

文章编号: 1000-582X(2013)03-114-07

UV/固定化 TiO₂ 对太湖源水中藻类胞内有机物的去除效能

陈卫^{a,b}, 王嫚^b, 刘成^b, 曹喆^b

(河海大学 a. 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室; b. 环境学院, 南京, 210098)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 以玻璃纤维网为载体负载 TiO₂ 薄膜, X 射线衍射分析表明, 其薄膜中 TiO₂ 晶相为锐钛矿型。基于 UV/TiO₂ 体系, 研究其对太湖源水中藻类胞内有机物(IOM)的降解机制及其影响因素。与腐殖酸(HA)对比研究表明, IOM 较难被光催化氧化工艺降解, 反应 60 min 时, UV₂₅₄ 和 DOC 的降解率只有 33.3% 和 19.1%, 而 HA 的 UV₂₅₄ 和 DOC 降解率分别达到 96.6% 和 57.3%; 原因在于 IOM 主要是由大分子亲水性有机物组成, 含有较多的氨基结构, 而腐殖酸是强疏水性有机物, 含有较多的芳香结构。同时, UV/TiO₂ 体系的光强增强在一定程度上能提高 IOM 的降解效果; 在 pH=6.7 时, IOM 降解率达到最佳。

关键词: 玻璃纤维网负载 TiO₂; 氧化; 藻类胞内有机物; 腐殖酸; 太湖

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

The removal efficiency of algal intracellular organic matter in Tai Lake by UV/immobilized TiO₂

CHEN Wei^{a,b}, WANG Man^a, LIU Cheng^b, CAO Zhe^b

(a. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; b. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The immobilized TiO₂ film loaded on fiberglass mesh is prepared by sol-gel method, and the analysis result of X-ray diffraction (XRD) shows that the crystalline phase is anatase. On the basis of UV/TiO₂ system, the degradation results and effect factors of algal intracellular organic matter(IOM) in Tai Lake are studied. The results show that the degradation of IOM is much harder by photocatalytic oxidation in comparison with humic acid(HA). In 60 min, the IOM degradation of UV₂₅₄ and DOC are 33.3% and 19.1%, but the HA solution are 96.6% and 57.3% respectively. The reason lies in that IOM is mainly comprised of macromolecular hydrophilic organic matter, containing more amino structures, while HA is strongly hydrophobic organic matter, containing more aromatic structures. Meanwhile, the degradation of IOM is improving as the increase of light intensity to a certain extent; the best degradation rate of IOM appears at pH=6.7.

Key words: the immobilized TiO₂ loaded on fiberglass mesh; oxidation; algal intracellular organic matter; humic acid; Tai Lake

收稿日期: 2012-10-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50908073); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2009B17414)

作者简介: 陈卫(1958-), 女, 河海大学教授, 博士生导师, 主要研究方向为水污染控制、水处理技术和饮用水安全保障等, (E-mail)cw5826@hhu.edu.cn。

近些年来,水体富营养化导致藻类大量繁殖,藻细胞、藻类有机物(胞外有机物 EOM 及其藻细胞破裂后释放的胞内物质 IOM)对水处理提出了极大的挑战,这些有机物在氯化过程中会产生三氯甲烷、卤乙酸、卤乙氧等消毒副产物^[1],对饮用水的安全性造成了巨大的威胁。光催化氧化技术具有强氧化能力,可以将环境中许多有机物完全氧化为二氧化碳、水和无毒性物质,其中纳米 TiO₂ 因其具有良好的光化学稳定性、高催化效率、强氧化能力,且无毒无害、价廉和无二次污染等优点而作为作为一种新型光催化剂被广泛使用。目前,纳米 TiO₂ 光催化氧化技术应用于环境污染治理已成为研究热点。1976年, Cary等^[2]将纳米 TiO₂ 光催化氧化法应用于水中有机化合物多氯联苯的脱卤去毒实验中,发现水体浊液在近紫外光的照射下,可使多氯联苯脱氯,且含 TiO₂ 水体在光照条件下可非选择性氧化(降解)各类有机物,并使之生成 CO₂ 和 H₂O。S. N. Frank等^[3]用 TiO₂、ZnO、WO₃ 等多种催化剂在氙灯作光源情况下进行 CN⁻ 和 SO₃²⁻ 光解研究,结果表明, CN⁻ 和 SO₃²⁻ 均能被有效催化氧化。Goswami等^[4]列举出可被光催化的有机化合物达 300 多种。大量研究证实^[5-6], 烃类和多环芳烃、卤化芳烃化合物、染料、表面活性剂、农药、油类、氰化物等都能有效地进行光催化反应,经脱色、去毒,矿化成为无毒无机小分子物质,从而消除对环境的污染。可见,在紫外光照下, TiO₂ 可催化分解附在其表面的 H₂O、OH⁻ 和 O₂, 产生强氧化性的羟基自由基·OH, ·OH 没有选择性,对有机物降解反应起决定性作用,几乎可将水中所有有机物氧化并使之最终矿化。本研究以太湖水源水中主要藻类的胞内有机物为对象,探讨该技术应用于水源水中藻类有机物的去除的可行性,研究 UV-C/固定化 TiO₂ 对蓝藻的胞内有机物的降解效果,并考察光强、pH 值、外源物质添加等因素对降解效果的影响。为便于比较,同时考察该技术对腐殖酸的降解效果。

1 试验材料与方法

1.1 试剂和仪器

钛酸丁酯、乙醇、硝酸、30%双氧水、抗坏血酸、腐殖酸(均购自南京中东化玻仪器有限公司,分析

纯),蓝藻液取自太湖,负载 TiO₂ 的薄膜材料为玻璃纤维网,实验用水为蒸馏水。

马弗炉(上海理大智能电子有限公司);定时恒温磁力搅拌器(国华 78-1);紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);10W 石英紫外灯(南京华强灯管厂);紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂);pH 计(pB-10Sartorius 普及型);低速台式离心机(TDZ5-WS);固相萃取装置(SUPELCO VISIPREP™ DL);总有机碳分析仪(MultiN/C 2100TOC/TN 仪)。

1.2 玻璃纤维网负载 TiO₂ 膜的制备

制备玻璃纤维网负载 TiO₂ 膜^[7]采用溶胶-凝胶法,在不断搅拌下将 80 mL 钛酸丁酯缓慢加入到 400 mL 无水乙醇中混合均匀,即得 A 液。将 320 mL 无水乙醇、8 mL H₂O 和 2.5 mL (1:4)硝酸混合均匀,即得 B 液。将 B 液缓慢倒入剧烈搅拌中的 A 液,持续搅拌 30 min,陈化 24 h,即得 TiO₂ 胶液。采用浸渍提拉法,将经过预处理(除去其表面蜡质和其他有机物)后的玻璃纤维网浸入其中,1 min 后缓慢提起,取出自然晾干,然后在马弗炉中高温煅烧(逐渐升温至 500 °C),恒温 1 h,冷却后取出。重复以上过程 3~4 次后即可制得 TiO₂ 薄膜。

1.3 催化剂样品的表征

采用 HITA-CHIX-650 扫描电子显微镜(SEM)观察负载和未负载 TiO₂ 的玻璃纤维网表面形貌特征,加速电压为 10.0 kV;采用日本理学公司 D/max2500VL/PC 阳极转靶 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的晶体结构,石墨单色器,铜靶,最大电压为 60 kV,管流 300 mA,扫描速率 6°/min。

1.4 蓝藻细胞胞内有机物(IOM)的制备

IOM 通过超声破碎经洗涤后的浮藻用 0.45 μm 的滤膜过滤获得。

1.5 IOM 的亲疏水性分析

IOM 的亲疏水性分析采用树脂分级方法。首先将上述获得的水样用 HCl 溶液调节 pH 为 2,以 3 mL/min 的速度将水样通过预处理过的 DAX-8 和 XAD-4 层析柱,再将出水用 NaOH 溶液调节至 pH 为 8 后过预处理好的 IRA-958 层析柱。在 DAX-8 柱上吸附的为强疏水性有机物;在 XAD-4 柱上吸附的为弱疏水性有机物;在 IRA-958 柱上吸附的为极

性亲水性有机物,在任何柱子上都不吸附的物质为中性亲水性物质。分别测定过柱后各水样的 UV_{254} 和 DOC 值,由 UV_{254}/DOC 计算 SUVA 值,以表明 IOM 中含有共轭双键或芳香环结构的有机物的相对含量。

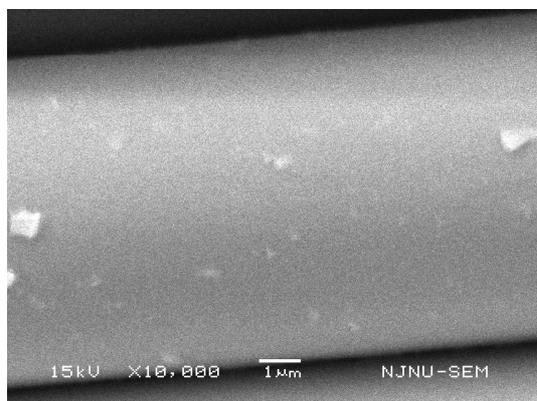
1.6 试验及分析方法

光催化反应在自制反应装置中进行。光源采用数支紫外杀菌灯,每支功率 10 W,主波长 254 nm,通过各紫外灯的启闭控制紫外光强。反应容器采用直径为 18 cm 的培养皿。光源距培养皿的距离为 10 cm。 TiO_2 薄膜催化剂置于培养皿内,内置 100 mL 藻液或腐殖酸溶液,试验前先预热紫外灯,使光强稳定。实验过程中固定时间取样测定水样在 254 nm 处的吸光度值 (UV_{254}) 和溶解性有机碳 (DOC) (由于本部分测定所需水样体积较大,实验采用多个培养皿并行实验取样的方法)。实验过程中同时做对比实验确定蒸发量,数据处理过程中予以考虑。

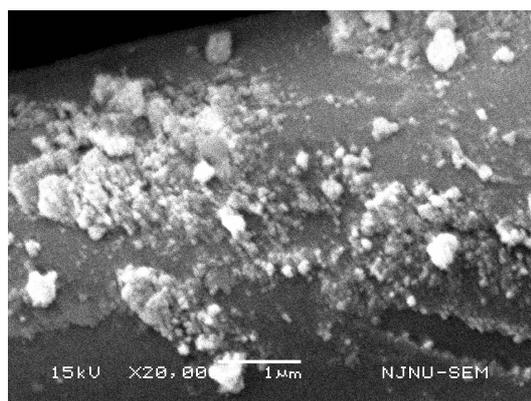
2 催化剂形貌、晶型分析

2.1 SEM 结果分析

图 1 为未负载和负载 TiO_2 玻璃纤维网的扫描电镜图。从图 1 可见,未经负载的玻璃纤维网表面比较光洁,其上可能附有一些杂质,未观察到其表面有 TiO_2 颗粒;负载 TiO_2 的玻璃纤维网表面形成颗粒粒径约为几十纳米的薄膜。



(a) 未负载



(b) 负载后

图 1 玻璃纤维网扫描电镜图

2.2 XRD 结果分析

为确定负载 TiO_2 薄膜的晶相组成,测定经 500 °C 焙烧制备的 TiO_2 薄膜的 X 射线衍射图。如图 2 所示,在 $2\theta=25.4^\circ$ 和 $2\theta=48.0^\circ$ 出现了衍射峰,与锐钛矿 TiO_2 的 X 射线标准卡^[8] 相对照,可得知薄膜中的 TiO_2 晶相为锐钛矿型,此二峰分别对应于锐钛矿 TiO_2 的 (101) 和 (200) 晶面。其衍射峰相当尖锐,说明结晶性良好。根据 X 射线线宽法,利用 Scherrer 公式^[9] 计算其粒径: $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$,式中 λ 为 X 射线的波长,取 $\lambda=0.15406$ nm; β 为 X 射线最强衍射峰的半高宽; θ 为布拉格角,计算 TiO_2 颗粒的平均粒径为 40 nm,进一步验证了通过扫描电镜观察的结果。

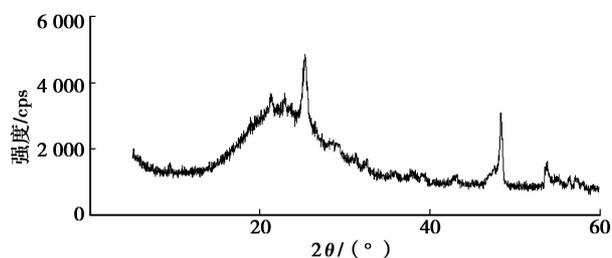


图 2 X 射线衍射图

3 催化氧化效能分析

3.1 IOM的基本特性

根据以往研究结果,IOM主要是由含氮有机物和氨基酸组成的大分子亲水性混合物,其中含氮有机物的分子量主要分布在大于10 kDa和70~1 000 Da区段。分子量大于10 kDa的主要为蛋白质和类蛋白质物质,分子量位于70~1 000 Da区段的主要是自由氨基酸、脂肪胺和肽类物质^[10]。此外,IOM中还含有少量的疏水性物质,主要以腐殖质类物质为主。藻体细胞破碎后,主要溶出平均分子质量为8 785.254 u的大分子有机物,且主要为亲水性物质^[11]。IOM性质的差异与藻类的种类有很大的关系,针对太湖藻类的IOM进行的有机物亲疏水性测定结果见图3。以UV₂₅₄表征的4种组分中亲、疏水性组分分别占67%和33%;以DOC表征的4种组分中亲、疏水性组分分别占87%和13%,其中亲水性组分中主要为中性亲水性物质。2种表征结果均表明组成IOM的物质中大部分为亲水性物质。

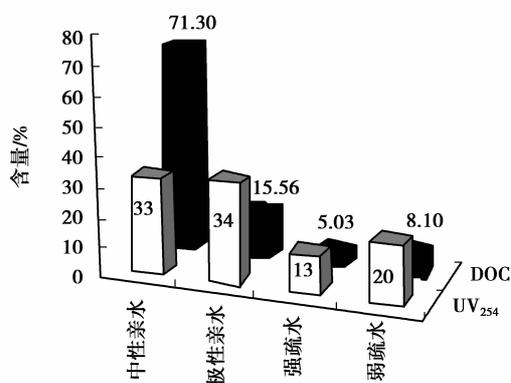


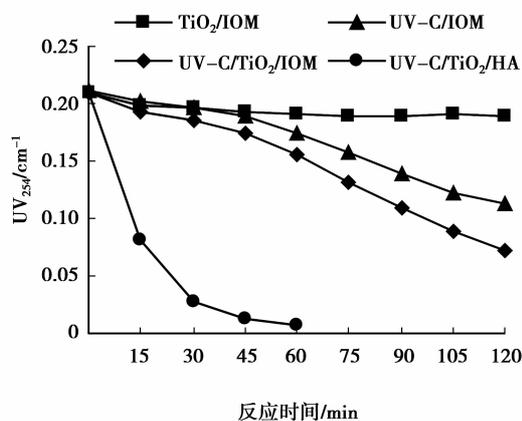
图3 不同表征方法 IOM 亲疏水性分布

为了表明IOM中含有共轭双键或芳香环结构的有机物的相对含量,由试验结果计算得到SUVA值。Edzwald等^[12]认为SUVA>4 L/(mg·m)时,有机物主要为疏水类物质,尤其是芳香族有机物;SUVA<4 L/(mg·m)时,有机物主要为亲水类物质。本试验所得在各反应体系中不同反应时间时的SUVA范围为0.15~0.64 L/(mg·m),表明藻细胞内有机物主要为亲水性物质。

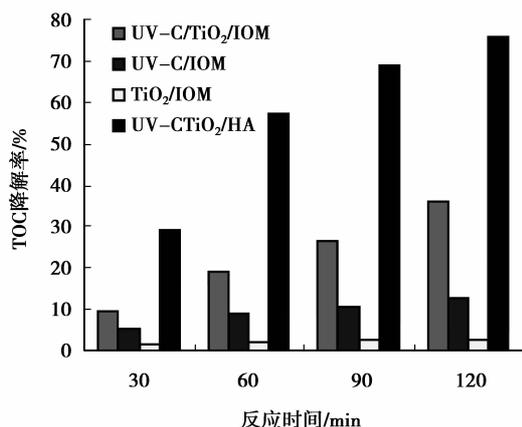
3.2 在不同反应体系中 IOM 的降解

3.2.1 各反应体系中 IOM 的去除效果

在室温、紫外光强0.25 mW/cm²照射下,在不同反应体系中IOM降解效果见图4。



(a) 不同反应体系中UV₂₅₄的降解效果



(b) 不同反应体系中TOC的降解率

图4 不同反应体系中IOM降解效果

由图4(a)可以看出,在只有TiO₂膜的黑暗体系中,由于只存在吸附作用,吸光度只有略微的减少,且随着时间的延长,当TiO₂达到吸附饱和时,UV₂₅₄几乎没有变化;在UV-C单独作用下,UV₂₅₄有一定程度减小,60 min内降解率为18.8%,120 min的降解率达到46.7%,其原因可能在于IOM中有机物的光解^[13]及UV-C激发氧分子成具有氧化能力的单线态氧或氧原子^[14];在UV-C/TiO₂体系中,UV₂₅₄降解效果有了一定的提升,60 min内的降解率为33.3%,120 min时上升到68.8%。分析其原因,可解释为:UV-C激发TiO₂生成具有强氧化性的羟基自由基·OH和空穴以及UV-C直接光解等

复合作用。为进一步确定 UV-C/TiO₂ 的处理效能,试验对降解过程中 DOC 的变化进行了测定(见图 4(b)),结果表明 UV-C 对 DOC 的去除效果很差,60 min 时去除率只有 7.75%,120 min 时只有 10.5%,明显小于 UV₂₅₄ 的去除率;在 UV-C/TiO₂ 体系中,DOC 降解率有一定的增加,反应 60 min 时为 19.1%,120 min 时达到 35.8%。以上实验结果表明单独的短波紫外光虽然可以通过直接光解途径改变 IOM 的分子结构,降低 IOM 的 UV₂₅₄,但其很难将有机物完全去除;但 UV-C/TiO₂ 可明显提高 IOM 的矿化程度,从而具有其特定的优势。

由图 4 还可以看出,虽然 UV-C/TiO₂ 可在一定程度上提高 IOM 的去除效果,但其去除率显著低于腐殖酸的降解效果。腐殖酸溶液在初始 15 min 降解迅速,UV₂₅₄、DOC 的去除率分别为 61.5%、20.4%,60 min 时的降解率则分别达到 96.9%、57.3%;在反应过程中可明显看到腐殖酸溶液颜色的变化,溶液逐渐由浅灰色变为无色。对已有研究结果的分析认为,两者去除效果的差异可能主要在于两者的亲疏水性不同。有机物的亲疏水性对高级氧化法影响很大。高级氧化法对疏水性有机物(疏水酸和非酸疏水物质)的去除效果明显好于亲水性有机物(弱疏水物质和亲水物质)^[15]。张蕾等^[16]的研究表明,O₃/H₂O₂ 等高级氧化法对疏水性有机物和弱疏水有机物均具有良好的去除效果,而亲水性有机物浓度仅得到部分降低^[17-18]。本试验中腐殖酸溶液的初始 SUVA 值为 7.51 L/(mg·m),表明腐殖酸是强疏水性有机物,且含有较多不饱和双键或芳香结构的有机物,而 IOM 主要以亲水性有机物为主。为进一步验证对两类物质降解效果的差异,测定两种物质的紫外吸收率指数 URI (UV₂₁₀/UV₂₅₄)。已有研究^[17]以 URI 值反映氨基结构和芳香结构的相对含量:URI 值较大,则氨基结构含量较多;URI 值较小,则芳香性不饱和结构含量较多。本试验测得 IOM、腐殖酸的 URI 值分别为 3.23 和 1.59,说明腐殖酸的芳香结构较多,而 IOM 则含有较多的氨基结构。IOM 与腐殖酸在有机物性质和结构上的差别导致了 UV-C/TiO₂ 体系中 2 种物质降解效果的差异。

3.2.2 IOM 的降解机理分析

为了探讨该高级氧化体系中 IOM 的基本去除

机制,本试验选取 2 种有代表性的外源物质 H₂O₂ 和抗坏血酸,考察其对 IOM 降解的影响。前者具有氧化性,适量投加能提高光催化反应的效率;后者具有较强抗氧化能力,是公认的羟基自由基的清除剂。图 5 是胞内藻细胞液在分别添加 15 mg/L 的 H₂O₂ 和 1.5 mg/L 的抗坏血酸的条件下的降解效果。

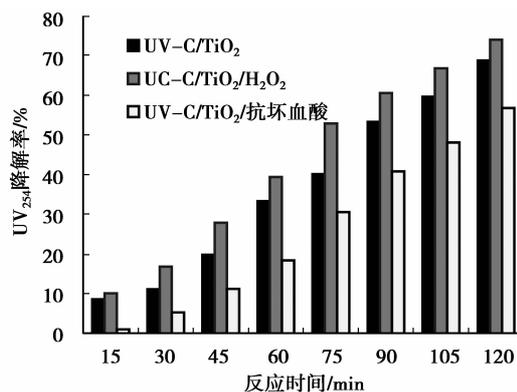


图 5 不同外源物质的添加对 IOM 的降解

由图 5 可见,适量投加 H₂O₂ 能提高降解效果,而抗坏血酸的加入则不同程度上降低了 IOM 的降解率。与 UV-C/TiO₂ 体系相比,在 UV-C/TiO₂/H₂O₂ 体系中,60 min 降解率从 30% 上升到 45%,而在 UV-C/TiO₂/抗坏血酸体系中,60 min 的降解率相应的下降到 18%。原因在于:在 UV-C/TiO₂ 体系中添加 H₂O₂ 后,由于 H₂O₂ 具有很强的亲电性,能捕获 UV-C/TiO₂ 体系产生的光生电子并生成·OH,使体系中产生更多的·OH,同时有效降低了光催化过程中光生电子与空穴的复合几率,提高了光量子效率,使有机物的光催化氧化更为迅速^[18];而抗坏血酸的加入,大大削弱了氧化能力,其对反应体系中产生的·OH 有清除作用,使体系中·OH 含量减少,从而减缓了体系中 IOM 的降解率。综合前述结果可以认为,UV-C 激发 TiO₂ 产生的羟基自由基的直接氧化作用是反应体系中 IOM 降解的主要机制。

3.3 光催化体系中 IOM 降解的影响因素

3.3.1 光强

不同光强条件下 IOM 在 UV-C/TiO₂ 膜体系中的降解效果见图 6。

由图 6 可以看出,光强对 IOM 的降解效果具有

较大影响:随着光强增大,IOM的降解效果明显改善。当光强从0.12 mW/cm²增大到0.34 mW/cm²时,IOM的降解率在60 min内从13%提高到49%,其原因在于:随光强逐渐增强,可用于激发TiO₂的光量子数相应增加,从而位于TiO₂价带上的电子不断被激发并跃迁到导带,产生更多的电子空穴对,并进而产生更多的·OH用于IOM组分的氧化降解。这一结论与廖兴盛等^[19]的实验结果一致。

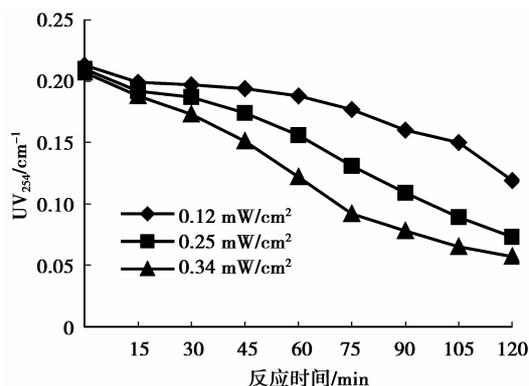


图6 不同光源强度下IOM的降解效果

3.3.2 pH值

反应体系中通过加入稀NaOH和HCl溶液来调节受试蓝藻液pH值。图7是在光强0.25 mW/cm²、室温、不同初始pH值时,UV-C/TiO₂体系中藻细胞液的降解情况。蓝藻的生长环境一般为中性、偏碱性水体,并且随着蓝藻密度的增大,水体pH值会升高。针对蓝藻的生长习性和光催化剂的特点,选取pH值分别为5.7、6.7、7.7的条件下,对蓝藻液进行了UV-C光催化氧化处理。

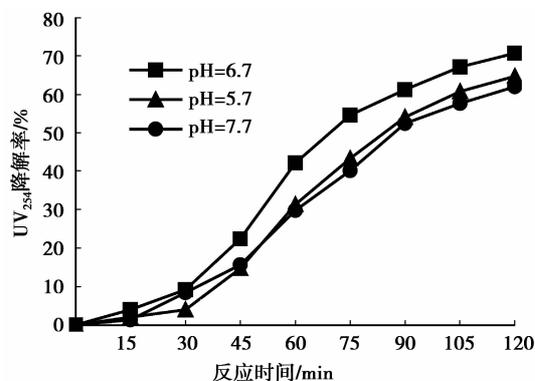


图7 不同pH值对IOM的降解效果

由图7可见,pH=6.7时的降解效果较好。pH值对光催化氧化反应的影响较为复杂。在水溶液

中,TiO₂薄膜的等电点pH值大约在6.4左右,当溶液的pH小于等电点时TiO₂表面带正电;当pH大于等电点时TiO₂表面带负电。在一定的pH条件下,TiO₂易吸附显异电性的物质,有利于光降解反应的进行^[20-21]。有研究表明^[22],藻类释放出的胞内物质在水中会具有带负电荷或中性多聚电解质的性质,表明酸性环境更利于IOM的降解。但碱性条件下可产生更多的·OH。由于pH既影响催化剂表面的带电状态,又影响·OH的生成量,因此存在一个最佳pH范围,但是这个最佳范围会因反应器结构、催化剂的固定情况及反应溶液性质的不同而有所差异。大量研究表明,pH值对不同类型有机物光催化氧化的影响不同。这说明pH影响的程度和趋势不仅与光催化氧化过程的机理有关,也受被氧化物本身性质的影响,因此在实际的水处理工作中,对最佳pH值的探讨很重要。

4 结论

- 1)负载TiO₂膜的玻璃纤维网表面可观察到明显的TiO₂颗粒,并且有一定程度的团聚;所制备的TiO₂催化剂为锐钛矿型,其平均粒径约为40 nm。
- 2)在UV-C/TiO₂体系中,IOM具有一定的降解效果。在光强为0.25 mW/cm²,反应120 min后,UV₂₅₄的降解率只有68.8%,DOC的降解率只有35.8%;UV₂₅₄的降解率大于TOC的降解率表明IOM在反应时间内并未被完全降解,而是有机物的结构改变了,使有机物不饱和键减少。
- 3)IOM的降解效果明显低于相同条件下腐殖酸的降解效果,原因在于IOM主要是由大分子亲水性有机物组成,含有较多的氨基结构,而腐殖酸是强疏水性有机物,含有较多的芳香结构;
- 4)光强增强有利于胞内有机物的降解;
- 5)溶液pH值会影响光催化氧化的效果,IOM在pH=6.7时有较好的降解效果。

参考文献:

- [1] Graham N J D, Wardlaw V E, Perry R, et al. The significance of algae as trihalomethane precursors[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(2): 83-89.
- [2] Cary J H, et al. Bull of Environ Contam Toxicol. 1976, 16:697-701.
- [3] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous at TiO₂ powder[J]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(1): 303-304.

- [4] Goswami D Y. A review of engineering development of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes [J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1997, 119(3): 101-107.
- [5] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N, et al. Photocatalyzed destruction of water contaminants [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(9): 1522-1529.
- [6] Peller J R, Whitman R L, Griffith S, et al. TiO₂ as a photocatalyst for control of the aquatic invasive alga, *Cladophora*, under natural and artificial light [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 186(1): 212-217.
- [7] 仇雁翎, 李田, 赵建夫. TiO₂膜制备的胶液配比选择与重复利用[J]. *工业水处理*, 2008, 28(6): 29-32.
QIU Yanling, LI Tian, ZHAO Jianfu. Composition ratio selection and reuse of sol solution prepared with TiO₂ film [J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, 28(6): 29-32.
- [8] 魏宏斌, 徐迪民. 固定相 TiO₂膜的制备及其光催化活性[J]. *中国给水排水*, 2002, 18(7): 57-59.
WEI Hongbin, XU Dimin. Preparation of immobile phase TiO₂ film and its photocatalytic activity [J]. *China Water & Wastewater*, 2002, 18(7): 57-59.
- [9] Fu X Z, Clark L A, Yang Q, et al. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂-SiO₂ and TiO₂-ZrO₂ [J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30(2): 647-653.
- [10] Fang J Y, Fang X, Ma J, et al. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlorination [J]. *Water Research*, 2010, 44(20): 5897-5906.
- [11] 裴海燕, 李富生, 汤浅金, 等. 藻细胞破碎释放有机物的特性[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(3): 272-275.
PEI Haiyan, LI Fusheng, TANG Qianjin, et al. The characters of organic matter released from crushed algae [J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(3): 272-275.
- [12] Edzwald J K, Tobiasson J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(9): 63-70.
- [13] 潘海洋. 光催化降解饮用水中几种典型有机污染物: 影响因素及降解机理的研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2000.
- [14] 魏宏斌, 徐迪民, 徐建伟. 水溶液中腐殖酸的二氧化钛膜光催化氧化研究[J]. *环境科学学报*, 1998, 18(2): 161-166.
WEI Hongbin, XU Dimin, XU Jianwei. Photooxidation of humic acid in aqueous solution catalyzed by TiO₂ film [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, 18(2): 161-166.
- [15] Gong J L, Liu Y D, Sun X B. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2008, 42(4/5): 1238-1244.
- [16] 张蕾, 孙贤波, 许雯佳, 等. O₃/H₂O₂法对生化出水中不同种类有机物的去除效果研究[J]. *环境污染与治理*, 2009, 31(10): 52-56.
ZHANG Lei, SUN Xianbo, XU Wenjia, et al. Removal efficiency of dissolved organic matter fractions in biotreated effluent treated by O₃/H₂O₂ [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(10): 52-56.
- [17] Her N, Amy G, Park H R, et al. Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling [J]. *Water Research*, 2004, 38(6): 1427-1438.
- [18] 魏宏斌, 侯娜, 陈良才, 等. 氧化剂协同即时成膜型光催化反应器降解有机物[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(21): 34-37.
WEI Hongbin, HOU Na, CHEN Liangcai, et al. Research on degradation of organic pollutants using "apparent" quick-prepared film photocatalytic reactor with oxidation agent [J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(21): 34-37.
- [19] Liao X S, Wang X, Zhao K H, et al. Photocatalytic inhibition of cyanobacterial growth using silver ion doped TiO₂ under UV-C light: laboratory studies [J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Mater Sci Ed*, 2009, 24(3): 402-408.
- [20] Li X Z, Li F B, Fan C M, et al. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode [J]. *Water Research*, 2002, 36(9): 2215-2224.
- [21] Carl A, Allen J B. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂/Al₂O₃ materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(14): 2611-2616.
- [22] 刘伟, 马军. 高铁酸盐预氧化对藻类细胞的破坏作用及其助凝机理[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(1): 24-28.
LIU Wei, MA Jun. Effects of ferrate (VI) preoxidation on the architecture of algae cells and the mechanism of enhanced coagulation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(1): 24-28.