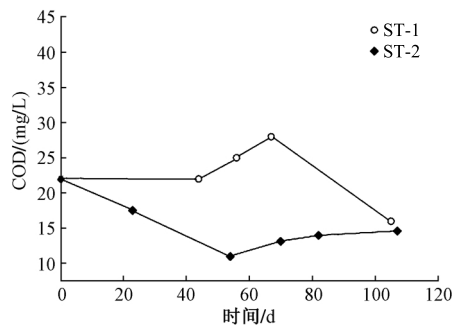


图 8 试验期间水体 COD 变化

Fig.8 Variations of COD in two waters during the test

该技术从 2 个方面对水体氨氮削减起作用: 1) 通过光催化氧化实现氨氮向硝态氮的转化^[19]; 2) 光催化改善生境后, 通过沉水植物、土著微生物对氨氮的吸收、转化作用。图 9 反映了水体氨氮浓度变化。由图 9 可见, ST-1 的地理气候条件适宜生物生长, 加上光催化改善生境后, 对氨氮处理效果更加明显。氨氮浓度从 0.39 mg/L 降至 0.11 mg/L, 削减率为 71.8%。ST-2 为水库, 水深较 ST-1 深, 自然条件下沉水植物不易生长, 导致微生物的丰富度没有 ST-1 高, 材料耦合生物净化的基础不完备。ST-2 对氨氮的削减效果不明显, 削减率仅为 3.8%。

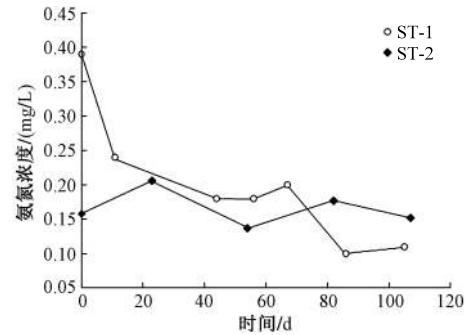


图 9 试验期间水体氨氮浓度变化

Fig.9 Variations of NH₃-N concentration in two waters during the test

磷削减过程是通过光催化的“光制吸附”作用以及微生物聚磷转化实现的^[20]。催化功能材料吸收光的能量, 引起了表面电荷以及基团价态发生变化, 产生了多个活性光吸附中心^[21], 促使磷吸附于纤维表面, 土著微生物再对富集的磷进行生物转化。图 10 为水体试验期间总磷浓度变化。由图 10 可见, ST-1 中 TP 浓度总体趋势是下降的, 削减率为 45.5%。ST-2 中 TP 浓度也呈下降趋势, 削减率为 62.1%。由此可见, 该技术对磷的削减均具有良好的表现。

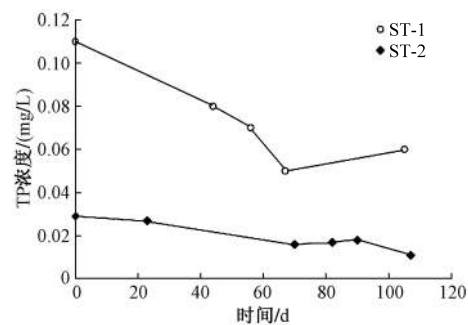


图 10 试验期间水体 TP 浓度变化

Fig.10 Variations of TP concentration in two waters during the test

技术实施还提升了水体透明度。ST-1 从 66 cm 提升至 138 cm, 提升率为 109.0%。ST-2 从 70 cm 提升至 200 cm, 提升率为 185.7%(图 11)。可能是由于类似电絮凝^[22]的一种由光催化导致的改变颗粒表面带电情况的光电絮凝。颗粒絮凝沉降后, 水体透明度提升。其次, 可能是由于纤维表面固着型生物对浮游型藻类竞争上占优, 从而抑制了浮游藻类生长, 提升了水体透明度。另外, 水体有丰富的光照, 使得光补偿点向更深水体移动^[23], 有助于沉水植物生长, 而沉水植被也会促进透明度提高。

综合对比 2 种水体试验前后处理效果发现(表 3、表 5), 在试验期内 ST-1 的氨氮、TP 和 COD 分别由

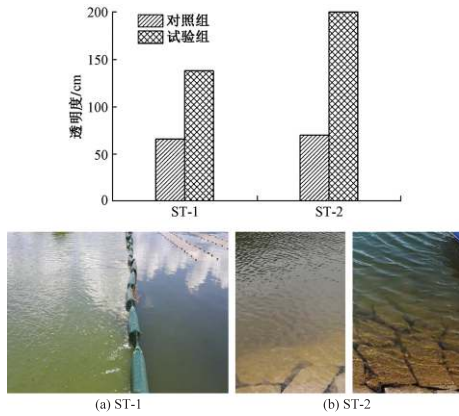


图 11 试验前后水体透明度变化

Fig.11 Water transparency changes before and after the test

II 类、V 类和 IV 类提升至 I 类、IV 类和 III 类。ST-2

中 TP 和 COD 分别由 III 类和 IV 类提升至 II 类。2 种水体 DO 指标分类未发生改变, 分别保持 II 类和 I 类。透明度分别提升 109.0% 和 185.7%。综合评价, 光催化耦合生态净化技术促进了水体水质的提升, ST-1 水质由 V 类提升至 IV 类; ST-2 由 IV 类提升至 II 类。

2.4 光催化材料对试验系统中藻类的影响

光催化耦合生态净化技术对藻类具有抑制作用。其中, ST-1 藻类总生物量由 227×10^6 个/L 降至 158×10^6 个/L, 下降率为 30.3%。ST-2 藻类总生物量由 1.47×10^6 个/L 降至 0.52×10^6 个/L, 下降率为 64.6%。主要原因是光催化带来的自由基对藻类细胞壁结构的破坏作用。其次, 水体生境改善, 促进了沉水植物的生长, 从而对藻类构成生态位的竞争优势。

表 5 试验后水体水质指标均值及类别

Table 5 Mean value of water quality indexes and classification after test

水体	DO浓度/(mg/L)	COD/(mg/L)	氨氮浓度/(mg/L)	TP浓度/(mg/L)	水体透明度/cm	水质综合类别
ST-1	10.60 (I)	21.9 (IV)	0.158 (II)	0.029 (III)	70	IV
ST-2	8.38 (I)	14.6 (II)	0.152 (II)	0.011 (II)	200	II

3 结论

(1) 光催化性能评估结果表明, 光催化材料的主要成分为锐钛矿相二氧化钛, 石墨烯的掺入使其光谱响应范围由 384 nm 延伸至 450 nm, 材料产生的自由基可提高对水体中有机污染物的降解能力。

(2) 光催化功能材料与土著生物耦合(光催化耦合生态净化技术)使用对 2 种不同类型水体的污染物具有较好的削减效果: 试验期间西湖和长弄塘水库试验水体的氨氮、TP 浓度和 COD 分别下降了 71.8%、45.5% 和 27.3% 以及 3.8%、62.1% 和 33.3%; 技术实施后水体 DO 浓度分别为 6.05~9.50 和 6.60~10.60 mg/L, 水体透明度分别提升 109.0% 和 185.7%。

(3) 光催化耦合生态净化技术对藻类具有抑制作用。ST-1、ST-2 试验组与对照组相比, 水体中藻类总生物量分别下降了 30.3% 和 64.6%。

参考文献

[1] 黄文钰, 吴延根, 舒金华. 中国主要湖泊水库的水环境问题与防治建议[J]. 湖泊科学, 1998, 10(3): 83-90.
HUANG W Y, WU Y G, SHU J H. Hydrographical environmental problems and countermeasures of main lakes and reservoirs in China[J]. Journal of Lake Sciences, 1998, 10(3): 83-90.

[2] 裘知, 王睿, 李思亮, 等. 中国湖泊污染现状与治理情况分

析[C]//湖泊湿地与绿色发展. 第五届中国湖泊论坛论文集. 长春: 吉林人民出版社, 2015: 215-219.

- [3] 王海珍, 陈德辉, 王全喜, 等. 水生植被对富营养化湖泊生态恢复的作用[J]. 自然杂志, 2002, 24(1): 33-36.
WANG H Z, CHEN D H, WANG Q X, et al. The effect of aquatic vegetation on ecological restoration of eutrophication lake[J]. Nature Magazine, 2002, 24(1): 33-36.
- [4] 秦伯强. 太湖生态与环境若干问题的研究进展及其展望[J]. 湖泊科学, 2009, 21(4): 445-455.
QIN B Q. Progress and prospect on the eco-environmental research of Lake Taihu[J]. Journal of Lake Sciences, 2009, 21(4): 445-455.
- [5] 王民浩, 孔德安. 城市水环境综合治理理论与实践: 六大技术系统[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2019: 414.
- [6] FUJISHIMA A, ZHANG X T, TRYK D A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena[J]. Surface Science Reports, 2008, 63(12): 515-582.
- [7] FUJISHIMA A, ZHANG X T, TRYK D A. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2664-2672.
- [8] 马荧. 石墨烯/二氧化钛基多元复合膜光催化降解酚类污染物性能与机理研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2020.
- [9] ASILTÜRK M, SAYLLKAN F, ARPAÇ E. Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 203(1): 64-71.
- [10] 张国庆. 二氧化钛半导体光催化剂的制备、改性及其光催化性

- 能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [11] 刘义. 氮掺杂TiO₂和TiO₂/SiO₂的制备及光催化性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [12] 展海银, 周启星. 环境中四环素类抗生素污染处理技术研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(3): 571-581.
ZHAN H Y, ZHOU Q X. Research progress on treatment technology of tetracycline antibiotics pollution in the environment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(3): 571-581.
- [13] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 51-59.
- [14] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69-96.
- [15] NOSAKA Y, DAIMON T, NOSAKA A Y, et al. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6(11): 2917-2918.
- [16] DAIMON T, NOSAKA Y. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(11): 4420-4424.
- [17] 孙凌凌, 胡心科, 孙雪, 等. 负载纳米TiO₂的弥散光纤降解高浓盐水中COD的研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(8): 1992-1994.
SUN L L, HU X K, SUN X, et al. Study on the degradation of COD in high concentration brine by diffuse optical fiber loaded with nanometer TiO₂[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(8): 1992-1994.
- [18] 杨春宇, 汪统岳, 陈霆, 等. 基于光气候区的日照时数特征及变化规律[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(8): 1123-1130.
YANG C Y, WANG T Y, CHEN T, et al. Variation characteristics of the sunshine duration in all Chinese light climate zones[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2017, 45(8): 1123-1130.
- [19] YAMAZOE S, HITOMI Y, SHISHIDO T, et al. Kinetic study of photo-oxidation of NH₃ over TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82(1/2): 67-76.
- [20] 白润英, 郝俊峰, 刘建明, 等. 光催化转化并回收水中农药有机磷[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3): 1132-1138.
BAI R Y, HAO J F, LIU J M, et al. Photocatalytic conversion and recycle of organic phosphorus within pesticides form aqueous solution[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(3): 1132-1138.
- [21] DELASA H, BENITO SERRANO ROSALES. 光催化技术[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [22] OFIR E, OREN Y, ADIN A. Comparing pretreatment by iron of electro-flocculation and chemical flocculation[J]. *Desalination*, 2007, 204(1/2/3): 87-93.
- [23] 任久长, 周红, 孙亦彤. 滇池光照强度的垂直分布与沉水植物的光补偿深度[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1997, 33(2): 76-79.
REN J C, ZHOU H, SUN Y T. Vertical distribution of light intensity and light compensation depth of submerged macrophyte in Lake Dianchi[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis*, 1997, 33(2): 76-79. ⊗