环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第44卷 第6期
2023年6月15日

目 次

持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析 …… 张少轩, 陈安娜, 陈成康, 景侨楠, 刘建国 (3017)
我国厨余垃圾资源化技术的多维绩效评价 …… 杨光, 史波芬, 周传斌 (3024)
基于MSPA和电路理论的京津冀城市群热环境空间网络 …… 乔治, 陈嘉悦, 王楠, 卢应爽, 贺曈, 孙宗耀, 徐新良, 杨浩, 李莹, 王方 (3034)
城市空间格局与热环境响应关系:以合肥市区为例 …… 陈媛媛, 姚侠妹, 偶春, 张清怡, 姚晓洁 (3043)
天津市"十三五"期间$PM_{2.5}$减排效果评估 …… 肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 张裕芬, 刘茂辉, 孙猛, 李鹏, 杨宁, 戢运峰 (3054)
清洁取暖对保定市采暖期$PM_{2.5}$中碳质气溶胶的影响 …… 罗宇骞, 张凯, 赵妤希, 任家豪, 段菁春, 李欢欢, 关健, 郭志强, 李博文 (3063)
南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区 …… 谢放尖, 郑新梅, 窦焘焘, 杨峰, 刘春蕾, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 胡建林, 陈长虹 (3071)
大气环流型对珠三角2015~2020年臭氧变化的影响 …… 汪瑶, 刘润, 辛繁 (3080)
热带气旋对海南岛臭氧污染的影响分析 …… 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (3089)
基于CMAQ和HYSPLIT模式的日照市夏季臭氧污染成因和来源分析 …… 林鑫, 仝纪龙, 王伊凡, 陈羽翔, 刘永乐, 张鑫, 敖丛杰, 刘浩天 (3098)
2016~2020年成都市控制$PM_{2.5}$和$O_{3\text{-}8h}$污染的健康效益评价 …… 张莹, 田琪琪, 魏晓钰, 张少波, 胡文东, 李明刚 (3108)
深圳市2022年春季新冠疫情管控期间空气质量分析 …… 刘婵芳, 张傲星, 房庆, 叶毓婧, 杨红龙, 陈炯恺, 吴雯潞, 侯岳, 莫佳佳, 傅宗玫 (3117)
贵州省生物质燃烧源大气污染物排放清单 …… 王艳妮, 杨敬婷, 黄贤峰, 程燕, 陆标, 顾兆林 (3130)
西安市大气降水的主要化学组分及其来源 …… 周东, 黄智浦, 李思敏, 王森, 牛振川, 熊晓虎, 冯雪 (3142)
宜昌市大气微塑料的分布、呼吸暴露及溯源 …… 刘立明, 王超, 巩文雯, 陆安祥, 任东, 涂清, 贾漫珂 (3152)
雅鲁藏布江水化学演变规律 …… 江平, 张全发, 李思悦 (3165)
无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析 …… 徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志 (3174)
太浦河水体与沉积物中重金属的季节变化特征与污染评价 … 罗鹏程, 涂耀仁, 孙婷婷, 刘生辉, 高佳欣, 寇佳怡, 顾心彤, 段艳平 (3184)
北京市北运河水体中抗生素污染特征及风险评估 …… 蒋宝, 隋珊珊, 孙成一, 王亚玲, 荆降龙, 凌文翠, 李珊珊, 李国傲 (3198)
氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程 …… 郭文静, 张东, 蒋浩, 吴洋洋, 张郭妙, 段慧真, 许梦军, 麻冰涓, 陈昊, 黄兴宇 (3206)
淮河下游湖泊表层水和沉积物中PPCPs分布特征及风险评估 …… 武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾 (3217)
西宁市浅层地下水化学特征及形成机制 …… 刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛 (3228)
叶尔羌河流域平原区地下水污染风险评价 …… 闫志雲, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 马常莲 (3237)
密云水库细菌群落组成结构及影响因素 …… 陈颖, 王佳文, 梁恩航, 陈倩 (3247)
可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径 …… 许恒韬, 付小航, 丰卫华, 王挺 (3260)
纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制 …… 陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海 (3270)
高锰酸钾改性椰壳生物炭对水中Cd(Ⅱ)和Ni(Ⅱ)的去除性能及机制 …… 张凤智, 王敦球, 曹星洋, 刘桥京, 岳甜甜, 刘立恒 (3278)
镧改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定 …… 何李文泽, 陈钰, 孙飞, 李艳君, 杨顺生, 张志鹏 (3288)
城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素 …… 张东, 葛文彪, 赵爱萍, 高振朋, 陈昊, 张琮, 蒋浩, 吴文阳, 廖琪, 李成杰, 黄兴宇, 麻冰涓 (3301)
基于Meta分析的污水处理工艺对微塑料去除效果影响 …… 符立松, 侯磊, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌 (3309)
我国自然生态系统氮沉降临界负荷评估 …… 黄静文, 刘磊, 颜晓元, 逯超普 (3321)
气候变化和人类活动对东部沿海地区NDVI变化的影响分析 …… 金岩松, 金凯, 王飞, 刘春霞, 秦鹏, 宗全利, 刘佩茹, 陈明利 (3329)
基于InVEST模型和PLUS模型的环杭州湾生态系统碳储量 …… 丁岳, 王柳柱, 桂峰, 赵晟, 朱望远 (3343)
河西走廊中段荒漠绿洲土壤生态化学计量特征 …… 孙雪, 龙永丽, 刘乐, 刘继亮, 金丽琼, 杜海峰, 陈凌云 (3353)
乌梁素海东部流域非生长季草地土壤细菌群落结构的垂向差异 …… 李文宝, 张博尧, 史玉娇, 郭鑫, 李兴月 (3364)
芦芽山华北落叶松林土壤剖面细菌群落分布格局 …… 毛晓雅, 刘晋仙, 贾彤, 吴铁航, 柴宝峰 (3376)
植被类型对黄土高原露采矿山复垦土壤碳循环功能基因的影响 …… 赵姣, 马静, 朱燕峰, 于昊辰, 张琦, 陈浮 (3386)
施用生物炭对麦田土壤细菌群落多样性和冬小麦生长的影响 …… 姚丽茹, 李伟, 朱员正, 普布仓决, 韩娟 (3396)
甜龙竹不同种植年限对土壤真菌群落的影响 …… 朱书红, 辉朝茂, 赵秀婷, 刘蔚漪, 张仲富, 刘会会, 张文君, 朱礼月, 涂丹丹 (3408)
生物炭对热带地区辣椒种植土壤N_2O排放及其功能基因的影响 …… 陈绮琦, 王紫君, 陈云忠, 王誉琴, 朱启林, 胡天怡, 胡煜杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3418)
覆膜和有机无机配施对夏玉米农田温室气体排放及水氮利用的影响 …… 蒋洪丽, 雷琪, 张彪, 吴淑芳 (3426)
不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响 …… 穆晓国, 高虎, 李梅花, 赵欣茹, 郭宁, 靳磊, 李建设, 叶林 (3439)
基于PMF模型的某铅锌冶炼城市降尘重金属污染评价及来源解析 …… 陈明, 王琳玲, 曹柳, 李名闵, 申哲民 (3450)
云南5城市道路扬尘$PM_{2.5}$中重金属含量表征及健康风险 …… 韩新宇, 郭晋源, 史建武, 李定霜, 王怡明, 宁平 (3463)
兰州市黄河风情线地表积尘及周边绿地土壤重金属污染特征及风险评价 …… 李军, 李开明, 王晓槐, 焦亮, 臧飞, 毛潇萱, 杨云钦, 台喜生 (3475)
PMF和RF模型联用的土壤重金属污染来源解析与污染评价:以西北某典型工业园区为例 …… 高越, 吕童, 张蕴凯, 张博晗, 毕思琪, 周旭, 张炜, 曹红斌, 韩增玉 (3488)
基于APCS-MLR受体模型和地统计法的矿区周边农用地土壤重金属来源解析 …… 张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (3500)
PCA-APCS-MLR和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析 …… 王美华 (3509)
三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价 …… 刘娅君, 李彩霞, 梅楠, 张美平, 张成, 王定勇 (3520)
皖江经济带耕地重金属健康风险评价及环境基准 …… 刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨, 黄健敏 (3531)
张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析 …… 安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 金爱芳, 鲁青原 (3544)
滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价 …… 汤金来, 赵宽, 胡睿鑫, 徐涛, 王宜萱, 杨扬, 周葆华 (3562)
矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析 …… 魏洪斌, 罗明, 向垒, 查理思, 杨慧丽 (3573)
基于成土母质的矿产资源基地土壤重金属生态风险评价与来源解析 …… 卫晓锋, 孙紫坚, 陈自然, 魏浩, 孙厚云, 刘卫, 傅大庆 (3585)
不同种类蔬菜重金属富集特征及健康风险 …… 祁浩, 庄坚, 庄重, 王琪, 万亚男, 李花粉 (3600)
山东省典型污灌区土壤-小麦重金属健康风险评估 …… 王菲, 费敏, 韩冬锐, 李春芳, 曹文涛, 姚磊, 曹见飞, 吴泉源 (3609)
基于机器学习方法的小麦镉富集因子预测 …… 牛硕, 李艳玲, 杨阳, 商艳萍, 王天齐, 陈卫平 (3619)
《环境科学》征订启事(3062) 《环境科学》征稿简则(3116) 信息(3164, 3259, 3572)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第44卷第6期 2023年6月
Vol.44, No.6 Jun., 2023

可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径

许恒韬[1], 付小航[2], 丰卫华[1], 王挺[2]*
(1. 自然资源部第二海洋研究所浙江省近岸海洋工程环境与生态安全重点实验室, 杭州 310012; 2. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

摘要: 为了探明海水体系中多相光催化降解污染物的机制和路径,研究了在可见光激发下不同介孔 TiO_2 光催化降解纯水和模拟海水中四环素(TC)的过程,明确了不同盐离子对光催化降解过程的影响. 结合自由基捕获实验,电子自旋共振 (ESR)光谱和中间产物分析研究了光降解污染物的主要活性物种和模拟海水中 TC 降解途径. 结果表明,模拟海水中 TC 光催化过程会受到显著抑制,手性介孔 TiO_2 催化剂对 TC 光降解反应速率相比其在纯水体系降低了 70% 左右,而非手性 TiO_2 光催化剂在海水体系中几乎不能降解 TC. 模拟海水中阴离子对光降解过程影响较小,但 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 存在会显著抑制光催化过程. 无论在纯水还是模拟海水中,可见光激发后催化剂产生的活性物种都是空穴为主,因此模拟海水中降解路径与纯水体系中相同. 盐离子不会抑制活性物种的产生,但 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 会富集在 TC 分子中电负性强的原子周边,阻碍空穴等对 TC 分子中电负性强原子的攻击,从而抑制了光催化降解效率.

关键词:介孔 TiO_2 光催化剂; 可见光响应; 四环素(TC); 海水; 降解路径
中图分类号: X131.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2023)06-3260-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202206237

Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light

XU Heng-tao[1], FU Xiao-hang[2], FENG Wei-hua[1], WANG Ting[2]*
(1. Key Laboratory of Engineering Oceanography, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: To explore the mechanism and pathway for pollutant degradation in seawater by heterogeneous photocatalysts, the degradation of tetracycline (TC) in pure water and simulated seawater with different mesoporous TiO_2 under the excitation of visible light was first investigated; then the effect of different salt ions on the photocatalytic degradation process was clarified. Combined with radical trapping experiments, electron spin resonance (ESR) spectroscopy, and intermediate product analysis, the main active species for photodegrading pollutants and the pathway of TC degradation in simulated seawater were investigated. The results showed that the photodegradation for TC in simulated seawater was significantly inhibited. Compared with the TC photodegradation in pure water, the reaction rate of the chiral mesoporous TiO_2 photocatalyst for TC was reduced by approximately 70%, whereas the achiral mesoporous TiO_2 photocatalyst could hardly degrade TC in seawater. Anions in simulated seawater had little effect on photodegradation, but Mg^{2+} and Ca^{2+} ions significantly inhibited the TC photodegradation process. Whether in water or simulated seawater, the active species generated by the catalyst after excitation by visible light were mainly holes, and each salt ion did not inhibit the generation of active species; thus, the degradation pathway both in simulated seawater and in water was the same. However, Mg^{2+} and Ca^{2+} would be enriched around the highly electronegative atoms in TC molecules, hindering the attack of holes to highly electronegative atoms in TC molecules, thereby inhibiting the photocatalytic degradation efficiency.

Key words: mesoporous TiO_2 photocatalyst; visible light response; tetracycline(TC); sea water; degradation pathway

随着我国海洋经济的高速发展,海洋环境尤其是近海海域中水质和沉积物指标等都引起了广泛的关注. 其中近海海域的水质不仅决定海洋生物的生存和生长,而且还影响着海水养殖和沿海观光等产业发展[1~3]. 近年来,陆排废水持续进入海洋环境和海水养殖行业的兴起,已经对我国近海海域的水质环境带了严重影响,在我国多个近海海域都检测到了抗生素等典型的有机污染物[4~6]. 目前,近海海域中的有机污染浓度低,但在高含盐的海水体系中难以自然降解,长时间存在对海洋生物造成严重危害,甚至在海洋生物体内形成累积和富集作用[7~9]. 除了提升陆排废水的水质要求之外,如何深度处理含有抗生素等等难降解有机污染物的海洋养殖废水,已经成为近海海洋环境治理的关键因素[10~12]. 围绕着海水中低浓度难降解有机物的去除,并结合海水中大量盐离子的特点,研究者成功利用了多相光催化技术深度处理海水甚至其他高含盐废水中的苯酚和染料分子等有机污染物[13,14]. 在前期工作中,研究者探索了改性商用 TiO_2 光催化剂(P25)和氧化石墨烯负载的 TiO_2 两种光催化剂在紫外和可见光激发下对海水中苯酚和甲基橙的降解过程[14,15],结果发现能够有效接触或者优先吸附有机污染物分子的催化剂,都能克服海水中盐离子的干扰,对苯酚和甲基橙的去除率都可以达 90% 以上.

收稿日期: 2022-06-21; **修订日期**: 2022-08-11
基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY19B060004)
作者简介: 许恒韬(1982~),男,高级工程师,主要研究方向为海洋环境治理和修复过程,E-mail:xuht@sio.org.cn
* 通信作者,E-mail:zjwtwaiting@mail.zjgsu.edu.cn

然而普遍认为,纳米光催化剂粒径越小其活性越高,如 P25 光催化剂粒子的粒径在 25 nm 左右[16~18]. 在海水环境治理过程中小粒径纳米颗粒物难以回收,为此研究者提出以 TiO_2 纳米粒子作为光催化活性组分,用多孔材料和空心材料等作为载体制备负载型光催化剂来解决纳米粒子的回收问题[19~21]. 前期工作中,本课题组利用海绵和空心有机玻璃球作为载体,制备可以在海水中漂浮的球体光催化剂[22,23]. 但是,负载型催化剂往往牺牲小粒径 TiO_2 纳米颗粒的大比表面,会削弱催化剂与有机污染物分子的接触,从而削弱了负载型光催化剂的抗盐离子干扰能力和催化活性. 更重要的是,对于海洋环境,小粒径纳米粒子对环境和生物有潜在的纳米毒性,这就难以将其应用于近海海域中有机污染物的去除. 即使负载型催化剂也难以避免过程中纳米粒子脱落而带来的环境危害. 鉴于小粒子纳米光催化剂在环境治理中难以克服的缺陷,研究者开发了具有介孔孔隙(2 ~ 50 nm)TiO_2 光催化剂[24~26]. 催化剂内部的介孔孔道结构不仅导致催化剂具有较大比表面积,而且孔道表面往往有丰富的活性位点,从而具有较高的光催化活性. 除此之外,介孔 TiO_2 光催化剂的粒径往往在 200 nm 以上,可以通过过滤等手段简便地实现回收,有效避免了光催化剂应用于海洋环境体系时潜在的纳米毒性.

在文献[14,25,26]和前期工作的基础上,本文将可见光响应的手性介孔 TiO_2 光催化剂首次用于光催化降解海水中四环素(tetracycline,TC)污染物;而后系统探索海水中盐离子种类对光催化降解过程的影响机制,结合自由基捕获实验和电子自旋共振(ESR)分析探索纯水和海水中手性介孔 TiO_2 光催化剂光降解污染物的主要活性物种;最后利用超高效液相色谱仪(UPLC)和质谱(MS)分析 TC 光催化降解过程中的产物,对比纯水和海水中 TC 光催化降解途径的差异.

1　材料与方法

1.1　实验试剂与表征仪器

实验试剂:L-谷氨酸,肉豆蔻酰氯和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APES)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司,无需进一步纯化即可使用. 丙酮,石油醚,钛酸丁酯,罗丹明 B,氢氧化钠,浓 HCl(36%),乙酸和乙酸钠也均为分析纯,购自上海化学试剂厂(中国上海).

表征仪器:XRD 分析在日本 Rigaku 公司的 D/max-rA 转靶 X 射线多晶衍射仪上进行,采用 Cu Kα(λ = 0.154 06 nm),功率为1 600 W(40 kV × 40 mA). 样品的 X 射线光电子能谱(XPS)分析在 Thermo ESCALAB 250X 射线光电子能谱(XPS)仪上进行. X 射线激发源:单色 Al Kα ($h\nu$ = 1 486.6 eV),功率 150 W,X 射线束斑 500 μm 能量分析器固定透过能为 30 eV. 样品的比表面积和孔径分析使用美国 Quantachrome 公司的 Quantachrome NOVA 4200E 表面积和孔径分析仪. 使用 JES-X320 光谱仪(JEOL, Japan)生成电子自旋共振(ESR)光谱检测活性自由基. 将光催化剂粉末压制成片装在有积分球的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计上进行光催化剂的紫外可见漫反射光谱分析.

1.2　软模板自组装法制备手性介孔 TiO_2 光催化剂

作为模板的左旋性(L 型)手性表面活性剂 *N*-酰基氨基酸 C14-L-AlaA 的制备过程参考文献[27]. 在 120 mL 去离子水和 80 mL 丙酮混合溶液中,加入 8.9 g L-丙氨酸和 4.0 g NaOH 在 5℃水浴下搅拌反应,而后加入 26.8 g 肉豆蔻酰氯继续反应(整个过程利用 4 mg·L^{-1} NaOH 溶液调节 pH 维持在 12 ~ 12.5). 之后用浓盐酸中和反应液直至 pH = 1. 反应完成后,利用去离子水将反应物洗涤至中性并用石油醚清洗 5 次,利用真空干燥得到 L 型表面活性剂 C14-L-AlaA.

以 C14-L-AlaA 为表面活性剂构建软模板法制备手性介孔 TiO_2 的过程参考文献[28],详细的制备过程如图 1 所示. 得到的手性介孔 TiO_2 催化剂记为 CM-TiO_2.

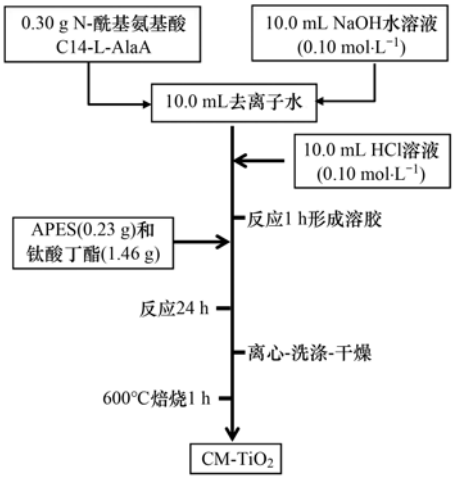


图 1　手性二氧化钛的制备过程

Fig. 1　Preparation of chiral mesoporous TiO_2

作为对比,选择 Zhu 等[29]提出的介孔 TiO_2 材料制备方法,制备得到非手性介孔 TiO_2,记为 M-TiO_2. 步骤如下:将 Pluronic P-123 作为表面活性剂,溶于 10 g 的乙醇溶液中,加入 0.01 mol 的四氯化钛水溶液,置于磁力搅拌器上剧烈搅拌 0.5 h 后得到

溶胶. 将溶胶倒入开放的培养皿中在 40℃ 的真空烘箱干燥得到粉末. 而后将粉末在马弗炉 400℃ 煅烧 5 h 除去 P-123, 制得 M-TiO_2.

1.3 光催化降解实验

根据文献[14,30]配置模拟海水, 其组分为: 2.5% NaCl, 1.1% $MgCl_2$, 0.40% Na_2SO_4, 0.16% $CaCl_2$.

手性介孔 TiO_2 的光催化降解有机污染物的性能考评过程参见文献[28]. 以 30 W 的白光 LED 作为光源(利用滤光片去除波长小于 400 nm 和大于 700 nm 的光线), 降解 400 mL 纯水或者海水中四环素(初始浓度为 5.0 $mg\cdot L^{-1}$). 每隔 30 min 进行取样, 利用可见光分光光度仪测定四环素(测定波长 352 nm)的吸光度, 并根据其标准曲线计算求出其浓度变化(反应 5 h). 为了更清楚地探明影响介孔 TiO_2 光催化剂可见光响应的结构特征, 实验中采用的是完全在可见光波长范围内的激发光源.

2 结果与讨论

2.1 可见光激发下手性介孔 L-TiO_2 降解四环素的过程研究

图 2 是可见光激发下纯水和海水体系中两种介孔 TiO_2 对四环素 TC 的降解过程, 作为对比也列出了海水体系中的空白实验. 可以看出, 仅在LED光源的可见光照射下, 体系中的 TC 浓度不会发生任何变化, 也就是说仅可见光照射 TC 不会发生降解. 而无论哪种催化剂在模拟海水中对 TC 平衡吸附率和其降解效率都明显弱于纯水中对 TC 的降解, 说明模拟海水中盐离子对催化剂吸附和光降解 TC 的过程都有显著干扰. 另外, 纯水和海水体系中手性 TiO_2 光催化剂 CM-TiO_2 对 TC 降解性能要远高于非手性 TiO_2 催化剂. 为了更清楚对比两种水体系和两种催化剂对 TC 的降解效果, 利用一级反应动力学方程拟合得到了光降解反应速率常数, 如表 1 所示.

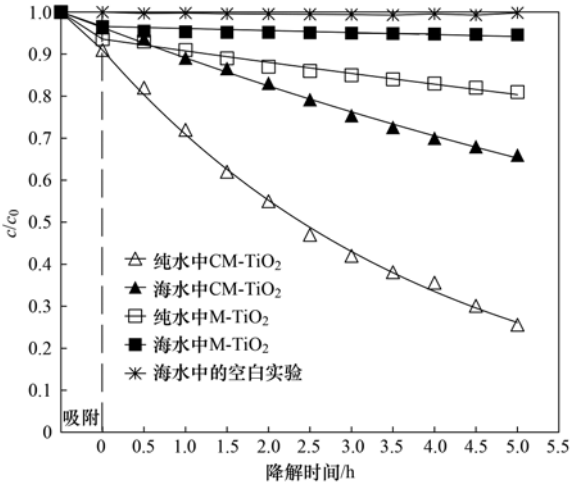


图 2 可见光激发下两种水体系中不同介孔 TiO_2 降解 TC 曲线

Fig. 2 Degradation curves for TC by different mesoporous TiO_2 in water and seawater under irradiation of visible light

表 1 纯水和海水体系中不同介孔 TiO_2 降解 TC 的反应速率常数

Table 1 Rate constants of TC degradation by different mesoporous TiO_2 in water and seawater

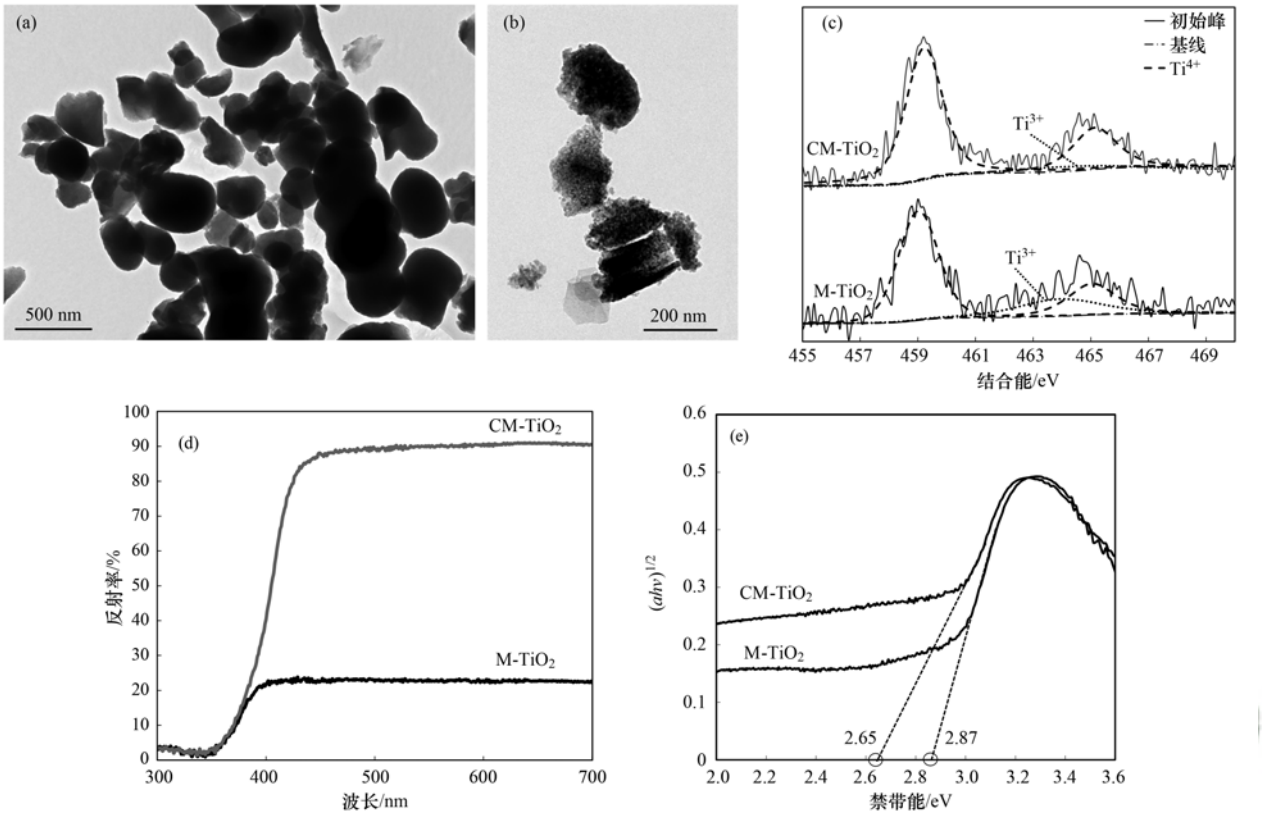
催化剂	纯水		海水	
	反应速率常数/h^{-1}	R^2	反应速率常数/h^{-1}	R^2
CM-TiO_2	0.249 54	0.997 14	0.077 79	0.995 86
M-TiO_2	0.030 49	0.982 58	0.005 06	0.206 89

表 1 中数据更清楚表明, 海水体系中 TC 光降解过程被明显抑制, 尤其是活性较弱的非手性 TiO_2 光催化剂 M-TiO_2 在海水体系中几乎不能降解 TC, 其反应过程也完全偏离一级动力学方程. 即使在纯水中有较高活性的 CM-TiO_2, 其在海水中对 TC 的光降解反应速率也降低了 70% 左右. 结合前期工作可知[28], 手性介孔 CM-TiO_2 和非手性介孔 M-TiO_2 两种催化剂不同活性是由于其结构差异而导致的.

图 3 对比了两种催化剂的结构, 可以发现 TEM 照片中都显示两种催化剂内部呈现了明显的孔隙结构. 利用 BET 分析结果得到手性介孔 CM-TiO_2 和非手性介孔 M-TiO_2 的比表面积分别为 77.33 $m^2\cdot g^{-1}$ 和 113 $m^2\cdot g^{-1}$, 平均孔径分别为 6.4 nm 和 8.6 nm, 进一步确定了其介孔孔隙结构. 由于软模板制备过程中手性表面活性剂的结构导向作用, TEM 照片呈现出 CM-TiO_2 中存在明显手性堆积结构, 而非手性介孔 M-TiO_2 仅仅呈现类似于圆球的形状. 这种结构上的不同导致了两种催化剂中 Ti^{3+} 含量的差异[图 3(c)], CM-TiO_2 中手性堆积结构在催化剂中引入不对称结构和大量的缺陷, 从而导致催化剂中形成丰富的 Ti^{3+}[图 3(c)], 而根据文献可知催化剂中 Ti^{3+} 增加, 其可见光响应可以得到显著提升[31~33], 因此 CM-TiO_2 的可见光响应要优于非手性 M-TiO_2 催化剂, 图 3(e)中计算得到的 CM-TiO_2 的禁带能要显著小于非手性 M-TiO_2 催化剂. 所以, 在可见光激发下 CM-TiO_2 对 TC 的降解活性要显著高于非手性 M-TiO_2 催化剂.

2.2 可见光激发下手性介孔 L-TiO_2 降解模拟海水中四环素机制探索

为了探明模拟海水中盐离子的影响机制, 根据



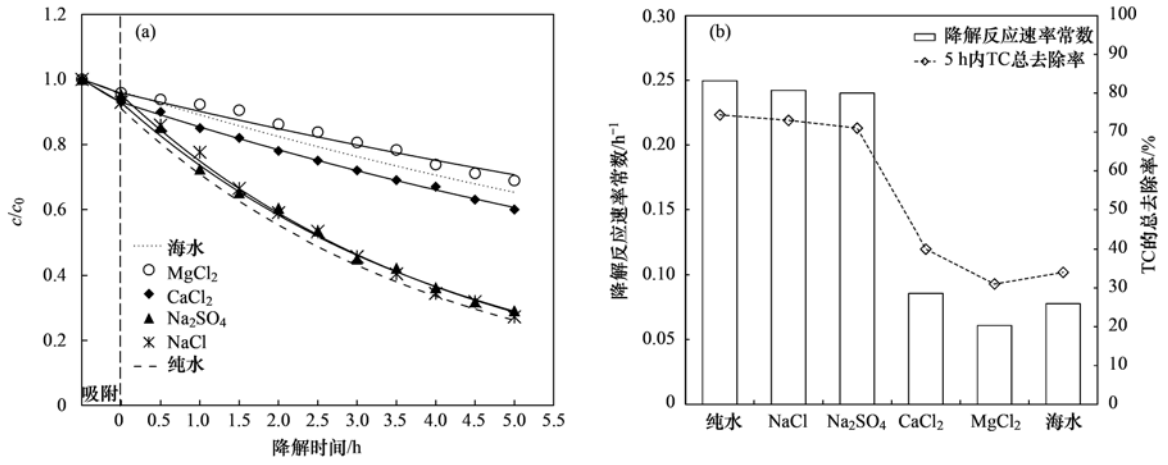
(a) $CM\text{-}TiO_2$ 的 TEM 照片；(b) $M\text{-}TiO_2$ 的 TEM 照片；(c) Ti 2*p* 的 XPS 图谱；(d) 紫外漫反射光谱；(e) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与禁带能的关系

图 3　不同介孔 TiO_2 的微结构

Fig. 3　Microstructures of different mesoporous TiO_2

模拟海水的组分及其浓度分别对应配置了单一盐离子溶液，并在该溶液中进行 $CM\text{-}TiO_2$ 对 TC 的光降解实验，结果如图 4 所示. 从中可知，模拟海水组分中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子对光催化过程的影响较少，但不同阳离子对该催化剂的光降解过程影响差异较大. Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对光催化过程有非常明显的抑制作用，而 Na^+ 对光催化过程几乎没有影响. 在 $MgCl_2$ 溶液中催化剂对 TC 的降解活性甚至要低于模拟海水中光降解活性，这可能是因为模拟海水中多个离子之间存在着相互作用，反而削弱了 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对光催化过程的抑制作用.

由于模拟海水中盐离子浓度有较大差异，为了更明确不同盐离子对光催化过程的干扰作用，进一步设计了不同量浓度 4 种单一盐溶液体系中催化剂对 TC 的光降解过程，如图 5 所示. 首先发现，NaCl 溶液中盐浓度变化对光催化过程影响较少，即使浓



(a) 降解曲线；(b) 反应速率常数和 5 h 内总去除率

图 4　不同盐离子对手性介孔 TiO_2 降解 TC 过程的影响

Fig. 4　Effect of salt ions in seawater on TC degradation and the corresponding rate constants by $CM\text{-}TiO_2$

度达到 3 mol·L^{-1}其反应速率常数也仅仅下降了 10%左右. 而在 Na_2SO_4 溶液中,当盐浓度增加到 0.5 mol·L^{-1}以上时光催化过程会被少量抑制,在 1.0 mol·L^{-1}浓度 Na_2SO_4 溶液中反应速率常数比纯水中下降了 40%左右. 对比图 4(a)中不同 NaCl 溶液体系的光催化降解过程,由于两种溶液中 Na^+ 浓度是一样的,因此溶液中 Na_2SO_4 对光催化过程的抑制作用是由于反应体系中存在高浓度的 SO_4^{2-} 而导致. 这可能是介孔 TiO_2 表面带正电荷,高浓度负二价 SO_4^{2-} 对催化剂表面产生了一定影响,从而抑制其光催化过程. 但模拟海水中硫酸钠浓度为 0.40%,总硫酸根浓度约为 0.031 mol·L^{-1},远小于 0.5 mol·L^{-1},所以模拟海水中硫酸根阴离子对光催化过程影响较少. 然而图 5(c)和 5(d)显示,含盐水体系中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对光催化过程的抑制作用都非常显著,当两种离子浓度仅为 0.01 mol·L^{-1}时,光催化反应速率就降低了 60%以上,这进一步验证了模拟海水体系中不同盐离子对光催化过程的影响结果. 虽然 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 两种离子的半径等性质都有差异,但在相同浓度下两种阳离子对 CM-TiO_2 光降解 TC 的抑制作用近似,这可能是二价阳离子的价态是抑制光降解反应的主要因素. 模拟海水体系中 Mg^{2+} 浓度比 Ca^{2+} 离子更高,因此 Mg^{2+} 对光催化过程的抑制作用更为显著. 其他阳离子或者更高价阳离子对光催化过程的影响,则需要后续更深入的实验工作来验证.

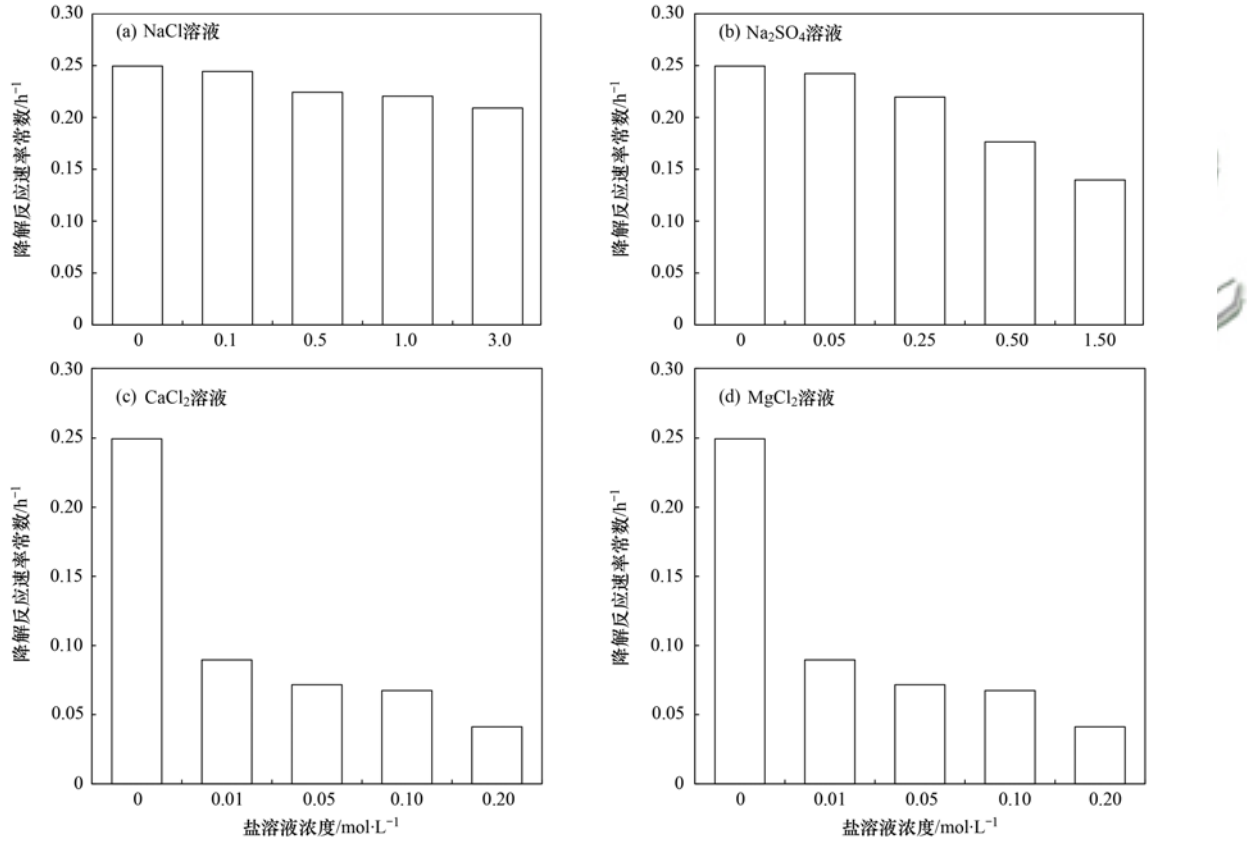


图 5 不同含盐水体系中手性介孔 TiO_2 降解 TC 的反应速率常数

Fig. 5 Rate constants for TC degradation by CM-TiO_2 in different saline wastewaters

有机物的光催化降解过程首先是催化剂 CM-TiO_2 受到可见光激发而产生光生 h^+ 和光生 e^-,而后两者分别迁移到催化剂表面直接与污染物进行反应,或者在光生空穴和电子在催化剂表面与吸附的 H_2O 分子或者 O_2 分子反应生成·OH或者·O_2^-,而后这些活性组分攻击有机污染物分子,进一步氧化分解有机污染物分子[34~36]. 因此,本文首先通过不同自由基的捕获实验来对比分析纯水和模拟海水体系中活性组分及其变化,结果如图 6 所示. 表 2 也列出了按照一级动力学拟合后不同捕获剂的加入对各个光催化反应的速率常数和 5 h 后 TC 去除率的影响. 从图 6 和表 2 的数据发现,无论纯水还是海水体系,3 种捕获剂的加入对光催化过程的影响规律是类似的,超氧自由基捕获剂对苯醌的加入对光催化过程影响最小,·OH捕获剂叔丁醇加入次之,而乙醇的加入由于可以捕获全部自由基和空穴,所以乙醇加入后光催化过程被极大地抑制[37~39]. 从表 2 数据可以看出,5 h 光降解后纯水和海水体系中 TOC 去除率和通过吸光测得的去除率相当,也就是说两种水体系中一旦发生光催化降解反应,催化剂能够矿

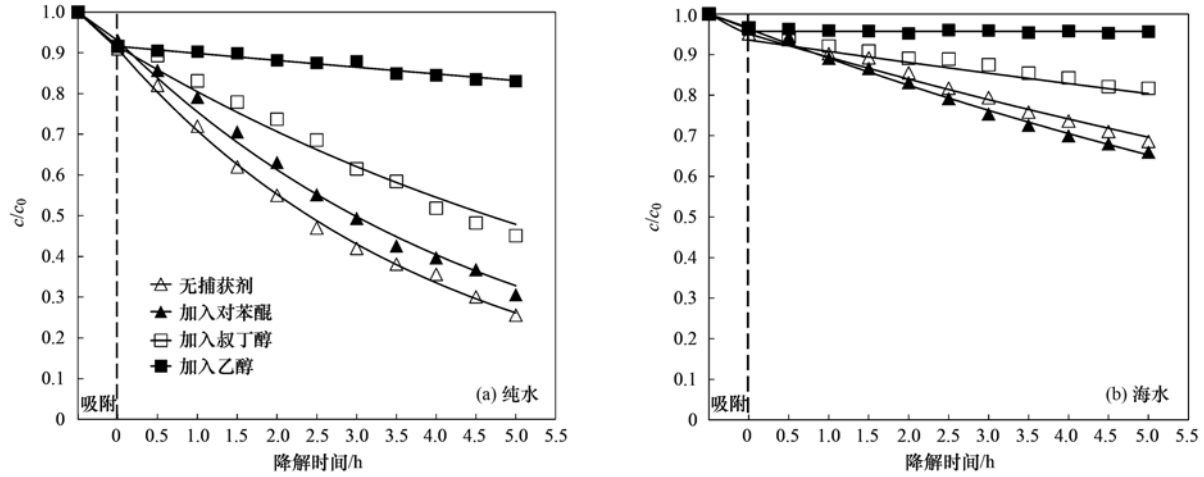


图 6　捕获剂对纯水和海水体系中手性介孔 TiO_2 降解 TC 过程的影响

Fig. 6　Effect of the scavenges on the TC degradation by CM-TiO_2 in water and seawater

表 2　捕获剂对纯水和海水体系中手性介孔 TiO_2 降解 TC 的反应速率和去除率的影响

Table 2　Effect of the scavenges on the rate constants and removal rate for TC by CM-TiO_2 in water and seawater

捕获剂	降解反应速率常数/h^{-1}		降解去除率(5 h)/%		TOC 去除率(5 h)/%	
	纯水	海水	纯水	海水	纯水	海水
无	0.249 54	0.077 79	74.8	34.0	73.9	33.1
对苯醌	0.208 4	0.062 35	69.4	31.4	67.8	32.6
叔丁醇	0.129 8	0.034 97	54.9	18.3	55.4	17.1
乙醇	0.019 3	0.002 84	17.0	4.0	17.5	5.3

化 TC 分子,虽然海水体系中盐离子干扰使得光催化剂降解效率显著下降.

为了探明两种水体系中光降解过程产生的活性物种,在可见光激发手性 TiO_2 催化剂 10 min 后利用 ESR 光谱测定了反应体系的活性物种[40,41],如图 7 所示. 可以发现,两种水体系中光激发后产生的活性物种中空穴占据主要地位,峰强度远高于·OH和超氧自由基强度,而且两种水体系中产生的活性物种峰的强度近似,也就是说海水中各个盐离子不会抑制光激发 CM-TiO_2 产生活性物种的过程. 因此,海水体系中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等盐离子应该是阻碍了空穴等活性物种对 TC 分子的攻击过程.

2.3　可见光激发下手性介孔 L-TiO_2 对模拟海水中四环素降解路径研究

普遍认为,空穴和·OH甚至超氧自由基都属于亲电试剂,一般攻击有机污染物分子中的亲核原子,也就是电负性大的原子[42]. 本文首先利用 UPLC-MS 分别分析了纯水和脱盐后海水体系中 TC 光催化降解 30 min 后体系产生的中间产物,在两种水体系中均发现了主要中间产物的质谱图(图 8),这说明两

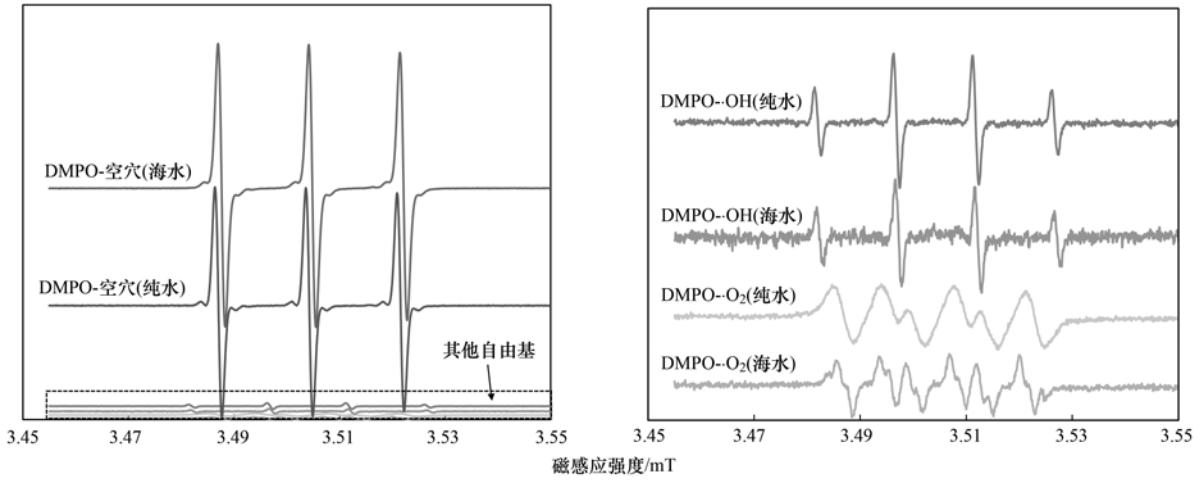


图 7　手性 TiO_2 催化剂光降解过程中 ESR 光谱图

Fig. 7　ESR spectrum during photodegradation process by CM-TiO_2 in water and seawater

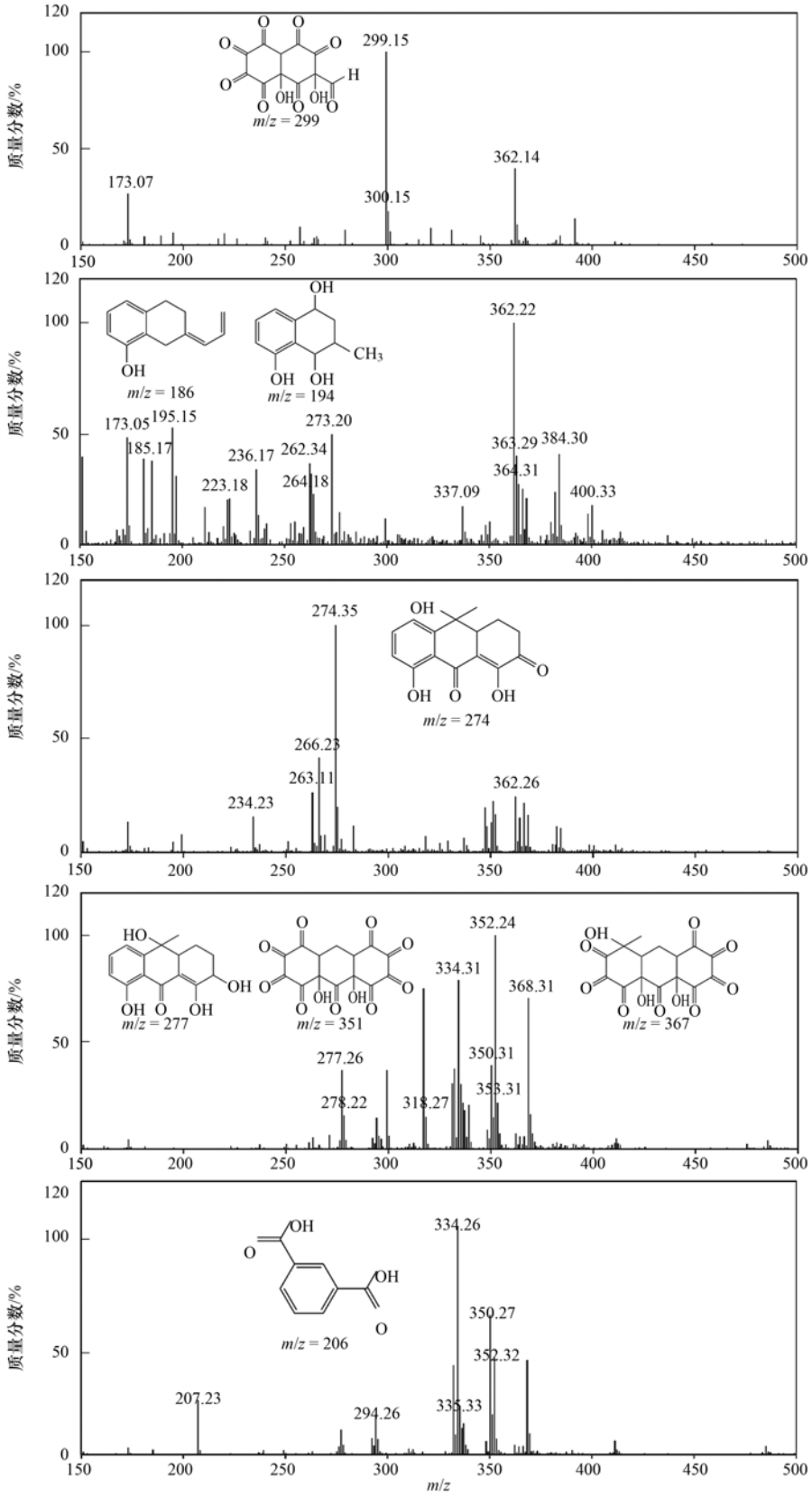


图 8 光降解 10 min 后海水体系中中间产物的质谱图

Fig. 8 Mass spectra of intermediates in seawater after photodegradation for 10 min

种水体系中都以空穴作为主要活性物种,因此其对 TC 的降解路径是一致的. 而后根据文献[43]利用密度泛函 DFT 对 TC 分子中各个原子的计算,推测出可能的降解 TC 途径(图 9).

根据文献[43],四环素分子中电负性最强的分别是 C21—N2 键和 C22—N2 键. 当催化剂受到可见光激发产生 h^+ 和·OH后 TC 受到 h^+ 的攻击,使得负电荷最大的 C21—N2 键和 C22—N2 键最先断裂,如

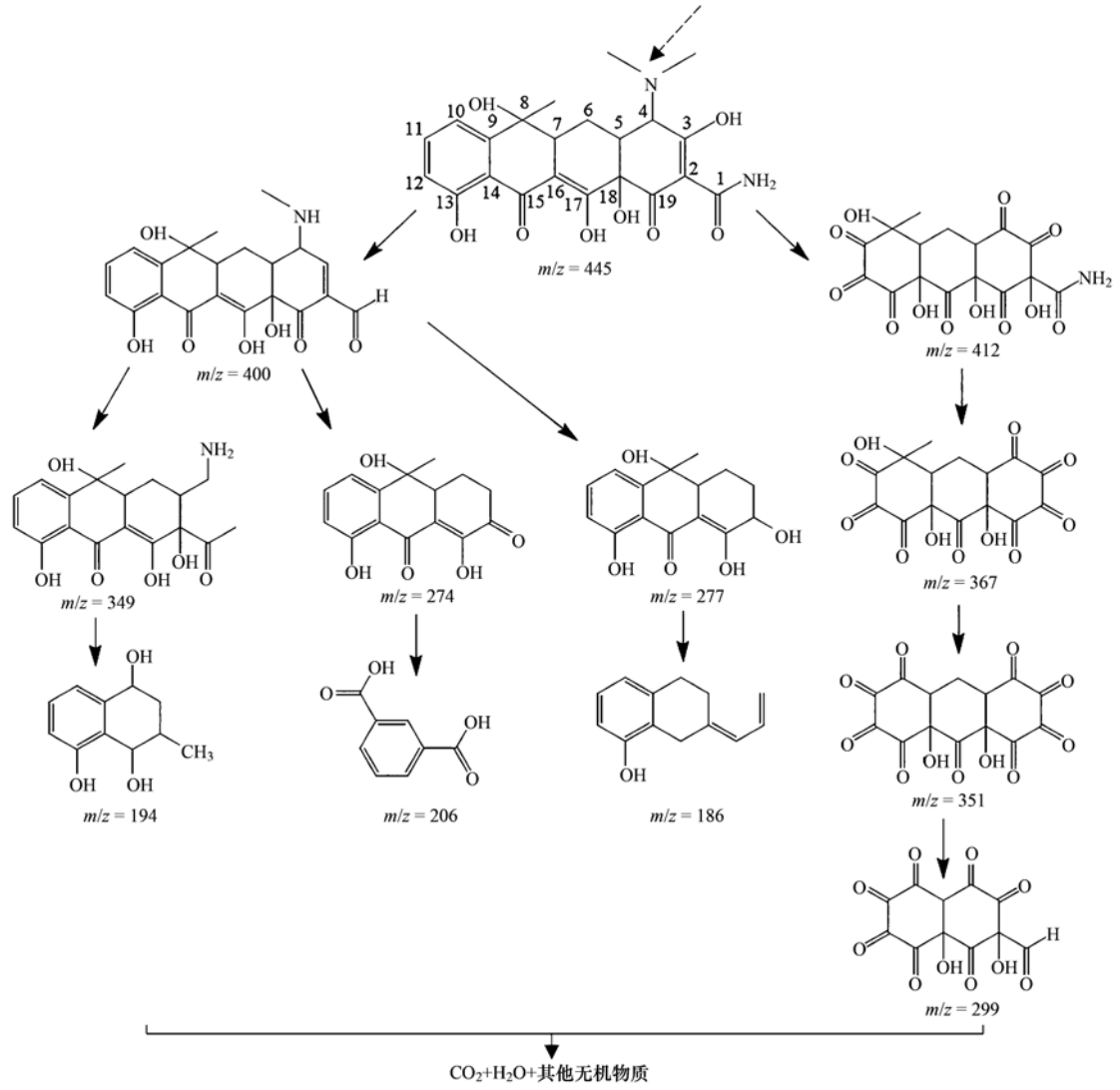


图 9　可见光激发下海水体系中手性 TiO_2 光降解 TC 的路径

Fig. 9　Photodegradation pathway of TC by CM-TiO_2 in seawater under visible light excitation

图 9 所示. 导致 TC 先脱去一个甲基,再脱去一个氮甲基,之后在 a2 位置上又发生了脱酰胺反应,得到中间产物 A(m/z = 400). 之后在活性物质的攻击下,a 环上 C1—C2 键上的烯醇基团脱除,并发生开环反应,得到产物 B(m/z = 349),这与 DFT 理论计算的结论相符. 之后 a 环上的 C2 ~ C19 键发生脱羰基反应,另外 C8 位置上的 C—C 键受到活性物质攻击脱去甲基. h^+ 继续攻击不稳定的 C—N 键,导致产物 B 的氨基基团脱除. 由于不稳定的 C—N 键都已经断裂,活性物质转而攻击 C18—C19 位置上 C—C键,导致甲基脱除,并连续发生开环、双键断裂和羟基化等反应,形成了产物 C(m/z = 194).

在海水体系中,由于活性物种没有受到抑制,TC 的光催化降解途径应该与纯水体系是一致的[44,45]. 但是较多二价 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子可以在电负性强的原子周边富集,不仅少量抑制手性 CM-TiO_2 对 TC 的吸附过程(图 2),而且还与空穴和自由基等亲电试剂形成竞争关系,阻碍亲电试剂对 TC 分子中电负性强的原子的攻击,从而抑制了光催化降解效率.

3　结论

(1)模拟海水体系中光降解过程被显著抑制,CM-TiO_2 在海水中对 TC 的光降解反应速率降低了 70% 左右,而非手性 M-TiO_2 光催化剂在海水体系中几乎不能降解 TC. 模拟海水中阴离子对光降解过程影响较小,但不同阳离子有着不同的影响. Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对光催化过程的抑制作用非常显著,两种离子浓度仅为 0.01 $mol \cdot L^{-1}$,TC 的光催化反应速率就降低了 60% 以上,但是 Na^+ 基本不影响 TC 的光降解过程.

(2)在纯水和模拟海水体系中,可见光激发后 CM-TiO_2 产生的空穴和两种自由基数量接近,空穴都是主要活性物种. 模拟海水体系中,盐离子不会抑

制光激发 CM-TiO_2 产生活性物种的过程,因此 TC 的光催化降解途径与纯水体系是一致的. 但 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子富集在强电负性原子周边,不仅抑制 CM-TiO_2 对 TC 的吸附,还阻碍空穴等亲电试剂对 TC 分子中强电负性原子的攻击,从而降低光催化降解效率.

参考文献:

[1] 李征, 高春梅, 杨金龙, 等. 连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 3212-3221.
Li Z, Gao C M, Yang J L, Wu L Z, *et al*. Distribution characteristics of microplastics in surface water and sediments of Haizhou Bay, Lianyungang[J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 3212-3221.

[2] 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 等. 防晒剂的海洋环境行为与生物毒性[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2991-3002.
Zhu X S, Huang J Y, Lv X H, *et al*. Fate and toxicity of UV filters in marine environments[J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2991-3002.

[3] Rodrígue J, Gallampois C M J, Haglund P, *et al*. Bacterial communities as indicators of environmental pollution by POPs in marine sediments[J]. Environmental Pollution, 2021, **268**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115690.

[4] 刘鹏霄, 王旭, 冯玲. 自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展[J]. 环境工程, 2020, **38**(5): 36-42.
Liu P X, Wang X, Feng L. Occurrences, resources and risk of antibiotics in aquatic environment: a review[J]. Environmental Engineering, 2020, **38**(5): 36-42.

[5] Huang F Y, An Z Y, Moran M J, *et al*. Recognition of typical antibiotic residues in environmental media related to groundwater in China (2009-2019)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **399**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122813.

[6] Lyu J, Yang L S, Zhang L, *et al*. Antibiotics in soil and water in China-a systematic review and source analysis[J]. Environmental Pollution, 2020, **266**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115147.

[7] Yang H J, Jeong H J, Bong K M, *et al*. Organic matter and heavy metal in river sediments of southwestern coastal Korea: Spatial distributions, pollution, and ecological risk assessment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, **159**, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111466.

[8] Farrington J W, Takada H. Persistent organic pollutants (POPs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and plastics: examples of the status, trend, and cycling of organic chemicals of environmental concern in the ocean[J]. Oceanography, 2014, **27**(1): 196-213.

[9] 王金鹏, 赵阳国, 胡钰博. 磺胺甲唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用[J]. 环境科学, 2021, **42**(8): 3791-3798.
Wang J P, Zhao Y G, Hu Y B. Enrichment of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes by sulfamethoxazole in the biological treatment system of mariculture wastewater[J]. Environmental Science, 2021, **42**(8): 3791-3798.

[10] 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 等. pg-C_3N_4/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲唑[J]. 环境科学, 2021, **42**(6): 2896-2907.
Yang L W, Liu L J, Xia X F, *et al*. Preparation of pg-C_3N_4/BiOBr/Ag composite and photocatalytic degradation of sulfamethoxazole[J]. Environmental Science, 2021, **42**(6): 2896-2907.

[11] 高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 等. Ag_3PO_4/g-C_3N_4 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 环境科学, 2021, **42**(5): 2343-2352.
Gao C C, Liu H C, Meng W H, *et al*. Preparation of Ag_3PO_4/g-C_3N_4 composite photocatalysts and their visible light photocatalytic performance[J]. Environmental Science, 2021, **42**(5): 2343-2352.

[12] 黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 等. Bi_2MoO_6/Bi_2S_3 异质结光催化降解四环素-铜复合物[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5488-5499.
Huang W X, Wei H, Jiang C Y, *et al*. Photocatalytic degradation of tetracycline and copper complex by Bi_2MoO_6/Bi_2S_3 heterojunction[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5488-5499.

[13] Shaban Y A, El Maradny A A, Al Farawati R K. Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, **328**: 114-121.

[14] Wang T, Li B R, Pan J H, *et al*. Deposition of quantum-sized Ag on TiO_2 through adsorbed-layer nanoreactor synthesis and its performance for photodegrading phenol in seawater under visible-light irradiation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, **555**: 448-456.

[15] Wang T, Li Y, Pan J H, *et al*. Alcohol solvothermal reduction for commercial P25 to harvest weak visible light and fabrication of the resulting floating photocatalytic spheres[J]. Scientific Reports, 2019, **9**(1), doi: 10.1038/s41598-019-50457-w.

[16] Ahmed S N, Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review[J]. Nanotechnology, 2018, **29**(34), doi: 10.1088/1361-6528/aac6ea.

[17] Jing Q H, Zhang H, Huang H, *et al*. Ultrasonic exfoliated ReS_2 nanosheets: fabrication and use as co-catalyst for enhancing photocatalytic efficiency of TiO_2 nanoparticles under sunlight[J]. Nanotechnology, 2019, **30**(18), doi: 10.1088/1361-6528/ab00b4.

[18] Lincho J, Zaleska-Medynska A, Martins R C, *et al*. Nanostructured photocatalysts for the abatement of contaminants by photocatalysis and photocatalytic ozonation: an overview[J]. Science of the Total Environment, 2022, **837**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155776.

[19] Wang X, Wang X J, Zhao J F, *et al*. Solar light-driven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce-TiO_2/expanded perlite floating composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **320**: 253-263.

[20] Shavisi Y, Sharifnia S, Hosseini S N, *et al*. Application of TiO_2/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, **20**(1): 278-283.

[21] Wang X, Wang W, Wang X J, *et al*. Synthesis, structural characterization and evaluation of floating B-N codoped TiO_2/expanded perlite composites with enhanced visible light photoactivity[J]. Applied Surface Science, 2015, **349**: 264-271.

[22] Xu H T, Hao Z, Feng W H, *et al*. The floating photocatalytic spheres loaded with weak light-driven TiO_2-based catalysts for photodegrading tetracycline in seawater[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, **144**, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106610.

[23] 宋英琦, 潘家豪, 吴礼光, 等. 可见光激发降解甲基橙的光催化漂浮球的制备[J]. 纺织学报, 2020, **41**(12): 102-110.

Song Y Q, Pan J H, Wu L G, *et al*. Fabrication of photocatalytic floating spheres for degradation of methyl-orange under illumination of visible light[J]. Journal of Textile Research, 2020, **41**(12): 102-110.

[24] Gabashvili A, Major D T, Perkas N, *et al*. The sonochemical synthesis and characterization of mesoporous chiral titania using a chiral inorganic precursor[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, **17**(3): 605-609.

[25] Stroyuk O L, Ermokhina N I, Korzhak G V, *et al*. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of hierarchical mesoporous TiO_2 microspheres produced using a crown template[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, **334**: 26-35.

[26] Li Z Z, Wang S J, Wu J X, *et al*. Recent progress in defective TiO_2 photocatalysts for energy and environmental applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, **156**, doi: 10.1016/j.rser.2021.111980.

[27] Takehara M, Yoshimura I, Takizawa K, *et al*. Surface active N-acylglutamate: I. Preparation of long chain N-acylglutamic acid [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1972, **49**(3): 157-161.

[28] 付小航, 王林祥, 李瑶, 等. 可见光响应手性 TiO_2 复合光催化剂及其降解有机污染物[J]. 环境科学学报, 2021, **41**(12): 4862-4870.
Fu X H, Wang L X, Li Y, *et al*. Chiral TiO_2-based photocatalysts with visible light response and their photodegradation of organic pollutants [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, **41**(12): 4862-4870.

[29] Zhu H W, Shang Y S, Jing Y K, *et al*. Synthesis of monodisperse mesoporous TiO_2 nanospheres from a simple double-surfactant assembly-directed method for lithium storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**(38): 25586-25594.

[30] Wang T, Xu Z Y, Zhu Y C, *et al*. Preparation of weak-light-driven TiO_2-based catalysts via adsorbed-layer nanoreactor synthesis and enhancement of their photo-degradation performance in seawater[J]. Applied Surface Science, 2017, **423**: 528-537.

[31] Cao Y, Xing Z P, Shen Y C, *et al*. Mesoporous black Ti^{3+}/N-TiO_2 spheres for efficient visible-light-driven photocatalytic performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **325**: 199-207.

[32] Bad'ura Z, Naldoni A, Qin S S, *et al*. Light-induced migration of spin defects in TiO_2 nanosystems and their contribution to the H_2 evolution catalysis from water[J]. ChemSusChem, 2021, **14**(20): 4408-4414.

[33] Maimaiti H, Xu B, Sun J Y, *et al*. Photocatalytic synthesis of urea ($CO_2/N_2/H_2O$) on coal-based carbon nanotubes with the Fe-core-supported Ti^{3+}-TiO_2 composite catalyst [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, **9**(20): 6991-7002.

[34] Mazierski P, Mikolajczyk A, Bajorowicz B, *et al*. The role of lanthanides in TiO_2-based photocatalysis: a review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, **233**: 301-317.

[35] 张亮, 赵朝成, 高先瑶, 等. MoS_2/BiOI 复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 281-292.
Zhang L, Zhao C C, Gao X Y, et al. Fabrication of the heterojunction photocatalyst MoS_2/BiOI and its investigation of its photocatalytic reduction and oxidation activities [J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 281-292.

[36] Liang Y, Huang G H, Xin X Y, *et al*. Black titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic removal of pollutants: a review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, **112**: 239-262.

[37] 闫增元, 习海玲, 袁立永. 金属有机框架 MIL-53(Fe)可见光催化还原水中 U(Ⅵ)[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1819-1825.
Yan Z Y, Xi H L, Yuan L Y. Metal organic framework MIL-53 (Fe) as a photocatalyst for visible-light catalytic reduction of U (Ⅵ) in aqueous solution[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1819-1825.

[38] Yan Z Y, Huang W X, Jiang X R, *et al*. Hollow structured black TiO_2 with thickness-controllable microporous shells for enhanced visible-light-driven photocatalysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, **323**, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111228.

[39] Chen Y, Ran M J, Zhou Z Y, *et al*. Lanthanum/titanium dioxide immobilized onto industrial waste with enhanced photocatalytic activity, and the degradation of dimethyl phthalate [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, **321**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129014.

[40] 鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 等. C_3N_4/BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 2182-2190.
Bao Y, Zhou M Y, Zou J H, *et al*. Performance and mechanism study of visible light-driven C_3N_4/BiOBr composite photocatalyst [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 2182-2190.

[41] Tzeng J H, Weng C H, Chang C J, *et al*. N-Schorl TiO_2 nanocomposite for visible-light photocatalysis deactivation yeast exemplified by *Candida albicans* [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **435**, doi: 10.1016/j.cej.2021.134294.

[42] Savić T D, Čomor M I, Abazović N D, *et al*. Anatase nanoparticles surface modified with fused ring salicylate-type ligands (1-hydroxy-2-naphthoic acids): a combined DFT and experimental study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, **630**: 226-235.

[43] Yang Z F, Xia X N, Shao L H, *et al*. Efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by Z-scheme Ag_3PO_4/mixed-valence MIL-88A (Fe) heterojunctions: mechanism insight, degradation pathways and DFT calculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **410**, doi: 10.1016/j.cej.2021.128454.

[44] Liu L, Han C J, Ding G F, *et al*. Oxygen vacancies-enriched Cu/Co bimetallic oxides catalysts for high-efficiency peroxymonosulfate activation to degrade TC: Insight into the increase of Cu^+ triggered by Co doping [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **450**, doi: 10.1016/j.cej.2022.138302.

[45] Zhang C Y, Chen G J, Si Y T, *et al*. Surface modeling of photocatalytic materials for water splitting [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, **24**(3): 1237-1261.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 44 No. 6

Jun. 15, 2023

CONTENTS

Research Status and Trend Analysis of Environmental and Health Risk and Control of Persistent, Mobile, and Toxic Chemicals ····· ZHANG Shao-xuan, CHEN An-na, CHEN Cheng-kang, *et al.* (3017)

Assessment of the Multidimensional Performances of Food Waste Utilization Technologies in China ····· YANG Guang, SHI Bo-fen, ZHOU Chuan-bin (3024)

Spatial Network of Urban Heat Environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration Based on MSPA and Circuit Theory ····· QIAO Zhi, CHEN Jia-yue, WANG Nan, *et al.* (3034)

Relationship Between Urban Spatial Pattern and Thermal Environment Response in Summer: A Case Study of Hefei City ····· CHEN Yuan-yuan, YAO Xia-mei, OU Chun, *et al.* (3043)

Assessment of Emission Reduction Effect of Major Air Pollution Control Measures on $PM_{2.5}$ Concentrations During 13th Five-Year Period in Tianjin ····· XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, *et al.* (3054)

Effect of Clean Heating on Carbonaceous Aerosols in $PM_{2.5}$ During the Heating Period in Baoding ····· LUO Yu-qian, ZHANG Kai, ZHAO Yu-xi, *et al.* (3063)

Transport Influence and Potential Sources of $PM_{2.5}$ Pollution for Nanjing ····· XIE Fang-jian, ZHENG Xin-mei, DOU Tao-tao, *et al.* (3071)

Impact of Atmospheric Circulation Patterns on Ozone Changes in the Pearl River Delta from 2015 to 2020 ····· WANG Yao, LIU Run, XIN Fan (3080)

Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in Hainan Island ····· FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, *et al.* (3089)

Analysis of Causes and Sources of Summer Ozone Pollution in Rizhao Based on CMAQ and HYSPLIT Models ····· LIN Xin, TONG Ji-long, WANG Yi-fan, *et al.* (3098)

Health Benefit Evaluation for $PM_{2.5}$ as Well as $O_{3\text{-}8h}$ Pollution Control in Chengdu, China from 2016 to 2020 ····· ZHANG Ying, TIAN Qi-qi, WEI Xiao-yu, *et al.* (3108)

Impacts of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Shenzhen in Spring 2022 ····· LIU Chan-fang, ZHANG Ao-xing, FANG Qing, *et al.* (3117)

Emission Inventory of Airborne Pollutants from Biomass Combustion in Guizhou Province ····· WANG Yan-ni, YANG Jing-ting, HUANG Xian-feng, *et al.* (3130)

Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an ····· ZHOU Dong, HUANG Zhi-pu, LI Si-min, *et al.* (3142)

Distribution, Respiratory Exposure, and Traceability of Atmospheric Microplastics in Yichang City ····· LIU Li-ming, WANG Chao, GONG Wen-wen, *et al.* (3152)

Hydrochemical Evolution in the Yarlung Zangbo River Basin ····· JIANG Ping, ZHANG Quan-fa, LI Si-yue (3165)

Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin ····· XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, *et al.* (3174)

Seasonal Variation Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment of Taipu River ····· LUO Peng-cheng, TU Yao-jen, SUN Ting-ting, *et al.* (3184)

Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Beiyun River Basin in Beijing ····· JIANG Bao, SUI Shan-shan, SUN Cheng-yi, *et al.* (3198)

Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes ····· GUO Wen-jing, ZHANG Dong, JIANG Hao, *et al.* (3206)

Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River ····· WU Yu-sheng, HUANG Tian-yin, ZHANG Jia-gen, *et al.* (3217)

Characteristics and Driving Mechanisms of Shallow Groundwater Chemistry in Xining City ····· LIU Chun-yan, YU Kai-ning, ZHANG Ying, *et al.* (3228)

Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of the Yarkant River Basin ····· YAN Zhi-yun, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, *et al.* (3237)

Composition Structure and Influence Factors of Bacterial Communities in the Miyun Reservoir ····· CHEN Ying, WANG Jia-wen, LIANG En-hang, *et al.* (3247)

Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light ····· XU Heng-tao, FU Xiao-hang, FENG Wei-hua, *et al.* (3260)

Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar ····· CHEN Wen-jing, SHI Jun-ling, LI Xue-ting, *et al.* (3270)

Removal Performance and Mechanism of Potassium Permanganate Modified Coconut Shell Biochar for Cd(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) in Aquatic Environment ····· ZHANG Feng-zhi, WANG Dun-qiu, CAO Xing-feng, *et al.* (3278)

Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar ····· HE Li-wenze, CHEN Yu, SUN Fei, *et al.* (3288)

Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant ····· ZHANG Dong, GE Wen-biao, ZHAO Ai-ping, *et al.* (3301)

Effects of Wastewater Treatment Processes on the Removal Efficiency of Microplastics Based on Meta-analysis ····· FU Li-song, HOU Lei, WANG Yan-xia, *et al.* (3309)

Assessment of Critical Loads of Nitrogen Deposition in Natural Ecosystems of China ····· HUANG Jing-wen, LIU Lei, YAN Xiao-yuan, *et al.* (3321)

Impacts of Climate Change and Human Activities on NDVI Change in Eastern Coastal Areas of China ····· JIN Yan-song, JIN Kai, WANG Fei, *et al.* (3329)

Ecosystem Carbon Storage in Hangzhou Bay Area Based on InVEST and PLUS Models ····· DING Yue, WANG Liu-zhu, GUI Feng, *et al.* (3343)

Soil Stoichiometry Characterization in the Oasis-desert Transition Zone of Linze, Zhangye ····· SUN Xue, LONG Yong-li, LIU Le, *et al.* (3353)

Vertical Differences in Grassland Bacterial Community Structure During Non- Growing Season in Eastern Ulansuhai Basin ····· LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, SHI Yu-jiao, *et al.* (3364)

Distribution Pattern of Bacterial Community in Soil Profile of *Larix principis-rupprechtii* Forest in Luya Mountain ····· MAO Xiao-ya, LIU Jin-xian, JIA Tong, *et al.* (3376)

Effects of Vegetation Types on Carbon Cycle Functional Genes in Reclaimed Soil from Open Pit Mines in the Loess Plateau ····· ZHAO Jiao, MA Jing, ZHU Yan-feng, *et al.* (3386)

Effects of Biochar Application on Soil Bacterial Community Diversity and Winter Wheat Growth in Wheat Fields ····· YAO Li-ru, LI Wei, ZHU Yuan-zheng, *et al.* (3396)

Effects of Different Planting Years of *Dendrocalamus brandisii* on Soil Fungal Community ····· ZHU Shu-hong, HUI Chao-mao, ZHAO Xiu-ting, *et al.* (3408)

Effects of Biochar Amendment on N_2O Emission and Its Functional Genes in Pepper Growing Soil in Tropical Areas ····· CHEN Qi-qi, WANG Zi-jun, CHEN Yun-zhong, *et al.* (3418)

Effects of Mulching and Application of Organic and Chemical Fertilizer on Greenhouse Gas Emission and Water and Nitrogen Use in Summer Maize Farmland ····· JIANG Hong-li, LEI Qi, ZHANG Biao, *et al.* (3426)

Effects of Different Types of Plastic Film Mulching on Soil Quality, Root Growth, and Yield ····· MU Xiao-guo, GAO Hu, LI Mei-hua, *et al.* (3439)

Pollution Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in a Lead-zinc Smelting City Based on PMF Model ····· CHEN Ming, WANG Lin-ling, CAO Liu, *et al.* (3450)

Characterization and Health Risk of Heavy Metals in $PM_{2.5}$ from Road Fugitive Dust in Five Cities of Yunnan Province ····· HAN Xin-yu, GUO Jin-yuan, SHI Jian-wu, *et al.* (3463)

Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Dusts and Surrounding Green Land Soils from Yellow River Custom Tourist Line in Lanzhou ····· LI Jun, LI Kai-ming, WANG Xiao-huai, *et al.* (3475)

Source Apportionment and Pollution Assessment of Soil Heavy Metal Pollution Using PMF and RF Model: A Case Study of a Typical Industrial Park in Northwest China ····· GAO Yue, LÜ Tong, ZHANG Yun-kai, *et al.* (3488)

Source Analysis of Soil Heavy Metals in Agricultural Land Around the Mining Area Based on APCS-MLR Receptor Model and Geostatistical Method ····· ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, *et al.* (3500)

Source Analysis of Heavy Metals in Typical Farmland Soils Based on PCA-APCS-MLR and Geostatistics ····· WANG Mei-hua (3509)

Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Three Gorges Reservoir Area ····· LIU Ya-jun, LI Cai-xia, MEI Nan, *et al.* (3520)

Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Wanjiang Economic Zone ····· LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, *et al.* (3531)

Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City ····· AN Yong-long, YIN Xiu-lan, LI Wen-juan, *et al.* (3544)

Heavy Metal Concentration, Source, and Pollution Assessment in Topsoil of Chuzhou City ····· TANG Jin-lai, ZHAO Kuan, HU Rui-xin, *et al.* (3562)

Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland ····· WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, *et al.* (3573)

Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Mineral Resource Base Based on Soil Parent Materials ····· WEI Xiao-feng, SUN Zi-jian, CHEN Zi-ran, *et al.* (3585)

Enrichment Characteristics of Heavy Metals and Health Risk in Different Vegetables ····· QI Hao, ZHUANG Jian, ZHUANG Zhong, *et al.* (3600)

Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Wheat Grain in the Typical Sewage Irrigated Area of Shandong Province ····· WANG Fei, FEI Min, HAN Dong-rui, *et al.* (3609)

Prediction of Cadmium Uptake Factor in Wheat Based on Machine Learning ····· NIU Shuo, LI Yan-ling, YANG Yang, *et al.* (3619)