孔书麟,张 彤,林剑波,等.光催化与微生物耦合技术用于污水强化脱氮的研究进展 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):138-151.
Kong S L, Zhang T, Lin J B, et al. Research progress on the coupled photocatalytic and microbial technology for enhanced nitrogen removal from wastewater [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):138-151.

光催化与微生物耦合技术用于污水强化脱氮的研究进展

孔书麟[1,2,3,4],张 彤[1,2,3,4],林剑波[5],黄民生[1,2,3,4],何 岩[1,2,3,4*],王丽红[1,2,3,4] (1.华东师范大学生态与环境科学学院,上海 200241；2.崇明生态研究院,上海 202162；3.水污染防治与利用山西省重点实验室,山西 太原 030009；4.自然资源部大都市区国土空间生态修复工程技术创新中心,上海 200062；5.生态环境部太湖流域东海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心,上海 200125)

摘要：针对含氮废水处理难题,光催化-微生物耦合脱氮技术因其高效、经济、绿色的优势成为新兴的研究热点.在对比分析了不同光催化脱氮技术的优缺点后,对目前光催化-微生物耦合脱氮工艺的国内外研究现状进行了详细介绍.重点综述了耦合体系的三大形式,包括光催化-微生物间接顺序耦合、直接耦合以及生物电化学-光催化耦合系统.深入探讨了耦合体系的内在交互作用机制,如微生物对光催化剂的生理生态响应,光催化过程对微生物群落的优化,光催化剂在生物膜中的迁移转化机制以及光催化剂与微生物之间的电子传递过程.最后指出该技术在可见光材料开发、纳米材料安全性、系统长期稳定性以及工程化放大等方面存在的瓶颈问题.并针对深化机理研究、开发新型耦合工艺、优化材料以及推进工程化应用等方面提出了建议,以期为含氮废水的高效绿色处理提供参考.

关键词：光催化技术；微生物；耦合；脱氮；去除机制；交互作用
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0138-14

Research progress on the coupled photocatalytic and microbial technology for enhanced nitrogen removal from wastewater.

KONG Shu-lin[1,2,3,4], ZHANG Tong[1,2,3,4], LIN Jian-bo[5], HUANG Min-sheng[1,2,3,4], HE Yan[1,2,3,4*], WANG Li-hong[1,2,3,4] (1.School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China；2.Institute of Eco-Chongming, Shanghai 202162, China；3.Shanxi Key Laboratory of Water Pollution Prevention and Utilization, Taiyuan 030009, China；4.Technology Innvation Center for Land Spatial Eco-Restoration in Metropolitan Area (Ministry of Natural Resources), Shanghai 200062, China；5.Ecological Environment Monitoring and Scientific Research Center, Taihu Basin & East China Sea Ecological Environment Supervision and Administration Bureau, Ministry of Ecology and Environment, Shanghai 200125, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：138~151

Abstract：Addressing the challenge of nitrogen-containing wastewater treatment, the photocatalytic-microbial coupled denitrification technology has emerged as a new research hotspot due to its advantages of high efficiency, cost-effectiveness, and environmental friendliness. After a comparative analysis of the advantages and disadvantages of different photocatalytic denitrification technologies, a detailed introduction to the current research status of domestic and international photocatalytic-microbial coupled denitrification processes is provided. The review emphasizes three major forms of the coupled system, including indirect sequential coupling of photocatalytic and microbial, direct coupling, as well as bioelectrochemical-photocatalytic coupling systems. The intrinsic interaction mechanisms within the coupled system are deeply explored, such as the physiological and ecological responses of microorganisms to photocatalysts, the optimization of microbial communities by the photocatalytic process, the migration and transformation mechanisms of photocatalysts within biofilms, and the electron transfer processes between photocatalysts and microorganisms. Finally, the article points out the existing bottlenecks in this technology, such as the development of visible-light materials, the safety of nanomaterials, the long-term stability of the system, and the scaling up for engineering applications. Suggestions are made for deepening the mechanism research, developing new coupled processes, optimizing materials, and promoting engineering applications, with the aim of providing a reference for the efficient and green treatment of nitrogen-containing wastewater.

Key words：photocatalytic technology；microorganisms；coupling；denitrification；removal mechanism；interaction

收稿日期：2025-06-26
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42377405,41877477);山西省创新生态服务支撑专项-创新平台基地建设专项(SWRFZYLY202501)
* 责任作者，教授, yhe@des.ecnu.edu.cn

人类活动加剧导致大量含氮污染物排入水体,未经妥善处理会造成水体无机氮累积[1-2],进而引发水体富营养化、生态系统退化、饮用水源水质恶化等环境与健康危机[3-5].因此,亟需开发高效经济的污水脱氮技术.现有技术中,传统物化法(离子交换、吹脱、吸附等)能耗高,易造成二次污染且普适性较低[6-7].生物脱氮法对于可生化性高的低浓度含氮废水能够降解彻底,脱氮效果好,是现阶段实际水体脱氮的主要方法[8].但生物脱氮对水质要求较高,处理水质情况复杂,可生化性较差的含氮废水,单纯的厌氧或好氧工艺难以取得不错的处理效果[9].如果大量稀释,会导致占地面积和能耗增加,且存在启动时间长,需外加碳源等固有局限.单独的高级氧化技术(AOPs),尤其是光催化,虽能矿化污染物并将氮素转化为无害的 N_2[10],却受限于效率、N_2 选择性、副产物残留、依赖空穴清除剂及自然光利用率低等问题[11-13],难以实际应用.

近年来,为克服单一技术的瓶颈,国内外已经开始了将光催化与生物法耦合工艺(PMH)用于处理复杂含氮废水的研究[14-16].耦合工艺使光催化与生物法优势互补,相互促进,具有脱氮效率高,节约成本,避免二次污染,绿色环保,能够应对高浓度含氮复杂废水等优势[17-18].但是很多耦合工艺还较为新颖,部分机制还不太清楚,且较多用于降解有机污染物[19],用于脱氮的研究近 5a 才逐渐兴起.国外逐渐开始采用光催化和生物法二者结合的耦合工艺,但国内依然较多采用传统物化法或者生物法脱氮,且缺少关于 PMH 技术用于脱氮的归类和总结. 因此, 本文首先对比分析了不同光催化脱氮技术的优缺点. 在此基础上, 对目前光催化-微生物耦合脱氮工艺的国内外研究现状进行了详细介绍, 从不同耦合技术的结合方式、强化机制、技术瓶颈等方面进行了归类和总结, 并对光催化-微生物耦合脱氮工艺未来的研究方向进行展望, 以期为今后光催化-微生物耦合脱氮技术的研究提供一定的参考.

1　光催化技术处理含氮废水的研究

光催化技术是一种将光能转化为化学能的 AOPs 技术,其有望利用太阳能即自然光降解水中的污染物,这对于保护环境,维持生态平衡,节约能源,实现可持续发展具有重大意义.近年来,光催化技术已被大量用于脱氮领域的研究,这些研究大致可分为:光催化氧化氨氮,光催化还原硝酸根和亚硝酸根两大类.光催化技术也可以与其他水处理技术(如生物技术)联用,以此来达到更好的处理效果[20].

1.1　光催化氧化法和还原法

光催化氧化法是一种快速有效,操作简单,稳定性好,环境友好的去除水中低浓度 NH_4^+-N 的新型方法[21],氨氮的降解机理如图 1(a)所示.Zou 等[22]合成了石墨烯负载的 $BiFeO_3$ (rG-$BiFeO_3$)光催化剂,在可见光的照射下处理氨氮废水.其光降解 NH_3 的效率达到 91.2%,且 N_2 选择性较高.催化剂经过多次循环利用后仍保持较高的光催化去除率,表明其在光催化降解氨氮废水领域具有很好的研究价值.

光催化技术既可以发生 NH_4^+-N 的氧化,又可以用来还原 NO_3^-和 NO_2^-,将硝酸盐转化为无害的氮气[23].Kudo 等[24]在 1987 年首次利用光催化将 NO_3^--N 还原成 NH_4^+-N,光催化自此也可以用于硝酸盐废水的处理领域.光催化还原脱氮的方式主要是通过向体系中添加一定的空穴捕获剂来阻碍光生空穴和电子的复合,从而光生电子可以更多地用来还原 NO_3^-和 NO_2^-.还原机理如图 1(b)所示.光催化处理含氮废水的核心是具有优良性能的光敏催化剂.因此越来越多的研究者通过对 TiO_2 负载或者掺杂改性提高其可见光利用性能、催化效率和稳定性[25-26],也有很多研究者采用非 TiO_2 系光催化剂,皆取得了不错的处理效果[27].

1.2　光催化脱氮的技术瓶颈与发展方向

虽然光催化技术在废水脱氮方面展现出潜力,但仍面临诸多挑战.核心问题集中于催化剂本身,单质材料存在可见光利用率低,载流子复合快,实际应用中用量大,易团聚难回收等问题[13],新型复合材料制备复杂且重复性较差.工艺方面,还原法高度依赖空穴清除剂,添加易改变 pH 值,造成二次污染,且存在最佳浓度阈值[12].此外,还原过程难以完全避免副产物(NO_2^-, NH_4^+)生成[28].未来发展需着力开发高性能,易回收,可见光响应的催化剂,探索无需外加空穴清除剂的方法,并大力拓展光催化与其他技术的协同应用,以克服单一技术局限,提升整体效能并实现深度脱氮.

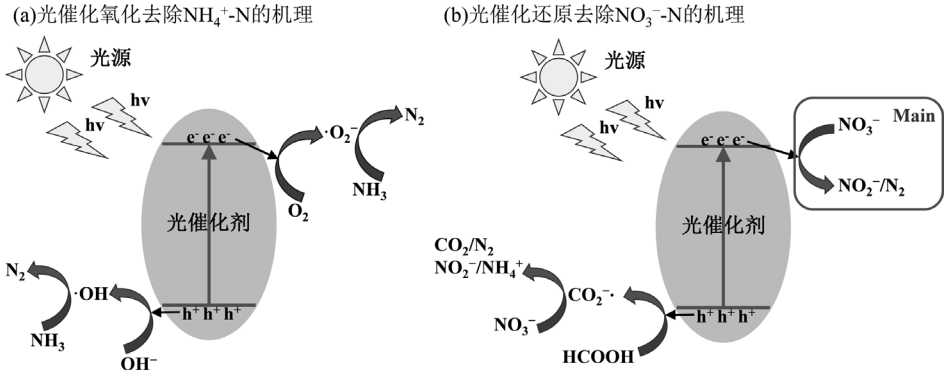


图 1 光催化技术去除氮素的机理

Fig.1 Mechanism of nitrogen removal by photocatalytic technology

2 光催化-微生物耦合脱氮技术的耦合形式

为了深度处理含氮废水,达到废水排放的标准,并且尽可能地降低企业建造和运行处理设施的费用,已经有很多研究者将光催化技术与生物法相融合,使它们优势互补.开发出的新型耦合脱氮体系形式多样,涉及直接和间接的电子传递,结合了微生物学,电化学,光催化化学等多种技术[16-17].根据不同的处理顺序和耦合体系, PMH 的形式有:间接耦合,直接耦合和生物电化学-光催化耦合系统(Bio-electro-Photo)等.

2.1 光催化-微生物间接顺序耦合技术

光催化与生物处理工艺的间接顺序耦合,主要分为光催化预氧化-生物法后处理以及生物法前处理-光催化深度处理两种模式,需根据实际废水性质选择.对于成分复杂,含难生物降解的有机污染物的废水,利用光催化强氧化性进行预氧化至关重要,它能将有机污染物转化为易被微生物利用的小分子中间体,显著提升废水可生化性,从而大幅促进后续生物脱氮效能[29].光催化与生物法耦合的最初尝试也是通过该顺序耦合的方式组合在一起.图 2 为间接耦合技术的简单示意图.该工艺前期的光催化预氧化过程升高了废水的 COD 含量,特别适合处理低碳氮比的复合污染废水[30].而对于毒性较小的含氮有机废水,则可优先采用生物法前处理去除易降解有机质和无机氮离子,再通过光催化深度处理难降解化合物及残留无机氮,这种顺序能有效降低光催化处理负荷,节约能耗与成本.但考虑到实际废水的复杂性,采用光催化预氧化-生物法后处理联合工艺取得的效果往往更好,较多的研究都集中于此.Zhang 等[31]通过光降解使河水中的有机物更具有生物可利用性,可以显著提高反硝化速率.光催化 15min 后,河水的 COD 显著增加,TN 去除率提高 4 倍.类似的研究将对低碳氮比城市河道污染水体的修复提供理论依据[30].虽然组合工艺可以提高反硝化的效率,但光催化氧化程度难以控制,工艺也较为复杂.因此,开发出更为直接简便的耦合技术具有十分重要的意义.

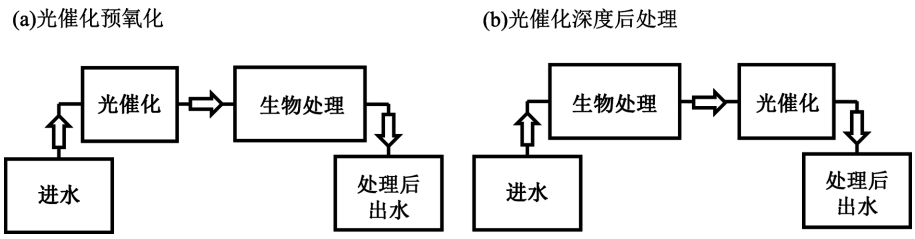


图 2 光催化-微生物间接耦合技术

Fig.2 Photocatalytic-microbial indirect coupling technology

2.2 光催化-微生物直接耦合技术

光催化与生物法的直接耦合(ICPB)突破了间接顺序耦合的分段限制,将光催化与生化反应整合在同一系统内,实现两者在时空上的零距离协同反

应[32].ICPB 的核心优势在于解决了光催化难以控制的问题,通过物理空间的紧密接近实现了光催化产物即时生物代谢的理念,展现出了处理复杂含氮废水的巨大潜力.表 1 总结了不同 ICPB 用于脱氮的实验条件及处理效果.

2.2.1　光催化−微生物近场耦合技术　根据是否有载体,ICPB 又分为两种,一种是光催化−微生物近场耦合技术,即将光催化剂负载到多孔载体表面,再将微生物通过挂膜的方式附着于载体表面和内部(图 3).载体在污水中呈流化态的同时,表面的生物膜易脱落,从而形成了表面为光催化剂,内部是生物膜的复合载体[33].微生物在载体的保护下可以免受有毒化合物和光照的危害,同时微生物对光催化氧化中间体产物的快速利用可以避免过度氧化和自由基的浪费[34],也可以减少中间产物对微生物的毒性积累[35],从而实现光催化与生化反应同时高效地去除污染物.目前主要研究的载体有多孔纤维素,陶瓷,聚氨酯海绵,泡沫碳,蔗渣纤维素等[33].这些载体都具有密度接近水以保持悬浮,且具有高比表面积和孔隙率等特点.Zhang 等[36]使用多孔海绵载体负载 TiO_2/g−C_3N_4 光催化剂,并在金川河中原位培养生物膜,以此来探究 ICPB 在没有额外电子供体的情况下对水中硝酸盐的还原效果.耦合体系中光生电子被微生物捕获用来还原硝酸盐,并且优化了生物群落,有利于反硝化,提高了氮气的选择性.光催化−微生物近场耦合技术可以避免光催化剂直接释放到水体中,并且容易从水中回收,不会造成二次污染[18].是一种高效,低成本,方便,环保的水中硝酸盐还原策略.

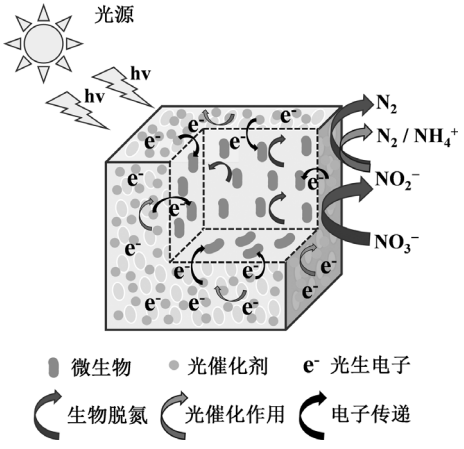


图 3　光催化−微生物近场耦合技术

Fig.3　Near−field coupled technology of photocatalytic and microbial

2.2.2　光催化剂−微生物直接接触耦合技术　另一种 ICPB 的耦合形式为微生物和光催化剂的直接接触耦合,无需载体的保护(图 4).该创新方法为生物相容性耦合技术在原位水体修复中的应用开辟了新的可能性.这是一种由反硝化细菌或厌氧氨氧化菌,电子供体和电子介质组成的地表水硝酸盐原位还原系统,将纳米粒子悬浮液与生物膜直接混合,在可见光的照射下,微生物可以利用光生电子还原硝酸盐[37-39].Zhu 等[40]采用直接耦合的方法,将 CdS 纳米粒子与生物膜混合在一个系统中用于去除硝酸盐.结果表明,CdS 促进了胞外聚合物(EPS)的生成, EPS 作为胞外电子传递介质,从 CdS 表面向微生物传递电子,一些电活性细菌能够利用光生电子加速硝酸盐的还原.硝酸盐的最高去除率为 99.8%.说明了光催化和微生物能够相互作用,促进胞外电子传递的效率,提高脱氮性能.

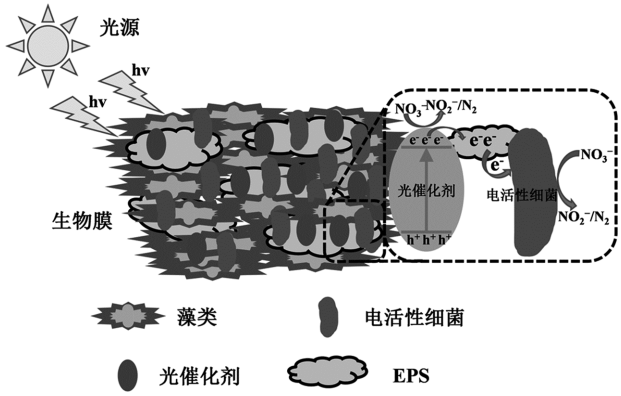


图 4　微生物−光催化剂直接接触耦合技术

Fig.4　Microbial−photocatalyst direct contact coupling technology

关于微生物与半导体相互作用的研究有力地支持了光生电子从半导体转移到生物体的可能性[41].在此基础上,研究者开发出了一种半人工光合系统,它结合了光催化氧化和高选择性的生物催化,实现了从光能到化学能的直接转化,是一种在无外加电子供体的情况下,高效利用光能的技术[42-44].光生电子能够被胞外电子转移介质传递至胞内,微生物利用光生电子获得目标代谢产物.该系统为可持续低成本的自养反硝化提供了思路,可以用于富含半导体矿物质的废水脱氮领域中[45-46].Chen 等[47]构建了 Mn_3O_4 纳米酶包裹的 *T. denitrificans*−CdS@Mn_3O_4 半人工光合系统.纳米酶涂层可以有效

地保护微生物半导体免受活性自由基的损害.在 LED 灯和模拟太阳光的照射下,该系统均表现出了 NO_3^--N 还原的性能,表明该系统用于实际水体的脱氮具有可行性[48].后续需要研究出更多的方法使生物半导体免受活性氧的攻击,并开发出更加稳定和高效的生物半导体.

随着光催化技术的发展,研究人员开发出了一种在光照条件下能够存储光生电子,在黑暗条件下可以释放这些电子用于催化反应的光催化记忆材料[49].光催化记忆材料与微生物耦合工艺(SCMPMC)能够实现昼夜不间断连续脱氮[50].Zhou 等[51]首次采用光催化记忆材料 NCN-CN_x(又叫暗光催化剂)与微生物直接耦合,建立了一种新型的延时反硝化系统.在黑暗环境中与具有导电性能的共催化剂石墨烯结合,暗光催化剂能够释放光照条件下存储的光生电子,促进微生物去除硝酸盐.迄今为止,光催化已广泛应用于环境领域,但易受到光照射条件的限制.具有潜在昼夜不间断应用的光催化记忆材料在环境修复方面具有广阔的前景.但是光催化记忆技术尤其是暗光催化剂-微生物耦合脱氮技术较为新颖,机制还不太成熟,需要进一步地探索和试验.

表 1 不同 ICPB 技术用于脱氮的总结

Table 1 Summary of different ICPB used for nitrogen removal

催化剂	耦合方法	污染物	反应条件	处理效果	文献
TiO_2/C_3N_4	将光催化材料负载在碳纤维上,并放置在沉积物表面	NO_3^--N (125mg/L)	Vis(300W),光/暗交替各 12h,无额外电子供体	硝酸盐去除率可达 88.3%	[18]
$TiO_2/g-C_3N_4$	生物膜附着于多孔海绵载体孔隙内部,载体表面负载催化剂	NO_3^--N (100mg/L)	Vis(300W),无额外电子供体	16h 后硝酸盐去除率高达 40.3%,N_2 选择性为 86.3%	[36]
Ag-TiO_2	生物膜附着于多孔聚氨酯材料内表面,载体外表面负载催化剂	NO_3^--N (50mg/L)	Vis(300W),乙酸钠作为电子供体	硝酸盐去除率可达 99%以上	[33]
纳米 TiO_2	TiO_2 纳米粒子悬浮液与自然生物膜直接混合	NO_3^--N (124mg/L)	Vis(150W),光/暗交替各 12h,无额外电子供体	当 TiO_2 浓度高于 50mg/L 时,硝酸盐的去除率最高可达 95.2%.	[37]
纳米 CdS	将自然生物膜在反应器中与纳米 CdS 直接接触培养	NO_3^--N (62mg/L)	Vis(150W),光/暗交替各 12h,无额外电子供体	硝酸盐的最高去除率为 99.8%	[40]
纳米 CdS	将厌氧氨氧化菌与纳米 CdS 直接接触培养	NO_3^--N (10mg/L)	Vis(300W),无额外电子供体	硝酸盐去除率可达 91.0%	[39]
$g-C_3N_4$	将纳米光催化剂直接加入厌氧细菌颗粒污泥反应器中	NH_4^+-N NO_2^--N	LED(0.05W/cm^2),无额外电子供体	脱氮率可达 94.3%	[52]
CdS	厌氧氨氧化-CdS 生物杂化体系	NH_4^+-N (25mg/L)	LED(9.72mW/cm^2),无额外电子供体	NH_4^+-N 的去除率为 80%	[44]
CdS	CdS 原位合成至菌体表面, *T. denitrificans*-CdS 半人工光合系统	NO_3^--N (14mg/L)	Vis(300W),无额外电子供体	将大于 72%的 NO_3^--N 转化为所需的 N_2O	[45]
CdS	*T. denitrificans*-CdS@Mn_3O_4 半人工光合系统	NO_3^--N (8mg/L)	LED(3.07mW/cm^2),无额外电子供体	硝酸盐还原率提高了 28%,N_2O 排放量则降低了 78%	[47]
$g-C_3N_4@WO_3$	光催化记忆材料 (又叫暗光催化剂)与微生物直接耦合	NO_3^--N (50mg/L)	Vis(300W),光照 2h 后移入黑暗环境,无额外电子供体	硝酸盐的去除效率达到了 98.6%	[50]
NCN-CN_x	光催化记忆材料与微生物直接耦合	NO_3^--N (100mg/L)	Vis(300W),光照 2h 后移入黑暗环境,无额外电子供体	硝酸盐的去除效率达到了 77%	[51]

2.3 生物电化学-光催化耦合体系

为了降低反硝化对外加碳源的需求,节约成本并避免二次污染,研究者将光催化引入生物电化学系统(BES),形成了生物电化学-光催化耦合体系(Bio-electro-Photo),或者称为微生物光电化学池耦合体系(MPEC)[53-54].这些技术能够做到同步去除废水中的氨氮和硝酸盐氮,同时还能将化学能转化为电能[55].如图 5 所示,MPEC 根据电子产生途径和传递方向可分为光阴极-生物阳极耦合体系(Photocathode-bioanode MESs)和光阳极-生物阴极耦合体系(Photoanode-biocathode MESs),其典型结构与 MESs 类似,由阴阳两极室,外部电路及质子交换膜组成.通过将光催化阴极引入 MFC 或用光催化阳极替代 MEC 外加电源,可构建形式多样的 Bio-electro-Photo 系统,兼具创新性与实际应用价值.表 2 总结了不同 MPEC 系统用于脱氮的实验条件及处理效果.

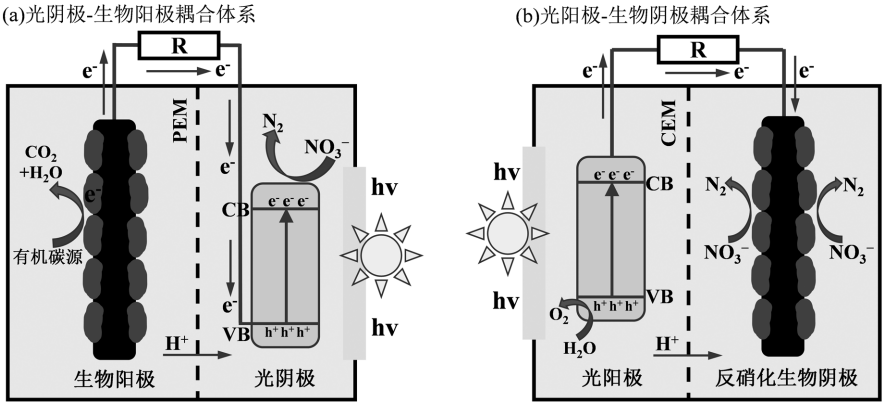


图 5　微生物光电化学池耦合体系

Fig. 5　Microbial photoelectrochemical cell

2.3.1　光阴极−生物阳极耦合体系　光阴极−生物阳极耦合体系又叫光催化−微生物燃料电池耦合体系(PEC−MFC)[56].如图 5(a)所示,将光催化材料作为微生物电化学反应器的阴极,阳极中的微生物在缺氧或厌氧条件下氧化分解有机物或者氨氮生成 e^-和 H^+,由于阳极微生物电势远低于阴极电势,生物电子在电势差的存在下可以通过电极和外电路到达阴极,被半导体阴极受光激发后生成的光生空穴捕获并结合[57-58],光生电子的寿命则被延长并用于还原硝酸盐.生物电子和光生空穴的直接结合也促进了阳极微生物快速产电,持续不断地增加输出电流.同时,阳极产生的 H^+也可以通过半透膜到达阴极,构成了一个完整回路,保证生物电子能够持续流动,从而产生电能.该耦合系统可以同时做到高效氧化有机物,还原含氮污染物,也提高了产氢产电性能,无需添加空穴清除剂,节约了成本,具有实际应用的前景[59] .但是启动过程仍需要不断地为生物阳极提供易降解有机物,增加了脱氮成本[60].因此,需要开发出一种无需外加碳源的 MPEC 体系.

表 2　不同 MPEC 系统用于脱氮的总结

Table 2　Summary of different MPEC used for nitrogen removal

耦合方法	污染物	反应条件	处理效果	文献
TiO_2/Co−WO_3/SiC 光催化阴极耦合生物阳极	NH_4^+−N (50mg/L)	卤素灯(50W),碳源为葡萄糖(1g/L),光源距离电极 11cm	NH_4^+−N 的去除率为 94.1%	[58]
g−C_3N_4−TiO_2 光催化阴极耦合生物阳极	NO_3^-−N (100mg/L)	卤钨灯(50W),阴极通 N_2(100mL/min),光源距离电极 3cm	装置启动 3.5h 后,去除率达到了 72.57%,硝酸盐几乎全部转化为 N_2	[59]
纳米 TiO_2 光催化阴极耦合生物阳极	NO_3^-−N (15.5mg/L)	UV(30W),光源距离电极 5cm	NO_3^-−N 的去除率较高且几乎全部被还原成了 N_2	[60]
α−Fe_2O_3/P3HT 光催化阳极耦合反硝化生物阴极	NO_3^-−N (30mg/L)	光照强度为 22mW/cm^2,低碳氮比条件, 光源距离电极 10cm	当 COD/N 比为 0.75 时, NO_3^-−N 去除率超过 95%	[54]
TiO_2 光催化阳极耦合反硝化生物阴极	NO_3^-−N (35mg/L)	Vis(30~60mW/cm^2),光/暗交替各 6h. 无额外电子供体	NO_3^-−N 几乎完全转化成了 N_2,效率相当于碳氮比为 9.0 的反硝化系统	[61]
阳极室加入灭菌土壤悬浮液,阴极室加入未灭菌土壤悬浮液	NO_3^-−N (76mg/L)	Vis(300W),光/暗交替各 12h.无额外电子供体	辐照土壤的硝酸盐还原速度比未辐照土壤快 2.6～4.7 倍	[62]
PANI/TiO_2−NTs 光催化阳极耦合生物阴极	NO_3^-−N (25mg/L)	Vis(0.67mA/cm^2),无额外电子供体	耦合体系在无外加电压的情况下可以利用光能实现自养反硝化	[64]
N 掺杂石墨烯/α−Fe_2O_3 复合光阳极耦合生物阴极	NO_3^-−N (100mg/L)	Vis(300W), 光/暗交替各 12h.无额外电子供体	系统启动 96h 后,阴极室内的含氮化合物得到了完全去除	[65]
AgI/TiO_2−NTs 光催化阳极耦合自养反硝化生物膜阴极	NH_4^+−N(35mg/L) NO_3^-−N(20mg/L)	pH(8),外加电压(3V), Vis (300W),光源距离电极 10cm	NO_3^-−N 去除率可达 74.3%,且 TN 去除率为 89.6%	[67]
无膜单室生物阴极−TiO_2 /g−C_3N_4/石墨烯复合阳极耦合系统	NO_3^-−N (6mg/L)	Vis(300W),恒定电压(1.2V)	NO_3^-−N 的去除率达到了 85%以上且无 NO_2^-−N 的积累	[66]

2.3.2　光阳极−生物阴极耦合体系　光阳极−生物阴极耦合体系(图 5(b))即是将半导体光催化阳极与

微生物电化学体系的生物阴极进行耦合,能够在无外加碳源的情况下实现自养反硝化[54].该体系以受光激发的半导体阳极替代有机碳源为生物阴极提供电子用于反硝化,同时做到产电,又叫光电反硝化系统(PEDeN)[61-62].在光照条件下,半导体阳极对光产生响应后能够提升体系的电动势,在电势差的存在下,半导体阳极生成的光生电子经外部电路能够到达生物阴极[63],生物膜上的电活性微生物能够迅速捕获传递过来的光生电子由胞外进入胞内,从而在没有外加碳源的情况下也可以进行反硝化等还原代谢活动[64].该研究也可能会进一步揭示阳光在某些半导体和导电矿物富集的水环境中氮循环的作用.Chen 等[65]采用 N 掺杂石墨烯/α-Fe_2O_3 复合光阳极一体化生物光电催化系统同时去除吡啶和反硝化脱氮.结果表明,生物阴极室内可以实现同时硝化和反硝化.

涉及生物阴极-光阳极的研究多为双室设计,很少有研究在无膜单室系统中结合生物脱氮阴极和光阳极.Su 等[66]建立了无膜单室生物阴极-TiO_2/g-C_3N_4/石墨烯复合阳极的耦合系统,用于甲基橙和硝酸盐氮的同时去除.生物阴极可以通过消耗光生电子来加速光生空穴和电子的分离.同时,由于采用了无膜单室构型,一些微生物也可以利用光催化中间体作为电子供体来增强硝酸盐的去除.

3 耦合体系脱氮效率的影响因素

3.1 间接顺序耦合技术脱氮效率的影响因素

光催化-微生物间接顺序耦合技术的脱氮效率受到多重因素的制约.光催化预氧化程度的精确调控是该技术成功应用的基石, 必须将 TOC 去除率严格限制在 40%~60%的优化区间,过度氧化会生成高浓度小分子有机酸,导致废水 pH 值骤降至 4.5 以下.这种强酸性环境不利于生物处理单元[14].其次,原水水质特性对该技术的适配性具有决定性影响. 对于含酚类, 杂环化合物等难降解有机污染物的体系, 必须保障预氧化后废水的 BOD_5/COD 比值≥0.3[29].工艺衔接参数的协同匹配也直接决定了系统稳定性. 光催化段与生物处理段的水力停留时间(HRT)配比需遵循严格的 1:3 黄金法则.当生物段 HRT 被压缩至不足光催化段的 2 倍时,反应体系将出现亚硝酸盐积累以及生物膜脱落等问题[31].最后,过渡区调控机制的设计构成了技术实施的安全阀. 在两段工艺衔接处必须设置功能化缓冲调节单元, 通过投加 $CaCO_3$ 或 $NaHCO_3$ 维持 pH 值在 6.5~7.5 的安全窗口.针对含氰化物等剧毒物质的废水,需采用回流稀释策略实现毒性缓释.更关键的是对溶解氧的绝对控制(DO<0.5mg/L),以防止好氧微生物在厌氧反硝化启动前提前消耗有机电子供体[68-69].

3.2 ICPB 技术脱氮效率的影响因素

ICPB 技术的脱氮效率同样也受多维度因素的协同影响.在载体特性方面,多孔载体的孔径,孔隙率和表面亲水性共同决定了微生物附着与传质效率.表面亲水性(接触角<30°)可提升生物膜定殖率,而氨基涂层能保障催化剂负载稳定性.机械强度则需满足 10 次以上循环使用的要求[33].其次,光催化剂的选择尤为关键,TiO_2/g-C_3N_4 异质结展现出优异的生物相容性,而 CdS 等材料需配合 Mn_3O_4 保护涂层[47],纳米粒子浓度和分散度直接影响电子传递效率.光催化剂设计需兼顾能带结构与界面防护[34].新型材料如光催化记忆材料,纳米酶涂层和磁性复合材料的引入,进一步提升了系统的稳定性和可持续性.生物膜特征中,150~200μm 的厚度可平衡光穿透与微生物量,电活性菌丰度需>15%,以及反硝化基因表达量提升是高效脱氮的基础[37-38].操作条件也要精准控制,需实施光强梯度控制与光暗交替周期,同时限制流速防止生物膜脱落.溶解氧需<0.5mg/L,超标时电子竞争消耗率会增大.pH 值 6.5~7.5 的微碱性环境最有利于电子传递[46].优化后的 ICPB 系统可实现 TN 去除率>95%,N_2 选择性>90%,能耗也较低的优异性能.总体而言,ICPB 技术的脱氮效率受到光催化剂,微生物,电子转移过程,反应条件以及系统设计等多重因素的影响,未来的研究应致力于解决这些瓶颈问题,以进一步提高其实际应用效果.

3.3 MPEC 体系脱氮效率的影响因素

MPEC 体系脱氮效率的影响因素主要集中在材料本身与环境因子两个方面.关于光催化电极材料本身的特性(材料种类,制备条件,形貌,复合-掺杂改性,负载量等)对脱氮效率的影响主要体现在催化活性的高低,光生电子-空穴对的分离效率,电子转移速率与光电流大小等方面[65-66],此前已有大量的论文详细介绍了这些方面的影响规律,因此本文仅从环境因子方面进行概要性总结.

3.3.1　PEC−MFC 体系脱氮效率的影响因素　对于 PEC−MFC 耦合体系,影响体系脱氮的环境因子主要包括曝气,空穴清除剂,金属阳离子,温度等.曝气条件显著影响硝酸盐还原效率,其顺序为曝氮气>不曝气>曝空气.这是因为溶解氧会与硝酸盐竞争电子,并可能将生成的亚硝酸盐重新氧化为硝酸盐,因此无氧环境最有利[59].空穴清除剂(甲酸,甲醇等)的加入,虽然能提供反应所需的 H^+而略微提高效率,但由于生物阳极持续提供充足电子,其提升作用并不显著[70].不参与还原反应的金属阳离子(Na^+,K^+等)对脱氮效率基本没有影响[59].此外,体系温度升高会促进脱氮速率的提升[60].

3.3.2　PEDeN 体系脱氮效率的影响因素　影响 PEDeN 体系脱氮的环境因子主要包括光照强度、外加电压、pH 值、硝酸盐氮初始浓度、微量有机碳、曝气、HRT 等.光照强度的增加能同时增强光电流和反硝化速率[61].施加外加电压对 NH_4^+−N 和 NO_3^-−N 的去除率呈现先增加后下降的趋势,但总体去除率显著高于无外加电压的对照组.电压增大有助于光生电荷分离,从而增大光电流[63].pH 值的影响较为复杂,在 6.0~9.0 范围内,阳极 NH_4^+−N 去除率随 pH 值升高而增大.而在 6.0~7.5 范围内,阴极 NO_3^-−N 去除率得到促进[67].硝态氮初始浓度过高会导致光阳极提供的电子无法满足微生物反硝化需求,造成平均反硝化速率下降和亚硝酸盐氮积累量增加[64].引入微量有机碳源则有助于提高硝态氮去除速率并减少亚硝酸盐氮积累[71].HRT 的延长有利于脱氮.过短的 HRT 会限制微生物与废水的接触时间,导致电子供体不足和亚硝酸盐氮积累量增加[72].

4　光催化与微生物耦合体系的内在交互作用机制

耦合体系用于脱氮的效率普遍高于单一的光催化法和生物法,但原因并不是简单的效率叠加,而是光催化与微生物相互作用的结果.了解内在的交互作用机制有助于评价其可行性和创新性,并从不同角度探究提高其效率的方法.耦合体系的内在交互作用机制如图 6 所示.

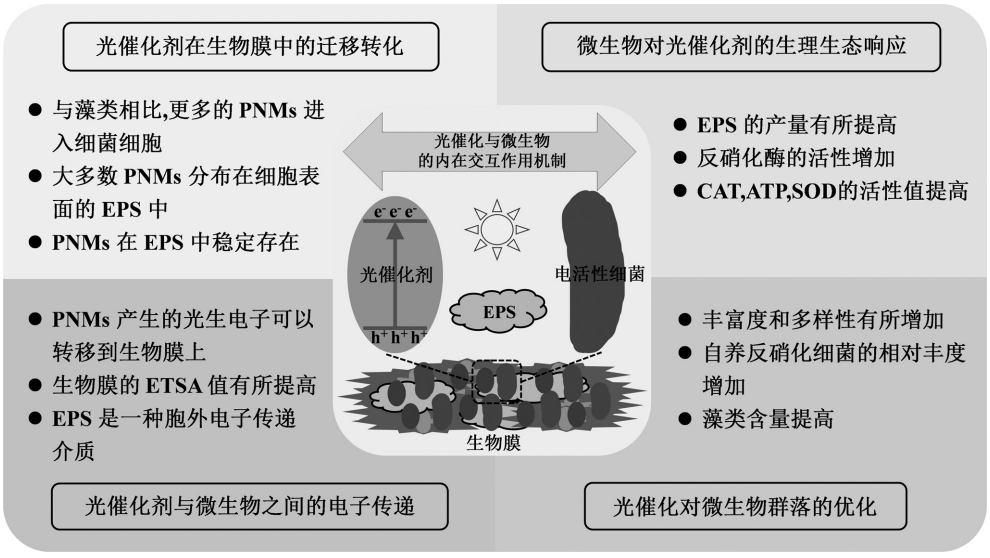


图 6　光催化−微生物耦合体系的内在交互作用机制

Fig.6　Internal interaction mechanism of photocatalytic−microbial coupling system

4.1　微生物对光催化剂的生理生态响应

光催化纳米材料(PNMs)与微生物聚集体能否有效共存是微生物直接耦合光催化技术提升脱氮效率的关键.相较于单一细菌,周丛生物膜在耦合系统中适应性更强[73],其对 PNMs 的复杂生理生态响应(如生物量,EPS 分泌,酶活性等)直接关系到体系的稳定性[74].生物膜产生的 EPS 在此过程中扮演核心角色.EPS 不仅能作为屏障抵御 PNMs 的毒性及活性氧(ROS)的攻击,保护内部微生物[75],还在 PNMs 与反硝化微生物群落的胞外电子传递中起关键作用,促进高效反硝化[76].耦合 PNMs 通常会显著增加 EPS(特别是蛋白质和腐殖质)的产量[77],也有助于优

化生物膜的群落组成[18].虽然多糖可能因充当空穴清除剂而被消耗,但其消耗本身也有助于减轻 ROS 损伤[75].此外,吸附在 PNMs 上的 EPS 还能降低 PNMs 与硝酸盐间的静电斥力,促进了硝酸盐向 PNMs 表面移动,并有助于光生电子-空穴对的分离,加速了硝酸盐的还原[78].

微生物的反硝化作用与酶活性密切相关,包括 NAR,NIR,CAT 和 ATP 等[79].在生物膜与 PNMs 直接耦合后,NAR 和 NIR 活性明显提高,使 NO_3^- 还原能力增强[80].CAT 和 ATP 是表示微生物在不利条件下生存能力和代谢水平的可靠指标,PNMs 的加入能提高生物膜中 CAT 和 ATP 活性值,表明 PNMs 能提高微生物的活性和代谢[80-81].SOD 是减轻 ROS 攻击的关键酶,周丛生物膜在 PNMs 存在时能够增强 SOD 活性,用于缓解 ROS 的攻击[81-82].研究表明,EPS 产量与 SOD 活性呈显著正相关,说明 EPS 的存在有利于维持酶活性[75].关于对光催化与微生物直接耦合脱氮体系中生物量、叶绿素含量和初始荧光值(F_0)变化规律的研究较少,且与 PNMs 的种类、使用量有较大的关系,对此结果还需要进一步的研究.总之,微生物可通过增强 EPS 的分泌以及激活抗氧化基因来应对 ROS 压力,改善其防护效能.深入分析光致 ROS 产率与 EPS 防护效率的定量平衡关系以及微生物的适应性反应,对于优化 PMH 技术,提高其脱氮效率和稳定性具有重要意义.

4.2 光催化对微生物群落的优化

在与 PNMs 长时间暴露接触后,周丛生物膜通过优化微生物不同种群的群落组成结构,形成了相对较强的抵御外部环境胁迫的特性,以满足对硝酸盐还原的需求[83].细菌群落的丰富度、多样性和均匀度都可能有所改变,参与反硝化过程的功能性细菌的相对丰度也会有所变化,生物膜发展成为一个新的平衡群落,可以保持重要的功能,如污染物的去除[84].Zhou 等[80]研究表明,ICPB 处理后,微生物群落的丰富度和多样性都比原始微生物群落有所增加,典型反硝化细菌 *Pro-teobacteria* 和 *Bacteroidetes* 的相对丰度明显增加.Zhu 等[81]发现 PNMs 的暴露使生物膜中光营养和高营养代谢微生物如 *Chlamydomonadaceae*,*Cyanobacteriacea*,*Sphingobacteriales* 和 *Xanthomonadaceae* 等有益种群的相对丰度增加.这些微生物可以利用来自光激发半导体的光生电子来加速其氮代谢[85].有研究表明,相对于藻类细胞,进入细菌细胞的 PNMs 明显较多,对细菌细胞的损伤更严重.这最终导致在长期暴露于 PNMs 下,周丛生物膜由更多的藻类和更少的细菌组成[83].总体来看,微生物群落向有利于反硝化或利用 PNMs 产生的电子来促进硝酸盐还原的方向转变[37].然而 PNMs 的暴露对微生物群落,特别是参与氮循环的微生物具有双重影响.一方面,PNMs 的暴露可能引发 ROS 的生成,这些 ROS 对细菌的细胞膜,蛋白质和 DNA 等生物分子产生毒性作用,从而抑制微生物的生长,导致其丰度下降[83].另一方面,部分微生物可能通过上调某些功能基因,增强其对不利环境的适应能力.尤其是与 ROS 清除,应激反应,代谢调整以及 EPS 合成相关的基因,如抗氧化酶(超氧化物歧化酶,过氧化氢酶等)基因的表达,以提高其在 ROS 环境下的存活率和功能[81-82].这一矛盾现象反映了微生物在复杂环境中通过基因调控与 EPS 防护机制应对压力的复杂性,值得进一步研究以优化 PMH 技术的效率和稳定性.

4.3 PNMs 在生物膜中的迁移转化

由于生物膜具有复杂的群落组成结构,其对 PNMs 的环境行为的影响也同样复杂,包括 PNMs 在生物膜中的积累与分布,生物体内的转化作用和食物链(网)中的迁移与累积等[86].EPS 对环境中 PNMs 的稳定性起重要作用,可阻止 PNMs 进入细胞,进而影响 PNMs 的分布和转化[87].在细胞水平上,研究者通过借助 SEM-EDS,TEM 和 STXM 等表征手段发现 PNMs 会影响周丛生物膜的形态,且 PNMs 主要分布在周丛生物膜基质表面的 EPS 中,而很少进入细胞[88].PNMs 在 EPS 中的组成,大小和聚集是稳定的,PNMs 可以保持其初始粒径.EPS 与 PNMs 通过吸附过程相互作用,吸附的 EPS 不可避免地影响 PNMs 的聚集趋势和分布[89-90].PNMs 在生物膜中的分布形式与微生物对 PNMs 的毒理响应密切相关.研究表明,PNMs 以疏松结合形式存在的很少,主要以不可逆结合形式分布在 EPS 中[81].EPS 将 PNMs 困在生物膜基质中,也有利于阻止其释放到水体中,从而提高了耦合技术的实际应用价值.此外,EPS 中 PNMs 在细胞表面的分布也有助于 PNMs 本身提供的光生电子与反硝化微生物细胞结合.了解 PNMs 在生物膜基质中的分布对于研究生物膜去除硝酸

盐的可能机制具有重要意义[37].

4.4　PNMs 与微生物之间的电子传递

在生物反硝化过程中,提供电子供体和电子转移过程是硝态氮还原为 N_2 的关键.光催化-微生物直接耦合体系分别在 PNMs 和生物层面对电子传递过程都具有影响.在 PNMs 层面,PNMs 产生的光生电子可以转移给生物膜,从而提高了硝酸盐的还原效率,抑制了副产物的生成[77].引入 PNMs 可以提高系统的电子转移能力,降低内阻[80].研究表明,PNMs 在微生物细胞表面 EPS 层上的分布可能有助于光生电子进行胞外电子转移过程(EET)[91].Chen 等[45]发现,通过在细菌细胞上沉淀 Cds 纳米颗粒,Cds 与细菌的密切接触使得光生电子向细胞中反硝化酶的转移明显增加,从而促进了脱氮过程.

在生物层面,EPS 组分中的腐殖酸能够作为电子转移介质[78],在 PNMs 与反硝化微生物群落之间的胞外电子传递过程中起着至关重要的作用[40].一些电活性微生物可以利用 PNMs 产生的光生电子加速硝酸盐的还原[51].微生物反硝化脱氮的效率可以由微生物的电子转移系统活性(ETSA)来间接表达[92].相关的研究表明,在 PNMs 存在的情况下,生物膜的 ETSA 值有所提高,表明耦合系统的电子传输效率较高[77].总之,PNMs 主要通过提高系统的电子传递效率来加速硝酸盐的还原.直接耦合体系增强的硝酸盐还原过程可以总结为:PNMs 分布在生物膜表面,增加了胞外 EPS 的产量和电活性细菌的相对丰度.PNMs 提供光生电子,EPS 作为胞外电子转移介质,将光生电子转移到微生物,促进电活性细菌还原硝酸盐,体系的脱氮效率得到了提高.

5　光催化-微生物耦合技术研究展望

5.1　瓶颈问题

光催化环节的核心限制与材料风险.该技术面临的首要瓶颈在于光催化环节的效率与可控性.现有工艺严重依赖紫外光源,高效利用可见光或自然光的材料与技术开发不足,极大地限制了实际应用的可行性和成本效益.同时,在 ICPB 技术中,PNMs 的泄漏风险是规模化应用前必须解决的关键安全问题.尽管 EPS 能提供部分屏障,但 PNMs 流失到自然环境中的潜在生态风险仍不容忽视.

工艺耦合效率,机理认知与生物适应性挑战.在工艺耦合方式上,间接顺序耦合增加了处理工序,流程繁琐,并非最优选择.而 ICPB 技术虽然前景广阔,却存在光催化材料回收困难的问题,同样存在 PNMs 释放造成二次污染的风险.更深层次的瓶颈在于机理认知不足,特别是对于较新的耦合形式,其脱氮机理尚未完全阐明,可能存在未知的副反应.再者,耦合技术对复杂污染物的适应性有限.对实际废水中难生物降解有机物与生物可利用性无机物(如氨氮,硝态氮)共存体系的联合去除研究比较匮乏.

工程化放大,系统稳定性与运行成本难题.该技术从实验室走向工程应用面临显著的工程化放大瓶颈,缺乏中试或工业规模验证.MPEC 中的阳极在长时间运行后易发生钝化,降低氧化还原效率,且耦合系统的长期运行稳定性较差.此外,MPEC 系统中生物阳极的启动和运行需要持续补充碳源,增加了成本.复杂的反应装置也导致构建和运行维护成本较高.最后,实际环境微生物活性通常低于实验室培养菌种,可能导致现场应用效果低于预期.

5.2　研究展望

光催化-微生物耦合脱氮技术在应用于实际废水的处理之前,需要在实验室中完善条件,并通过不同规模的中试放大试验进一步优化工艺,建议从以下几个方面进行深入系统的研究.

5.2.1　ICPB 技术的深化研究与工程化突破　基于光催化与微生物直接耦合的 ICPB 技术是未来重点方向,但仍需突破材料安全与回收问题.需开发更牢固的 PNMs 固定化方法,如磁性材料掺杂等.需显著拓展其污染物适应性,加强对实际废水中难降解有机物与无机氮共存体系的联合去除研究.同时,研究如何提高环境微生物活性,探索不同类型生物膜系统性能及群落-效率关系.改进小型实验室反应器,发展适用于实际环境修复(如富含矿物的土壤或水体)的工程化反应器构型,如周丛生物反应器等.

5.2.2　光催化技术与耦合工艺的创新　降低 PMH 技术的能耗是应用的关键,提升光催化核心效能是根本.研发重点应从单纯追求效率转向高效利用自然光或可见光.通过改性拓宽 PNMs 光谱响应范围,这是实现绿色,原位处理的关键.采用高效 LED 光源能够通过精确选择波长来最大化光催化剂的光响应,实现光谱与催化剂带隙的精准匹配.利用太阳能驱动光催化反应具有巨大潜力,特别是在可见光响

应型光催化材料的应用中,能够显著减少对外部能源的依赖.优化光照周期与强度,通过合理调节光照条件以减少不必要的能量消耗,进一步提升系统效率.需开发新型直接耦合系统,特别是探索利用光催化记忆材料实现昼夜可持续脱氮.在工艺层面,应积极开发更多新型 AOPs 与生物法的创新耦合形式,追求低成本、高效、环保的脱氮路径.对于 MPEC,核心在于选用高性能、稳定、廉价的催化电极,并优化装置构型(尺寸,降低内阻,合理使用质子膜)以保障长期稳定高效运行.

5.2.3 微生物机制,电子传递与系统集成 需优化 MPEC 和 ICPB 系统中微生物的培养挂膜方式,详细研究运行前后生物膜群落,尤其是硝化和反硝化菌群结构变化.对特定功能菌种进行定量分析,筛选纯化,并研究其相关功能基因,以深化脱氮机理认知并指导实际应用.必须深入探究电子传递机制,明确微生物如何从电极或 PNMs 表面接受外源电子,包括电子穿梭体作用,关键反应蛋白等,这是提升耦合效率的理论基础.

5.2.4 前沿交叉与绿色产能-治污协同 探索革命性耦合概念,最具前景的方向之一是将光催化分解水制氢与氢自养反硝化耦合.这既能解决氢自养反硝化的电子供体来源问题,又能同步生产清洁能源,实现绿色产能与环境治污的有机协同,高度契合双碳战略.这需要持续提高光催化制氢效率,太阳能利用率和降低成本.其次,聚焦于智能响应与人工智能的深度融合.包括开发智能响应材料(如光/热/pH 值响应催化剂或载体),利用人工智能优化系统运行.智能响应材料能够根据外界环境变化自动调节催化反应,提高系统的能效和稳定性.人工智能技术则可通过大数据分析和优化算法实时监控和调整系统参数,从而提升处理效率和减少能耗.如建立基于微生物生理响应的智能光照调控系统,基于污染物特性动态优化光照强度和周期.通过这些创新的多学科交叉技术,PMH 系统将朝着更加智能化、高效、低能耗的方向发展.

5.2.5 工程应用导向与成本控制 必须对不同耦合技术进行详尽的成本核算,筛选出高效且成本最低的方案.重点研究在放大反应体系规模时,如何优化反应装置,降低运行维护成本,提升处理实际工业废水的工程化能力.研究必须严格遵循从小试,中试,放大试验到工业应用的递进路径,推动耦合技术从实验室走向实际应用.

参考文献:

[1] Wu H, Li W, Zhang J, et al. Application of using surface constructed wetland for removal of chemical oxygen demand and ammonium in polluted river water [J]. Desalination and Water Treatment, 2012,44(1-3):142-150.

[2] Zhang F, Ma C, Huang X, et al. Research progress in solid carbon source–based denitrification technologies for different target water bodies [J]. Science of the Total Environment, 2021,782:146669.

[3] Liu Y, Wei D, Xu W, et al. Nitrogen removal in a combined aerobic granular sludge and solid-phase biological denitrification system: system evaluation and community structure [J]. Bioresource Technology, 2019,288:121504.

[4] Li F, Lu L, Zheng X, et al. Enhanced nitrogen removal in constructed wetlands: effects of dissolved oxygen and step-feeding [J]. Bioresource Technology, 2014,169:395-402.

[5] Li R, Feng C, Xi B, et al. Nitrate removal efficiency of a mixotrophic denitrification wall for nitrate-polluted groundwater in situ remediation [J]. Ecological Engineering, 2017,106:523-531.

[6] Virdis B, Rabaey K, Yuan Z, et al. Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal [J]. Water Research, 2008,42(12):3013-3024.

[7] Nikhil G N, Suman P, Mohan S V, et al. Energy-positive nitrogen removal of pharmaceutical wastewater by coupling heterotrophic nitrification and electrotrophic denitrification [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,326:715-720.

[8] Yao S, Chen L, Guan D, et al. On-site nutrient recovery and removal from source-separated urine by phosphorus precipitation and short-cut nitrification-denitrification [J]. Chemosphere, 2017,175:210-218.

[9] Campos J L, Valenzuela-Heredia D, Pedrouso A, et al. Greenhouse gases emissions from wastewater treatment plants: minimization, treatment, and prevention [J]. Journal of Chemistry, 2016,2016(1):3796352.

[10] Tang S, Wang Z, Zhang Y, et al. Enhanced photocatalytic performance of $BiVO_4$ for degradation of methylene blue under LED visible light irradiation assisted by peroxymonosulfate [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020,15(3):2470-2480.

[11] Shi L, Yin Y, Wang S, et al. Rational catalyst design for N_2reduction under ambient conditions: strategies toward enhanced conversion efficiency [J]. ACS Catalysis, 2020,10(12):6870-6899.

[12] Jiang C, An H, Dong G, et al. Hexagonal boron nitride with functional groups for efficient photocatalytic reduction of nitrate without additional hole scavengers [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,428:131054.

[13] Zhang B, Ren X, Zhao Y, et al. Preparation of Ru/TiO_2nanocomposite and study of ammonia nitrogen photocatalytic oxidative degradation mechanism [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2022,233(12):519.

[14] Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review [J]. Science of the Total Environment,

2011,409(20):4141−4166.

[15] Zeng Q, An W, Peng D, et al. Research progress in photocatalytic−coupled microbial electrochemical technology in wastewater treatment [J]. Catalysts, 2025,15(1):81.

[16] Ming J, Ni S Q, Guo Z, et al. Photocatalytic material–microorganism hybrid systems in water decontamination [J]. Trends in Biotechnology, 2025,43(5):1031−1047.

[17] Liu N, Sun Z, Zhang H, et al. Emerging high−ammonia nitrogen wastewater remediation by biological treatment and photocatalysis techniques [J]. Science of the Total Environment, 2023,875:162603.

[18] Li D, Wang Y, Qi X, et al. A photocatalytic−microbial coupling system for simultaneous removal of harmful algae and enhanced denitrification: Construction, performance and mechanism of action [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,459:132233.

[19] Paździor K, Bilińska L, Ledakowicz S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,376:120597.

[20] 倪长虹.论物化法强化脱氮污水处理工艺 [J]. 科技经济导刊, 2018, 26(24):112.
Ni C H. Physicochemical method to strengthen denitrification sewage treatment process [J]. Technology and Economic Guide, 2018,26(24): 112.

[21] 李俊生,徐嘉伦,王学峰,等.光催化氧化技术处理氨氮废水的研究进展 [J]. 应用化工, 2022,51(7):2154−2159.
Li J S, Xu J L, Wang X F, et al. Research progress in the treatment of ammonianitrogen wastewater by photocatalytic oxidation [J]. Applied Chemical Industry, 2022,51(7):2154−2159.

[22] Zou C, Liu S, Shen Z, et al. Efficient removal of ammonia with a novel graphene−supported $BiFeO_3$ as a reusable photocatalyst under visible light [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017,38(1):20−28.

[23] 黄天荣,王凯冲,李子滨,等.基于光电化学还原的硝酸盐去除技术研究进展 [J]. 中国环境科学, 2025,45(4):1878−1888.
Huang T R, Wang K C, Li Z B, et al. Research progress of nitrate removal technologies based on photoelectrochemical reduction [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):1878−1888.

[24] Kudo A, Domen K, Maruya K, et al. Photocatalytic reduction of NO_3^- to form NH_3over Pt–TiO_2 [J]. Chemistry Letters, 1987,16(6):1019−1022.

[25] Zheng R, Li C, Huang K, et al. In situ synthesis of N−doped TiO_2 on Ti_3C_2MXene with enhanced photocatalytic activity in the selective reduction of nitrate to N_2 [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022, 9(6):1195−1207.

[26] Wang L, Fu W, Zhuge Y, et al. Synthesis of polyoxometalates (POM)/TiO_2/Cu and removal of nitrate nitrogen in water by photocatalysis [J]. Chemosphere, 2021,278:130298.

[27] Li X, Wang S, An H, et al. Enhanced photocatalytic reduction of nitrate enabled by Fe−doped $LiNbO_3$ materials in water: Performance and mechanism [J]. Applied Surface Science, 2021,539:148257.

[28] Wang S, Huang X, Pei L, et al. Synergistic removal of ammonia nitrogen by UV photo−electrocatalytic process: Heterogeneous reaction pathways and mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,384:135515.

[29] Wang J, Zhang Y, Yan N, et al. Enhanced phenol bioavailability by means of photocatalysis [J]. Biodegradation, 2013,24:597−602.

[30] 邹　贞,张永明.复合污染的城市河道水在光催化氧化作用下的变化规律 [J]. 上海师范大学学报 (自然科学版), 2009,38(2):197−202.
Zou Z, Zhang Y M. Change law of urban river water with complex pollution under photocatalytic oxidation [J]. Journal of Shanghai Normal University(Natural Sciences), 2009,38(2):197−202.

[31] Zhang Y, Yan R, Zou Z, et al. Improved nitrogen removal in dual−contaminated surface water by photocatalysis [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2012,6:428−436.

[32] 钟兰兰,袁吉林,罗宏扬,等.光催化与生物膜直接耦合降解 4−氟苯酚废水 [J]. 中国环境科学, 2021,41(8):3660−3666.
Zhong L L, Yuan J L, Luo H Y, et al. The degradation of 4−fluorophenol wastewater by intimately coupling photocatalysis and biofilm syestem [J]. China Environmental Science, 2021,41(8):3660−3666.

[33] Hou C, Jiang X, Chen D, et al. Ag−TiO_2/biofilm/nitrate interface enhanced visible light−assisted biodegradation of tetracycline: The key role of nitrate as the electron accepter [J]. Water Research, 2022, 215:118212.

[34] Loeb S K, Alvarez P J J, Brame J A, et al. The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset? [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53:2937−2947.

[35] 穆雨彤,曹浩然,朱博文,等.ICPB 技术及其去除废水中多环芳烃的研究进展 [J]. 工业水处理, 2023,43(10):9−15.
Mu Y T, Cao H R, Zhu B W, et al. Research progress on ICPB technology and its application in removingpolycyclic aromatic hydrocarbons from sewage [J]. Industrial Water Treatment, 2023,43 (10):9−15.

[36] Zhang H, Liu Z, Li Y, et al. Intimately coupled TiO_2/g−C_3N_4 photocatalysts and in−situ cultivated biofilms enhanced nitrate reduction in water [J]. Applied Surface Science, 2020,503:144092.

[37] Zhu N, Wu Y, Tang J, et al. A new concept of promoting nitrate reduction in surface waters: simultaneous supplement of denitrifiers, electron donor pool, and electron mediators [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(15):8617−8626.

[38] Huang S, Chen M, Diao Y, et al. Dissolved organic matter acting as a microbial photosensitizer drives photoelectrotrophic denitrification [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(7):4632−4641.

[39] Guo M, Lu X, Qiao S. Nitrate removal by anammox bacteria utilizing photoexcited electrons via inward extracellular electron transfer channel [J]. Water Research, 2024,250:121059.

[40] Zhu N, Tang J, Tang C, et al. Combined CdS nanoparticles−assisted photocatalysis and periphytic biological processes for nitrate removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,353:237−245.

[41] Sakimoto K K, Wong A B, Yang P. Self−photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar−to−chemical production [J]. Science, 2016,351(6268):74−77.

[42] 黄绍福,靖宪月,陈　曼,等.光驱动 Pseudomonas stutzeri−CdS 半人工光合系统固氮产氨效果与机制 [J]. 中国科学(技术科学), 2021, 51(4):435−445.
Huang S F, Jing X Y, Chen M, et al. Feasibility and mechanism of light−driven nitrogen reduction toammonium by a Pseudomonas

stutzeri-CdS semi-artificialphotosynthetic system [J]. Scientia Sinica (Technologica), 2021,51(4):435-445.

[43] 熊 威,冯建勇,马为民,等.基于无机材料-微生物复合的半人工光合作用 [J]. 无机化学学报, 2019,35(9):1521-1534.
Xiong W, Feng J Y, Ma W M, et al. Semi-artificial photosynthesis based on inorganic material-microbe hybrids [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019,35(9):1521-1534.

[44] Guo M, Wang C, Qiao S. Light-driven ammonium oxidation to dinitrogen gas by self-photosensitized biohybrid anammox systems [J]. Iscience, 2023,26(5):106725.

[45] Chen M, Zhou X F, Yu Y Q, et al. Light-driven nitrous oxide production via autotrophic denitrification by self-photosensitized Thiobacillus denitrificans [J]. Environment International, 2019,127: 353-360.

[46] 徐保坤,袁念念,熊玉江,等.土壤矿物驱动的反硝化研究进展 [J]. 农业资源与环境学报, 2024,41(2):317-324.
Xu B K, Yuan N N, Xiong Y J, et al. Advances in denitrification driven by soil minerals [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2024,41(2):317-324.

[47] Chen X, Feng Q, Cai Q, et al. Mn_3O_4 nanozyme coating accelerates nitrate reduction and decreases N_2O emission during photoelectrotrophic denitrification by Thiobacillus denitrificans-CdS [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(17):10820-10830.

[48] Zhou X, Huang S, Chen X, et al. Mechanisms of extracellular photoelectron uptake by a Thiobacillus denitrificans-cadmium sulfide biosemiconductor system [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468:143667.

[49] 张 弛,周心怡,李 轶.光催化记忆材料在环境领域的应用研究进展 [J]. 环境工程, 2021,39(12):153-158.
Zhang C, Zhou X Y, Li Y. Research progress of application of materials with photocatalytic memory in field of environment [J]. Environmental Engineering, 2021,39(12):153-158.

[50] Zhou X, Zhang C, Li Y, et al. Promoted microbial denitrification and carbon dioxide fixation via photogenerated electrons stored in novel core/shell memory photocatalysts in darkness [J]. Chemosphere, 2022, 303:135259.

[51] Zhou X, Zhang C, Li Y. Time-delayed photocatalysis enhanced microbial nitrate reduction via solar energy storage in carbon nitrides [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,417:127904.

[52] Zhang L, Dong T, Yang J, et al. Anammox coupled with photocatalyst for enhanced nitrogen removal and the activated aerobic respiration of anammox bacteria based on cbb3-type cytochrome c oxidase [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(46):17910-17919.

[53] 田夏迪,程浩毅,王爱杰.微生物-光-电化学耦合技术降解污染物和回收能源的研究进展 [J]. 化工环保, 2018,38(1):6-12.
Tian X D, Cheng H Y, Wang A J. Research progresses on contaminant degradation and energy recoveryby microbial-photo-electro-chemical coupling technology [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018,38(1):6-12.

[54] Cheng F, Zhang H, Sun S, et al. Cooperative denitrification in biocathodes under low carbon to nitrogen ratio conditions coupled with simultaneous degradation of ibuprofen in photoanodes [J]. Bioresource Technology, 2022,351:126988.

[55] Wang Q, Zhang C, Wang Y, et al. Boosting power output in microbial fuel cells with sunlight-assisted natural hematite anode for enhanced wastewater treatment [J]. Fuel, 2024,362:130879.

[56] 李 芸,柳丽芬.微生物燃料电池耦合$BiVO_4$光电催化作用降解污染物 [J]. 无机化学学报, 2016,32(6):1055-1062.
Li Y, Liu L F. Contaminants removal by $BiVO_4$photocatalyst in PEC-MFC coupling system [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016,32(6):1055-1062.

[57] Guo D, Song R B, Shao H H, et al. Visible-light-enhanced power generation in microbial fuel cells coupling with 3D nitrogen-doped graphene [J]. Chemical Communications, 2017,53(72):9967-9970.

[58] Sun J Q, Liu L F, Yang F L. Successful bio-electrochemical treatment of nitrogenous mariculture wastewater by enhancing nitrogen removal via synergy of algae and cathodic photo-electro-catalysis [J]. Science of the Total Environment, 2020,743:140738.

[59] 李 亮,柳丽芬,杨凤林.g-C_3N_4-TiO_2 光催化电极耦合生物产电阳极还原硝酸根 [J]. 无机化学学报, 2017,33(4):637-643.
Li L, Liu L F, Yang F L. Reduction of nitrate by g-C_3N_4-TiO_2 photocatalyst on electrodecoupled with electricity generating bio-anode [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2017,33(4):637-643.

[60] Lin Z Q, Yuan S J, Li W W, et al. Denitrification in an integrated bioelectro-photocatalytic system [J]. Water Research, 2017,109:88-93.

[61] Cheng H Y, Tian X D, Li C H, et al. Microbial photoelectrotrophic denitrification as a sustainable and efficient way for reducing nitrate to nitrogen [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(21): 12948-12955.

[62] Huang S, Chen K, Chen X, et al. Sunlight significantly enhances soil denitrification via an interfacial biophotoelectrochemical pathway [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(20):7733-7742.

[63] Du Y, Feng Y, Qu Y, et al. Electricity generation and pollutant degradation using a novel biocathode coupled photoelectrochemical cell [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(13):7634-7641.

[64] 卢 忆,周海珊,彭瑞建,等.微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANI/TiO_2-NTs 为光阳极 [J]. 环境科学, 2020,41(6):2754-2761.
Lu Y, Zhou H S, Peng R J, et al. Removal of nitrate nitrogen by microbial photoelectrochemical cell: PANI/TiO_2-NTs as a photoanode [J]. Environmental Science, 2020,41(6):2754-2761.

[65] Chen D, Zhang X, Chen H, et al. Simultaneous removal of pyridine and denitrification in an integrated bioelectro-photocatalytic system utilizing N-doped graphene/α-Fe_2O_3 modified photoanode [J]. Electrochimica Acta, 2021,366:137425.

[66] Su S, Zhang Y, Hu W, et al. Efficient and synergistic decolourization and nitrate removal using a single-chamber with a coupled biocathode-photoanode system [J]. Bioelectrochemistry, 2020,132: 107439.

[67] Wang Q, Xu J, Ge Y, et al. Efficient nitrogen removal by simultaneous photoelectrocatalytic oxidation and electrochemically active biofilm denitrification [J]. Electrochimica Acta, 2016,198:165-173.

[68] Vilar V J, Rocha E M, Mota F S, et al. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological

immobilized biomass reactor at a pilot scale [J]. Water Research, 2011,45:2647−2658.

[69] Silva T F, Silva M E F, Cunha−Queda A C, et al. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo−Fenton and biological oxidation processes at pre−industrial scale [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,228:850−866.

[70] 李　亮.光催化耦合燃料电池去除水中无机氮 [D]. 大连:大连理工大学, 2017.
Li L. Coupling fuel cell and photocatalysis in removing inorganic nitrogenin water [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.

[71] 周海珊.基于 PANI/TiO_2−NTs 光阳极的微生物光电化学池脱氮产电性能研究 [D]. 杭州:浙江工业大学, 2019.
Zhou H S. Study on nitrogen removal and electricity generation of microbial photoelectrochemical cell with PANI/TiO_2−NTs photoanode [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.

[72] 张一帆.微生物光电耦合工艺对碳氮污染物共脱除的研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.
Zhang Y F. Co−removal of carbon and nitrogen contaminants in microbial photoelectrochemical system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.

[73] Bhuvaneshwari M, Iswarya V, Archanaa S, et al. Cytotoxicity of ZnO NPs towards fresh water algae Scenedesmus obliquus at low exposure concentrations in UV−C, visible and dark conditions [J]. Aquatic Toxicology, 2015,162:29−38.

[74] 汪　瑜.周丛生物联合 UCPs−TiO_2 去除水中四环素研究 [D]. 南昌:南昌大学, 2020.
Wang Y. Study on removal of tetracycline by periphytic biofilm coupled with UCPs−TiO_2 in water. [D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.

[75] Han X, Wang Z, Chen M, et al. Acute responses of microorganisms from membrane bioreactors in the presence of NaOCl: protective mechanisms of extracellular polymeric substances [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(6):3233−3241.

[76] Xiao Y, Zhang E, Zhang J, et al. Extracellular polymeric substances are transient media for microbial extracellular electron transfer [J]. Science Advances, 2017,3(7):e1700623.

[77] Sathishkumar K, Li Y, Alsalhi M S, et al. Enhanced biological nitrate removal by gC_3N_4/TiO_2composite and role of extracellular polymeric substances [J]. Environmental Research, 2022,207:112158.

[78] Zhang L, Fan R, Dong T, et al. Efficient photocatalytic reduction of nitrate byproducts during anammox process by novel extracellular polymeric substances−embedded NH_2−MIL−101 (Fe) photocatalysts [J]. Bioresource Technology, 2024,394:130280.

[79] Su X, Chen Y, Wang Y, et al. Impacts of chlorothalonil on denitrification and N_2O emission in riparian sediments: microbial metabolism mechanism [J]. Water Research, 2019,148:188−197.

[80] Zhou X, Xiong W, Li Y, et al. A novel simultaneous coupling of memory photocatalysts and microbial communities for alternate removal of dimethyl phthalate and nitrate in water under light/dark cycles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,430:128395.

[81] Zhu N, Wang S, Tang C, et al. Protection mechanisms of periphytic biofilm to photocatalytic nanoparticle exposure [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(3):1585−1594.

[82] Venieri D, Gounaki I, Bikouvaraki M, et al. Solar photocatalysis as disinfection technique: Inactivation of Klebsiella pneumoniae in sewage and investigation of changes in antibiotic resistance profile [J]. Journal of Environmental Management, 2017,195:140−147.

[83] Tang J, Zhu N, Zhu Y, et al. Sustainable pollutant removal by periphytic biofilm via microbial composition shifts induced by uneven distribution of CeO_2 nanoparticles [J]. Bioresource Technology, 2018,248:75−81.

[84] Hu Z, Lu X, Sun P, et al. Understanding the performance of microbial community induced by ZnO nanoparticles in enhanced biological phosphorus removal system and its recoverability [J]. Bioresource Technology, 2017,225:279−285.

[85] Torrentó C, Urmeneta J, Otero N, et al. Enhanced denitrification in groundwater and sediments from a nitrate−contaminated aquifer after addition of pyrite [J]. Chemical Geology, 2011,287(1/2):90−101.

[86] Avellan A, Simonin M, McGivney E, et al. Gold nanoparticle biodissolution by a freshwater macrophyte and its associated microbiome [J]. Nature Nanotechnology, 2018,13(11):1072−1077.

[87] You G, Hou J, Xu Y, et al. Effects of CeO_2 nanoparticles on production and physicochemical characteristics of extracellular polymeric substances in biofilms in sequencing batch biofilm reactor [J]. Bioresource Technology, 2015,194:91−98.

[88] Tang J, Zhu N, Zhu Y, et al. Responses of periphyton to Fe_2O_3 nanoparticles: a physiological and ecological basis for defending nanotoxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(18):10797−10805.

[89] Lin D, Story S D, Walker S L, et al. Role of pH and ionic strength in the aggregation of TiO_2nanoparticles in the presence of extracellular polymeric substances from Bacillus subtilis [J]. Environmental Pollution, 2017,228:35−42.

[90] Lin D, Story S D, Walker S L, et al. Influence of extracellular polymeric substances on the aggregation kinetics of TiO_2 nanoparticles [J]. Water Research, 2016,104:381−388.

[91] Sathishkumar K, Li Y, Sanganyado E. Electrochemical behavior of biochar and its effects on microbial nitrate reduction: role of extracellular polymeric substances in extracellular electron transfer [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,395:125077.

[92] Wan R, Chen Y, Zheng X, et al. Effect of CO_2 on microbial denitrification via inhibiting electron transport and consumption [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(18):9915−9922.

作者简介：孔书麟(1995−),男,河南商丘人,华东师范大学博士研究生,主要从事水污染治理与修复研究.发表论文 3 篇.ecnu2020slk@163.com.