

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第7期

Vol.36 No.7

**2015**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                                      |                                                           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 2013年12月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析 .....                      | 李莉, 蔡蓓琳, 周敏 (2327)                                        |
| 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征 .....                                    | 王曼婷, 朱彬, 王红磊, 薛国强, 何俊, 徐宏辉, 曹锦飞 (2337)                    |
| 北京城区大气 PM <sub>2.5</sub> 主要化学组分构成研究 .....                            | 刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 陈添, 赵红帅, 陈圆圆, 陆皓昀 (2346)                   |
| 2014年春季山东省 PM <sub>2.5</sub> 跨界输送研究 .....                            | 贾海鹰, 程念亮, 何友江, 陈云波, 杜晓惠, 单晓丽 (2353)                       |
| 燃煤电厂产生和排放的 PM <sub>2.5</sub> 中水溶性离子特征 .....                          | 马子珍, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥, 邓建国, 段雷 (2361)                         |
| 南京夏季城市冠层大气 CO <sub>2</sub> 浓度时空分布规律的观测 .....                         | 高韵秋, 刘寿东, 胡凝, 王淑敏, 邓力琛, 于洲, 张圳, 李旭辉 (2367)                |
| 北京市机动车尾气排放因子研究 .....                                                 | 樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2374)                                  |
| 北京不同污染地区园林植物对空气颗粒物的滞纳能力 .....                                        | 张维康, 王兵, 牛香 (2381)                                        |
| 长三角地区火电行业主要大气污染物排放估算 .....                                           | 丁青青, 魏伟, 沈群, 孙予罕 (2389)                                   |
| 基于区域循环模型 IAP-N 的安徽省农用地 N <sub>2</sub> O 排放量估算 .....                  | 韩云芳, 韩圣慧, 严平 (2395)                                       |
| 不同源汇信息提取方法对区域 CO <sub>2</sub> 源汇估算及其季节变化的影响评估 .....                  | 张芳, 周凌晔, 王玉诏 (2405)                                       |
| 实测/预测辽河铬(VI)水生生物基准与风险评估 .....                                        | 王晓南, 闫振广, 刘征涛, 张聪, 王伟莉 (2414)                             |
| 博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价 .....                                 | 张兆永, 吉力力·阿不都外力, 姜逢清 (2422)                                |
| 岩溶泉水化学性质及 δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> 影响因素 .....                | 赵瑞一, 吕现福, 刘子琦, 吕春艳 (2430)                                 |
| 柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析 .....                                         | 原雅琼, 何师意, 于爽, 孙平安, 王艳雪, 武招云, 李新桂, 谢明鲜, 刘文, 李瑞, 张华生 (2437) |
| 重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价 .....                                    | 庆旭瑶, 任玉芬, 吕志强, 王效科, 庞容, 邓睿, 孟龄, 马慧雅 (2446)                |
| 三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征 .....                                        | 王法, 王强, 木志坚, 杨志丹, 宋娇艳 (2453)                              |
| 干湿循环对三峡支流消落带沉积物中可转化态氮及其形态分布的影响 .....                                 | 林俊杰, 张帅, 杨振宇, 何立平, 周依, 张倩茹 (2459)                         |
| 天山天池夏季叶绿素 a 的分布及富营养化特征研究 .....                                       | 王斌, 马健, 王银亚, 尹湘江 (2465)                                   |
| 西大海湖沉积物营养盐垂直分布特征变化分析 .....                                           | 段木春, 肖海丰, 臧淑英 (2472)                                      |
| 草街水库蓄水后嘉陵江浮游植物群落特征及水质评价 .....                                        | 杨敏, 张晟, 刘朔孺 (2480)                                        |
| 宁波三江口水域原核生物群落结构分析 .....                                              | 胡安谊, 李姜维, 杨晓永, 王弘杰, 于昌平 (2487)                            |
| 全氟化合物对表层沉积物中细菌群落结构的影响 .....                                          | 孙雅君, 王铁宇, 彭霞薇, 王佩 (2496)                                  |
| 菹草腐解-金鱼藻生长耦合作用对水质及植物生长的影响 .....                                      | 马月, 王国祥, 曹勤, 王小云, 马杰 (2504)                               |
| 生物滞留设施对城市地表径流低浓度磷吸附基质研究 .....                                        | 李立青, 龚燕芳, 颜子钦, 单保庆 (2511)                                 |
| 复合填料生物渗滤系统处理城市雨水径流的研究 .....                                          | 王晓璐, 左剑恶, 千里里, 邢薇, 缪恒峰, 阮文权 (2518)                        |
| 3种典型消毒副产物对细菌抗生素抗性的影响 .....                                           | 吕露, 张梦露, 王春明, 林惠荣, 于鑫 (2525)                              |
| 基于透射光法探讨水流流速对 DNAPL 运移分布的影响 .....                                    | 高燕维, 郑菲, 施小清, 孙媛媛, 徐红霞, 吴吉春 (2532)                        |
| BDD 和 PbO <sub>2</sub> 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究 .....                       | 伍娟丽, 张佳维, 王婷, 倪晋仁 (2540)                                  |
| 开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附 .....                                              | 李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 缪晔, 刘大刚, 许正文 (2547)                        |
| 碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究 .....                                             | 张金利, 李宇 (2554)                                            |
| 刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能 .....                                         | 常自强, 陈复彬, 张玉, 时作龙, 杨春艳, 章竹君 (2564)                        |
| 碱热-酸热法合成二氧化钛-钛酸纳米管复合纳米材料对 Cd(II) 和苯酚的同步去除 .....                      | 雷立, 晋银佳, 王婷, 赵泉, 晏友, 刘文 (2573)                            |
| 固定化菌剂对污水和牛粪中雌二醇和己烯雌酚的去除作用 .....                                      | 李欣, 凌婉婷, 刘静娴, 孙敏霞, 高彦征, 刘娟 (2581)                         |
| PN-ANAMMOX 一体化反应器处理电子行业 PCB 废水 .....                                 | 袁琬, 李祥, 周呈, 陈宗姮 (2591)                                    |
| Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究 .....                                       | 王翼, 吴昌永, 周岳溪, 张雪, 董波, 陈学民 (2597)                          |
| 制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别 .....                                            | 黄利, 陈文艳, 万玉山, 郑国娟, 赵远, 蔡强 (2604)                          |
| 不同溶解氧条件下 A/O 系统的除碳脱氮效果和细菌群落结构变化 .....                                | 陈燕, 刘国华, 范强, 汪俊妍, 齐鲁, 王洪臣 (2610)                          |
| 利用主要缺氧段 ORP 作为连续流单污泥污水脱氮除磷系统调控参数 .....                               | 王晓玲, 宋铁红, 殷宝勇, 李静文, 李紫棋, 余勇 (2617)                        |
| 连续流态下以实际低基质生活污水培养好氧颗粒污泥及其脱氮性能 .....                                  | 姚力, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建 (2626)                               |
| 广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价 .....                                         | 张金莲, 丁疆峰, 卢桂宇, 党志, 易筱筠 (2633)                             |
| 山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征 .....                                     | 喻超, 王增辉, 王红晋, 代杰瑞, 庞绪贵, 赵西强, 刘华峰 (2641)                   |
| 金华市萤石矿区土壤氟污染评价 .....                                                 | 叶群峰, 周小玲 (2648)                                           |
| 土壤碳收支对秸秆与秸秆生物炭还田的响应及其机制 .....                                        | 侯亚红, 王磊, 付小花, 乐毅全 (2655)                                  |
| 黄土区果园和刺槐林生态系统土壤有机碳变化及影响因素 .....                                      | 李如剑, 王蕊, 李娜娜, 姜继韶, 张彦军, 王志齐, 刘庆芳, 吴得峰, 郭胜利 (2662)         |
| 缙云山土地利用方式对土壤轻组及颗粒态有机碳氮的影响 .....                                      | 雷利国, 江长胜, 郝庆菊 (2669)                                      |
| 塔里木河上游典型绿洲土壤酶活性与环境因子相关分析 .....                                       | 朱美玲, 贡璐, 张龙龙 (2678)                                       |
| 不同部位玉米秸秆对两种质地黑土 CO <sub>2</sub> 排放和微生物量的影响 .....                     | 刘四义, 梁爱珍, 杨学明, 张晓平, 贾淑霞, 陈学文, 张士秀, 孙冰洁, 陈升龙 (2686)        |
| 1株对叔丁基邻苯二酚降解菌的筛选鉴定及响应面法优化其降解 .....                                   | 贺强礼, 刘文斌, 杨海君, 彭晓霞, 关向杰, 黄水娥 (2695)                       |
| 耐高浓度沼液产油小球藻的分离鉴定与特征分析 .....                                          | 杨周, 王文国, 马丹炜, 汤晓玉, 胡启春 (2707)                             |
| 水介质中 C <sub>60</sub> 纳米晶体颗粒与 Cu <sup>2+</sup> 对小鼠腹腔巨噬细胞的复合毒性研究 ..... | 于叶, 卞为林, 张慧敏, 张波, 何义亮 (2713)                              |
| 地表水体中同时分析 18 种糖皮质激素方法的建立 .....                                       | 郭文景, 常红, 孙德智, 吴丰昌, 杨浩 (2719)                              |
| 《环境科学》征订启事 (2553) 《环境科学》征稿简则 (2640) 信息 (2546, 2609, 2616, 2647)      |                                                           |

# 碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究

张金利<sup>1,2</sup>, 李宇<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学建设工程学部岩土工程研究所, 大连 116024; 2. 大连理工大学海岸和近海工程国家重点实验室, 大连 116024)

**摘要:** 采用多壁碳纳米管-羟磷灰石(MWCNT-HAP)复合材料,通过间歇试验研究了 MWCNT-HAP 对 Pb(II) 的吸附特性. 主要探讨了固液比、pH、离子强度、反应时间、Pb(II) 的初始质量浓度及温度等因素对吸附的影响. 结果表明,固液比、pH 与温度对于去除 Pb(II) 的影响较大,离子强度影响较小. 当温度为 20℃,固液比为 0.08 g·L<sup>-1</sup>,pH<sub>0</sub> 为 5.5,Pb(II) 的初始质量浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>时,吸附量为 716.13 mg·g<sup>-1</sup>. 动力学试验结果表明,MWCNT-HAP 吸附 Pb(II) 为快速反应过程,在 30 min 时,吸附量可达最大吸附量的 90%,60 min 即可达平衡. 伪二级动力学模型可较好地拟合动力学试验数据,可采用该模型描述 MWCNT-HAP 对 Pb(II) 吸附的动力学过程. 热力学试验结果表明,在不同温度下的自由能变均为负值,表明 MWCNT-HAP 对 Pb(II) 的吸附为自发反应,升温有利于反应进行. Langmuir 模型拟合不同温度下的等温试验结果得到可决系数( $R^2$  为 0.999 8~1.000 0),可采用该模型模拟 MWCNT-HAP 对 Pb(II) 的等温吸附过程. MWCNT-HAP 去除 Pb(II) 的主要机制为 MWCNT-HAP 表面含氧官能团与 Pb<sup>2+</sup> 间的络合反应、HAP 的分解-沉淀、Pb<sup>2+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 离子交换等.

**关键词:** 多壁碳纳米管; 羟磷灰石; 铅; 吸附; 反应时间; 固液比; pH

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)07-2554-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.07.031

## Adsorption Behaviors of Lead on Multi-Walled Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composites

ZHANG Jin-li<sup>1,2</sup>, LI Yu<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Multi-walled carbon nanotube-hydroxyapatite composites (MWCNT-HAP) were employed as the sorbent to study the sorption characteristic of Pb(II) using batch experiments. Effects of dosage of adsorbent, pH, ionic strength, contact time, initial concentration of lead and temperature were investigated. The results indicated that the removal of lead to MWCNT-HAP composites was strongly dependent on dosage of adsorbent, pH, temperature, and independent of ionic strength. The maximum adsorption capacity of lead was about 716.13 mg·g<sup>-1</sup> at 20℃, with a solid/liquid ratio of 0.08 g·L<sup>-1</sup>, pH<sub>0</sub> = 5.5 and an initial concentration of 100 mg·L<sup>-1</sup>. The adsorption of Pb(II) on MWCNT-HAP composites was a fast process and could reach the equilibrium within 60 minutes. Ninety percent of the maximum adsorption capacity could be reached in 30 minutes. The kinetic data were fitted to pseudo-second-order kinetic model reasonably well. The kinetic sorption of Pb(II) on MWCNT-HAP was well described by pseudo-second-order kinetic model. The negative free energy calculated from the temperature dependent sorption isotherms suggested that the sorption of Pb(II) on MWCNT-HAP composites was a spontaneous process, and high temperature favored the adsorption process. The higher correlation coefficient values ( $R^2$  = 0.999 8~1.000 0) of Langmuir isotherm model at different temperatures suggested that Langmuir model could be used to simulate the sorption of Pb(II) on MWCNT-HAP. The adsorption mechanism mainly involves surface complexation between the lead ions and the surface oxygen-containing functional groups of the MWCNT-HAP, dissolution of HAP and precipitation of pyromorphite [Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>], ion exchange reaction between Pb<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> of hydroxyapatite.

**Key words:** multi-walled carbon nanotubes; hydroxyapatite; lead; adsorption; contact time; solid/liquid ratio; pH

受工业废水大量排放的影响,重金属污染问题已经引起了社会的广泛关注. 众所周知,重金属对生物、土壤、水体等产生的负面影响,严重威胁人类的生存. 铅广泛用于工业生产(蓄电池、染料、印刷等行业),其在环境中存量较大,人一旦过量摄入可引起贫血、肾损伤、流产、儿童智力低下、神经系统紊乱等疾病<sup>[1]</sup>. 通常清除工业废水中重金属方法包括沉淀<sup>[2]</sup>、离子交换<sup>[3]</sup>、凝结<sup>[4]</sup>、膜过滤<sup>[5]</sup>等. 上述方法成本高、工艺复杂,往往导致处理效

果较差. 吸附法若采用效率较高的吸附剂便可达到较好处理效果,近年来受到广泛关注. 研究表明,天然材料如黏土矿物<sup>[6~10]</sup>(高岭土、膨润土、黄土、淤泥、泥炭土)、植物茎叶果核<sup>[1,11,12]</sup>、海藻<sup>[13,14]</sup>(褐藻、绿藻)、菌类<sup>[15]</sup>、骨灰<sup>[16,17]</sup>等吸附剂对不

收稿日期: 2014-11-21; 修订日期: 2015-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51179023)

作者简介: 张金利(1964~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境岩土工程, E-mail: jilzhang@dlut.edu.cn

同重金属具有一定吸附能力,吸附特性受多种条件控制。

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)具有比表面积大、表面碳原子活性强等独特性质<sup>[18~20]</sup>,有理由相信 CNTs 用于水体净化的应用前景非常广阔。CNTs 分为单壁与多壁(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)两类。未经活性处理的 MWCNTs 作为吸附剂使用时,其吸附性较差,一般对 MWCNTs 氧化处理,形成含氧官能团,如—COOH、—OH、—C=O 等<sup>[21~24]</sup>,氧化后的 MWCNTs 对有机污染物<sup>[25,26]</sup>、金属离子<sup>[27~30]</sup>等具有较高的吸附能力。

羟磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , hydroxyapatite; HAP]是骨骼的主要无机成分,具有良好的阳离子交换能力<sup>[31]</sup>,对铅<sup>[32]</sup>、钴<sup>[33]</sup>、铜<sup>[34]</sup>等具有较好吸附效果。碳纳米管-羟磷灰石(MWCNT-HAP)复合材料作为生物活性材料,应用于组织工程支架材料研究较多。Hahn 等<sup>[35]</sup>通过气浮沉积技术制备碳纳米管-羟磷灰石复合涂层,复合涂层显著提高了力学性质与生物学性能。Chen 等<sup>[36]</sup>合成壳聚糖-碳纳米管与羟磷灰石复合材料,研究其力学特性,通过细胞形态学分析,表明复合材料生物相容性较好。Emohare 等<sup>[37]</sup>合成碳纳米管-羟磷灰石复合材料,进行骨原细胞培养,通过细胞代谢、细胞增殖和分化与乳酸脱氢酶的释放等试验研究,表明在一定的改性条件下,复合材料可用于骨组织工程。碳纳米管-羟磷灰石复合材料作为环境功能材料用于吸附水溶液中重金属离子的研究较少。Liu 等<sup>[38]</sup>通过合成的 MWCNT-HAP 复合材料试验研究了其对  $\text{Co}(\text{II})$  的吸附特性,结果表明其对  $\text{Co}(\text{II})$  具有较高的去除率。

本研究主要开展以下工作:①对 MWCNTs 进行酸化与净化,得到纯净的含亲水的含氧官能团的 MWCNTs;②合成 MWCNT-HAP 复合材料,并对复合材料特性进行分析;③通过间歇试验研究 MWCNT-HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附与动力学特性,考虑固液比、pH、离子强度、反应时间、 $\text{Pb}(\text{II})$  的初始质量浓度及温度等因素的影响,探讨 MWCNT-HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验用多壁碳纳米管(S-MWCNT-1020)购于深圳纳米港公司,由化学蒸气沉积法制备。平均孔径 9

nm;灰分 9.9%;比表面积  $153.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;孔隙体积  $0.3454 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;主要元素含量 C:89.9%,H:0.1%,N:0%,O:0.1%,电泳  $1.34 \mu\text{m} \cdot \text{cm} \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[39]</sup>。

试验用试剂  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  均为分析纯。将 1.598 g 的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶解于 1 L 蒸馏水配成  $\text{Pb}(\text{II})$  质量浓度为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的母液,试验用  $\text{Pb}(\text{II})$  溶液由蒸馏水稀释母液得到。

### 1.2 MWCNT-HAP 复合材料合成

将 10 g 的 MWCNTs 置于马弗炉中,在  $500^\circ\text{C}$  下加热 1 h 以除去无定形碳,待冷却到室温后,取 6 g MWCNTs 与 200 mL 浓硝酸(质量分数 65%)混合,将混合液置入超声波仪(KQ2200,昆山市超声仪器有限公司)在频率 40 kHz 超声处理 20 min,在恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司)内恒温  $80^\circ\text{C}$  回流 3 h,使其表面产生亲水官能团。将得到的混合物置入聚丙烯离心管,通过离心机(CT15RT,上海天美生化仪器设备工程有限公司)在  $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心,将分离的固体部分用蒸馏水洗至溶液 pH 值为 6.0,然后在恒温  $80^\circ\text{C}$  下烘干 24 h,冷却到室温待用。

参照文献[38]的试验方法,取 5 g 氧化处理的 MWCNTs,加入 500 mL  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化钙溶液中(溶液 pH 为 6.2),连续搅拌 1 h,向混合物中加入 500 mL  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸氢二钠溶液(溶液 pH 为 9.3),继续搅拌 1 h。混合物经离心、多次清洗,在  $60^\circ\text{C}$  下烘干 30 h,待冷却至室温,储存在干燥器中备用。

### 1.3 MWCNT-HAP 复合材料特性分析

采用 Fourier 红外光谱仪(Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific)对 MWCNT-HAP 进行红外光谱分析, KBr 压片法制样,光谱分辨率为  $0.09 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描 32 次,扫描范围  $525 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用 X-射线衍射仪(X'Pert PROoMPD, PANalytical B. V.)对样品进行分析,测试条件:  $\text{CuK}\alpha$  射线( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),以连续扫描方式扫描,扫描速度为  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围  $2\theta$  为  $0^\circ \sim 80^\circ$ 。

### 1.4 间歇试验

将盛有试样并编号的锥形瓶置于恒温振荡器中(SHA-C, 国华电器有限公司),在  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下,恒温振荡 12 h。反应后的溶液通过离心机在  $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心 10 min,取上清液采用原子吸收分光光度计(AA6000, 上海天美生化仪器设备工程有限公司)测定  $\text{Pb}(\text{II})$  的质量浓度。试验中 pH 由 pH 计

(Starter2C, 上海奥豪斯仪器有限公司)测定。

吸附量  $q_t$ 、去除率  $R$  按下式计算:

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $\rho_0$ 、 $\rho_t$  分别为 Pb(II) 的初始质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与  $t$  时刻质量浓度;  $V$  为溶液的体积 (L);  $m$  为吸附材料的质量 (g);  $\rho_e$  为平衡时 Pb(II) 的质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 MWCNT-HAP 复合材料特性分析

MWCNT-HAP 的 FTIR 如图 1 所示。563  $\text{cm}^{-1}$ 、573  $\text{cm}^{-1}$  等峰来自  $\text{PO}_4^{3-}$  基团的弯曲振动,  $\text{PO}_4^{3-}$  基团的对称与非对称伸缩振动产生了 982  $\text{cm}^{-1}$  和 1046  $\text{cm}^{-1}$ 、1120  $\text{cm}^{-1}$  特征峰<sup>[33, 40]</sup>。其他明显振动峰 876  $\text{cm}^{-1}$ 、1645  $\text{cm}^{-1}$  分别来自  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、—C=O 的伸缩振动<sup>[28, 41]</sup>。羧基 (—COOH、—COH) 上的 —OH 伸缩振动产生了 3152 ~ 3260  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰, 2896  $\text{cm}^{-1}$  振动峰来自于 —CH 的伸缩振动<sup>[42]</sup>。3471 ~ 3532  $\text{cm}^{-1}$  来自于 OH<sup>-</sup> 的伸缩振动, 638  $\text{cm}^{-1}$  特征峰来自于 O—H 的弯曲变形<sup>[43]</sup>。由此可见, HAP 已经附着在 MWCNT 上, 生成 MWCNT-HAP 复合材料。

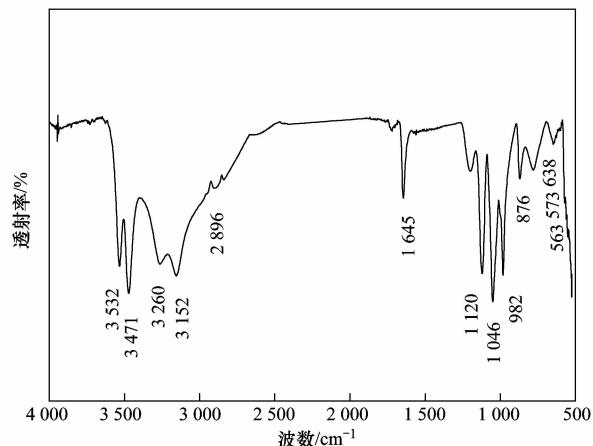


图 1 MWCNT-HAP 复合材料的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of the MWCNT-HAP

### 2.2 固液比对吸附的影响

在 20℃、Pb(II) 初始质量浓度为 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、试验中不调节 pH ( $\text{pH}_0 = 5.5$ ) 条件下, 变动固液比 (0.02 ~ 0.16  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 研究固液比对 Pb(II) 的吸附量与去除率的影响, 试验结果如图 2 所示。

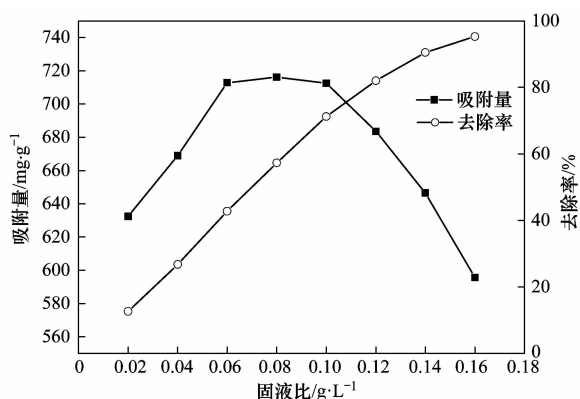


图 2 固液比对 MWCNT-HAP 去除 Pb(II) 的影响

Fig. 2 Effects of solid/liquid ratio on Pb(II) removal to MWCNT-HAP

由图 2 可见, 当固液比变化时, MWCNT-HAP 对 Pb(II) 吸附可分为三段, 固液比在 0.02 ~ 0.06  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 吸附量随固液比增加而增大, 表明 MWCNT-HAP 可提供较多吸附点位, 对 Pb(II) 的吸附量相应增加<sup>[44]</sup>; 固液比在 0.06 ~ 0.10  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 吸附量基本保持不变, 由于吸附导致 Pb(II) 质量浓度下降, 从而导致吸附能力下降。当固液比大于 0.10  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 因 MWCNT-HAP 质量增加, 溶液中 Pb(II) 质量浓度不断降低, 同时还受可吸附点位未充分暴露的共同影响<sup>[45]</sup>, 故吸附量下降。MWCNT-HAP 对 Pb(II) 的去除率随着固液比增大而增加, 当固液比为 0.16  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 去除率可达 95.3%, 由此可见, MWCNT-HAP 复合材料对液体中的 Pb(II) 具有较高的清除能力。

### 2.3 pH 对去除的影响

pH 对吸附的主要影响包括 MWCNTs 表面电荷的性状与离子化程度及种类。pH 还控制铅在液相中存在价态, pH 小于 6.0 时, Pb(II) 主要以  $\text{Pb}^{2+}$  存在<sup>[46]</sup>。试样初始  $\text{pH}_0$  为 5.5, 为防止产生沉淀, 试验中控制 pH 小于 6.0。在 20℃, Pb(II) 的初始质量浓度为 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 固液比为 0.10  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  下, 通过变动  $\text{pH}_0$ , 探讨 pH 对 Pb(II) 去除的影响, 试验结果如图 3 所示。

在  $\text{pH} < 2.5$  的强酸条件下, MWCNT-HAP 中 HAP 的溶解度最大<sup>[47]</sup> [式 (3)], HAP 表面  $\text{=PO}^-$  与  $\text{=CaOH}$  质子化<sup>[48]</sup> [见式 (4) 和式 (5)],  $\text{=POH}$  与  $\text{=CaOH}_2^+$  使得 HAP 表面带正电荷, 且  $\text{H}^+$  与  $\text{Pb}^{2+}$  竞争表面吸附位点<sup>[49]</sup>, 导致 Pb(II) 的吸附量较低。pH > 2.5 时, MWCNT-HAP 表面上的羟基、羧基等官能团离子化, 聚集负电荷<sup>[50]</sup>,  $\text{H}^+$  的竞

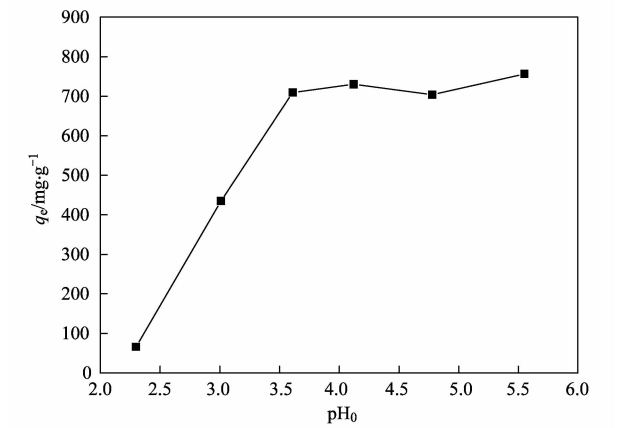
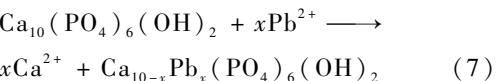
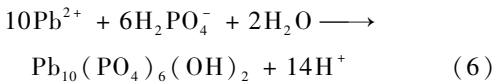
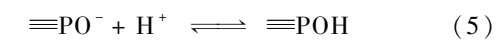
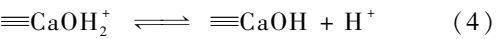
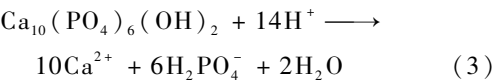


图3 pH对MWCNT-HAP吸附Pb(Ⅱ)的影响  
Fig. 3 Effects of pH on Pb(Ⅱ) sorption to MWCNT-HAP

争能力下降,此时各官能团对Pb(Ⅱ)吸附以化学吸附与静电吸附为主.同时,MWCNT-HAP中的HAP分解与溶液中的 $\text{Pb}^{2+}$ 所反应生成磷氯铅矿 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 而沉淀[式(6)].在上述机制共同作用下,MWCNT-HAP对Pb(Ⅱ)吸附量显著增加.随着pH增大,HAP溶解度降低<sup>[47]</sup>.pH由3.5增大到5.5时,溶液中的 $\text{Pb}^{2+}$ 与HAP中的 $\text{Ca}^{2+}$ 发生离子交换<sup>[51]</sup>[见式(7)],吸附量基本保持不变.



2.4 离子强度对吸附的影响

在Pb(Ⅱ)初始质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,固液比为 $0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,试验中不调节pH( $\text{pH}_0=5.5$ )下,分别加入不同浓度的NaCl和KCl溶液( $0\sim0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),分析离子强度对于MWCNT-HAP吸附Pb(Ⅱ)的影响.

试验结果如图4所示.从中可见,尽管两种溶液的离子强度变化较大,不同离子强度对于Pb(Ⅱ)去除率影响较小,因此,在分析MWCNT-HAP对Pb(Ⅱ)吸附特性时,可忽略离子强度的影响.

2.5 吸附动力学研究

在Pb(Ⅱ)的初始质量浓度分别为100、150、200 $\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,固液比为 $0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,温度为 $20^\circ\text{C}$ ,试验中不调节pH( $\text{pH}_0=5.5$ )下,分析MWCNT-HAP对

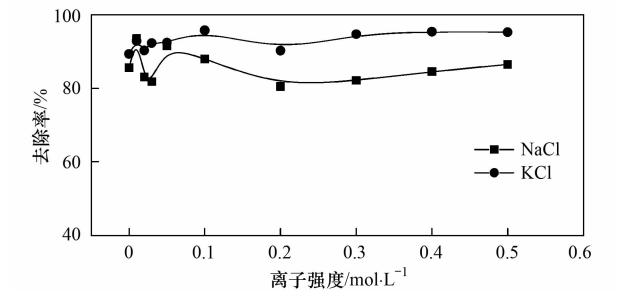


图4 离子强度对MWCNT-HAP吸附Pb(Ⅱ)的影响  
Fig. 4 Effects of ionic strength on Pb(Ⅱ) sorption to MWCNT-HAP

Pb(Ⅱ)的吸附动力学特性,试验结果如图5所示.由图5可见,在3种不同初始质量浓度下,MWCNT-HAP对Pb(Ⅱ)的吸附为快速反应过程,30 min时,吸附量可达最大吸附量的90%,在60 min基本达到平衡.吸附的初始阶段,固液间质量浓度差较大,MWCNT-HAP表面吸附点位多,故反应速率较快.随着反应时间增长,表面吸附位点减少,内部扩散速率较慢,反应速率随之降低.

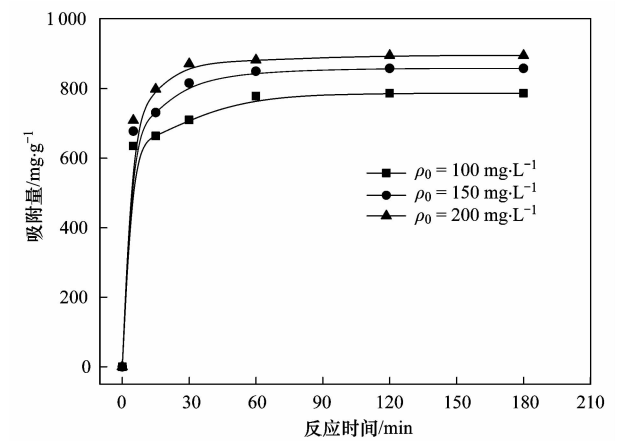


图5 反应时间对MWCNT-HAP吸附Pb(Ⅱ)的影响  
Fig. 5 Effects of contact time on Pb(Ⅱ) sorption to MWCNT-HAP

MWCNT-HAP对Pb(Ⅱ)的吸附动力学采用伪二级动力学模型,其表达式为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

积分形式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

式中, $k_2$ 为伪二级动力学吸附速率常数 $[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$ , $q_e$ 为平衡时吸附量 $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ .

$h$ 为初始吸附速率 $[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$ ,当 $t$ 趋近于0时, $h$ 表达式为:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (10)$$

图6给出了伪二级动力学模型拟合曲线,表1

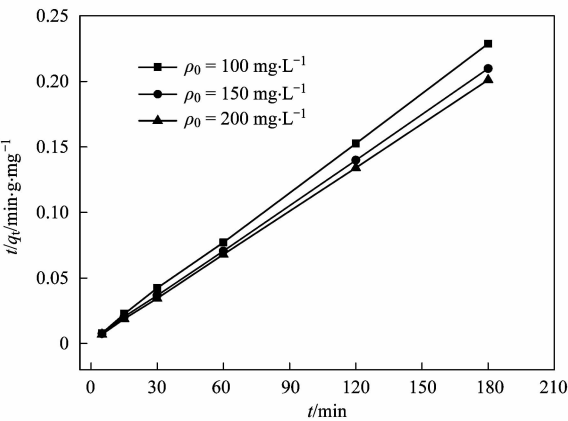


图 6 伪二级动力学模型对试验数据的拟合

Fig. 6 Fitting curves of kinetic data with the pseudo-second-order kinetic model

表 1 不同初始质量浓度下伪二级动力学模型参数

| $\rho_0$<br>/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $q_{\text{e,exp}}$<br>/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $q_{\text{e,cal}}$<br>/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $h$<br>/ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ | $k_2$<br>/ $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ | $R^2$  |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------|
| 100                                         | 786.60                                                | 800.00                                                | 336.70                                                  | $5.26\times10^{-4}$                                       | 0.9998 |
| 150                                         | 858.03                                                | 869.57                                                | 462.96                                                  | $6.12\times10^{-4}$                                       | 0.9999 |
| 200                                         | 895.10                                                | 900.90                                                | 617.28                                                  | $7.61\times10^{-4}$                                       | 1.0000 |

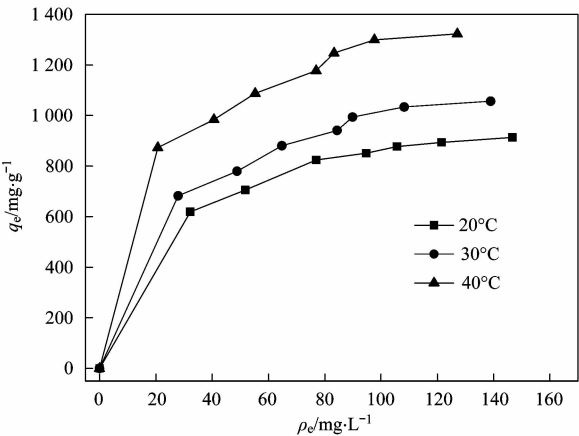


图 7 不同温度时 Pb( II ) 在 MWCNT-HAP 上的等温吸附曲线

Fig. 7 Adsorption isotherms of Pb( II ) on MWCNT-HAP at different temperatures

吸附量随温度升高而增加,表明升温有利于吸附, MWCNT-HAP 对 Pb( II ) 的吸附是吸热过程.

为描述 MWCNT-HAP 对 Pb( II ) 的等温吸附过程,这里采用如下两种模型.

(1) Langmuir 等温吸附模型,可表示为:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{\rho_e}{Q}$$

(11)

式中,  $Q$  为单层饱和吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $b$  为常数 ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

无量纲分离因子  $R_L = \frac{1}{1 + b\rho_0}$ , 它的大小能够在

给出  $h$ 、 $k_2$  与  $R^2$  值. 由  $h$  的计算结果可知,初始吸附速率较快,这与试验结果一致. 不同初始质量浓度下的伪二级动力学模型拟合的可决定系数  $R^2$  均接近 1,表明采用伪二级动力学模型可较好地描述 MWCNT-HAP 对 Pb( II ) 的吸附动力学特性.

2.6 等温吸附特性

在固液比为  $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 温度分别为 20、30、 $40^\circ\text{C}$ , 试验中不调节 pH ( $\text{pH}_0 = 5.5$ ) 条件下,变动 Pb( II ) 的初始质量浓度 ( $60 \sim 180\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 分析 MWCNT-HAP 对 Pb( II ) 的等温吸附特性,试验结果如图 7 所示.

由图 7 可见,吸附量随着初始质量浓度的增大而增加,不同温度下试验结果曲线趋势基本一致.

一定程度上反映吸附过程是否有利. 当  $0 < R_L < 1$  时,表示有利吸附;  $R_L > 1$  时,为不利吸附;  $R_L = 1$  时,为可逆吸附;  $R_L = 0$  时,为非可逆吸附<sup>[52]</sup>. 因  $b > 0$ ,  $R_L < 1$ ,表明 MWCNT-HAP 对 Pb( II ) 的吸附为有利吸附.

(2) Freundlich 等温吸附模型,可表示为:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e$$

(12)

式中,  $K_F$  和  $n$  是模型常数,分别与吸附容量和吸附强度有关.

分别采用上述两种等温吸附模型对 MWCNT-HAP 吸附 Pb( II ) 的试验数据进行拟合,表 2 给出相应的模型参数,图 8、图 9 给出相应的拟合曲线. 从中可见,Langmuir 模型的可决定系数  $R^2$  较高(大于 0.99),拟合曲线与试验结果吻合较好,而 Freundlich 模型的可决定系数较低,因此,采用 Langmuir 模型更适合描述 MWCNT-HAP 对 Pb( II ) 的等温吸附过程.

Freundlich 模型常数  $K_F$  在 20、30、 $40^\circ\text{C}$  时,分别为 246.18、255.07、 $403.92\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表明升温有利于 MWCNT-HAP 吸附 Pb( II ),这与 Langmuir 模型描述一致. 不同温度的  $n$  均小于 10,说明 MWCNT-HAP 对 Pb( II ) 有较高的亲和力和吸附能力<sup>[53]</sup>.

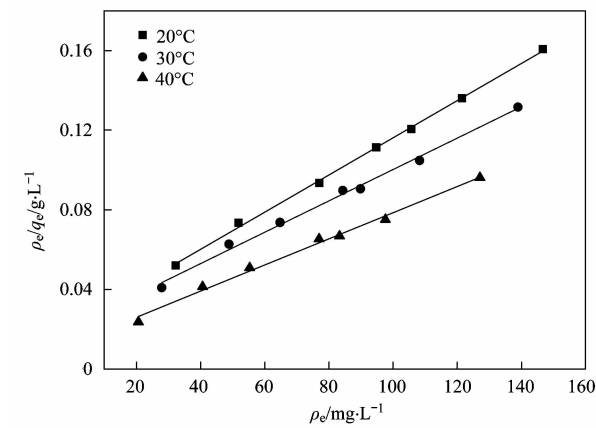


图 8 Langmuir 等温吸附模型拟合曲线

Fig. 8 Fitting curves of the Langmuir isotherm model

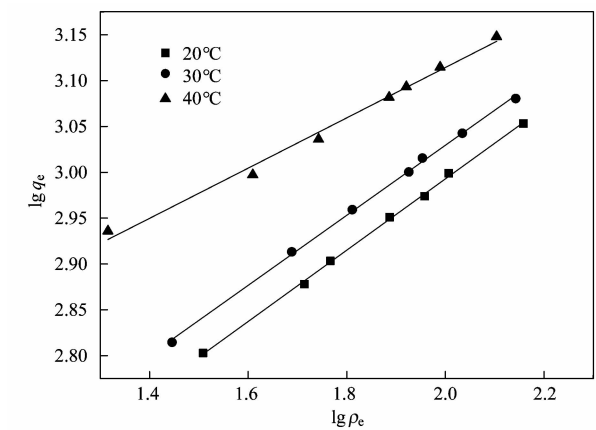


图 9 Freundlich 等温吸附模型拟合曲线

Fig. 9 Fitting curves of the Freundlich isotherm model

表 3 Pb(Ⅱ) 在 MWCNT-HAP 上吸附的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for Pb(Ⅱ) sorption on MWCNT-HAP

| $\rho_0$<br>/mg·L <sup>-1</sup> | $T/K$ | $\Delta G$<br>/kJ·mol <sup>-1</sup> | $\Delta H$<br>/kJ·mol <sup>-1</sup> | $\Delta S$<br>/J·(mol·K) <sup>-1</sup> | $R^2$   |
|---------------------------------|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|---------|
| 60                              | 293   | -7.069                              | 29.890                              | 126.141                                | 0.889 0 |
|                                 | 303   | -8.331                              |                                     |                                        |         |
|                                 | 313   | -9.592                              |                                     |                                        |         |
| 100                             | 293   | -5.716                              | 23.107                              | 98.371                                 | 0.960 0 |
|                                 | 303   | -6.699                              |                                     |                                        |         |
|                                 | 313   | -7.683                              |                                     |                                        |         |
| 140                             | 293   | -5.141                              | 22.443                              | 94.142                                 | 0.998 0 |
|                                 | 303   | -6.082                              |                                     |                                        |         |
|                                 | 313   | -7.023                              |                                     |                                        |         |
| 180                             | 293   | -4.401                              | 19.537                              | 81.701                                 | 0.957 0 |
|                                 | 303   | -5.218                              |                                     |                                        |         |
|                                 | 313   | -6.035                              |                                     |                                        |         |

3 MWCNT-HAP 复合材料对Pb(Ⅱ)的吸附机制

图 10 给出 MWCNT-HAP 与负载 Pb(Ⅱ) 的 MWCNT-HAP 的 XRD 图. 在 2θ 为 26.15°、29.38°、34.19°、41.59° 等平面上的衍射峰为 HAP 的特征

表 2 Langmuir 与 Freundlich 模型参数

Table 2 Isothermal parameters for Langmuir model and Freundlich model

| 模型         | 参数                                | 20℃      | 30℃      | 40℃      |
|------------|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| Langmuir   | $Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$   | 1 070.16 | 1 268.53 | 1 522.64 |
|            | $b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$   | 0.041 1  | 0.036 8  | 0.051 1  |
|            | $R^2$                             | 0.998 6  | 0.994 0  | 0.992 3  |
| Freundlich | $K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 246.18   | 255.07   | 403.92   |
|            | $n$                               | 3.709 5  | 3.393 2  | 4.018 8  |
|            | $R^2$                             | 0.967 8  | 0.972 2  | 0.971 4  |

2.7 吸附热力学特性

为分析温度变化对 MWCNT-HAP 吸附 Pb(Ⅱ) 的影响,通过计算自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)、熵变(ΔS)等参数,进而确定吸附反应的热力学效应,相应的计算式如下:

$$\Delta G = -RT\ln K_D \tag{13}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{14}$$

式中,  $R$  是普适气体常量[8.314 J·(K·mol)<sup>-1</sup>],  $T$  是绝对温度(K),  $K_D$  表示被吸附物质在固相与液相上的分配系数(mL·g<sup>-1</sup>),合并式(13)与式(14)得:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{15}$$

对式(15)线性拟合得到 ΔH 和 ΔS,计算结果见表 3. 计算结果表明 ΔG 值均为负值,说明吸附反应为自发,温度升高有利于反应进行.

峰,表明 MWCNT 上已经合成了 HAP<sup>[54]</sup>. 负载 Pb(Ⅱ) 的 MWCNT-HAP 出现磷氯铅矿的衍射峰<sup>[55]</sup>,表明吸附反应后有磷氯铅矿生成[见式(3)、式(6)]. 吸附平衡后, Ca<sup>2+</sup> 浓度与 Pb(Ⅱ) 吸附量具有如图 11 所示的关系, MWCNT-HAP 对 Pb(Ⅱ) 的

吸附部分表现为 HAP 中的  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Pb}^{2+}$  发生了离子交换<sup>[56]</sup>.

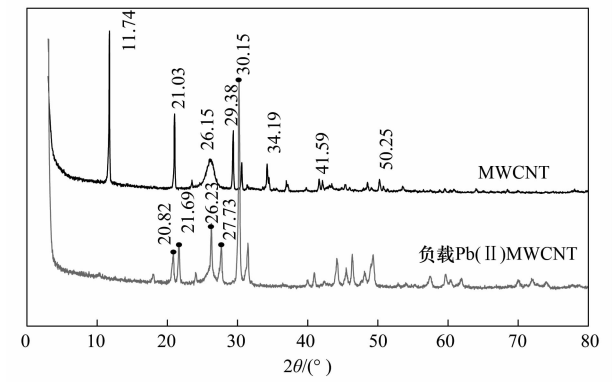


图 10 MWCNT 与负载 Pb( II ) MWCNT 的 XRD 图  
Fig. 10 X-ray diffraction spectra of MWCNTs and Pb( II ) loaded MWCNT-HAP

由图 11 可知,吸附平衡时溶液中  $\text{pH}_e$  均降低 ( $\text{pH}_0 = 5.5$ ),表明  $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{H}^+$  发生络合反应[见式(16)、式(17)]. 氧化处理后的 MWCNTs 表面产生含氧官能团( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$  等)可与  $\text{Pb}^{2+}$  发生络合反应而产生  $\text{H}^+$ ,如图 12 所示,两者叠加导致  $\text{pH}_e$  降低<sup>[57, 58]</sup>. 综上述说明,表面络合反应参与 Pb( II ) 吸附<sup>[59, 60]</sup>. 式(16)、式(17)与图 12 说明  $\text{pH}$  较低时,不利于 MWCNT-HAP 吸附 Pb( II ),这与试验结果一致.

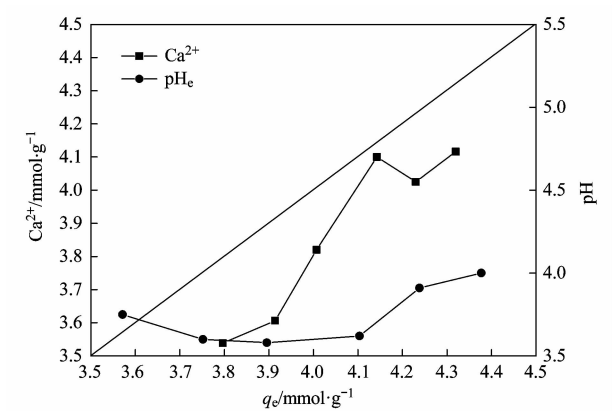
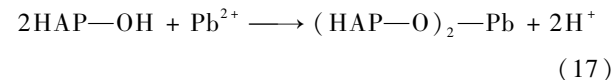
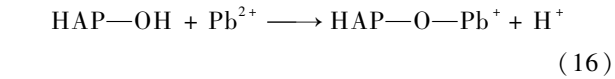


图 11 平衡时吸附  $\text{Pb}^{2+}$  浓度与  $\text{Ca}^{2+}$  释放浓度、 $\text{pH}_e$  间的关系  
Fig. 11 Relationship between the concentration of sorbed  $\text{Pb}^{2+}$  and the amount of released  $\text{Ca}^{2+}$ , final  $\text{pH}$  in solution at equilibrium

综上所述,MWCNT-HAP 对 Pb( II ) 的吸附机制主要为 HAP 分解-沉淀, $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  置换反应及表

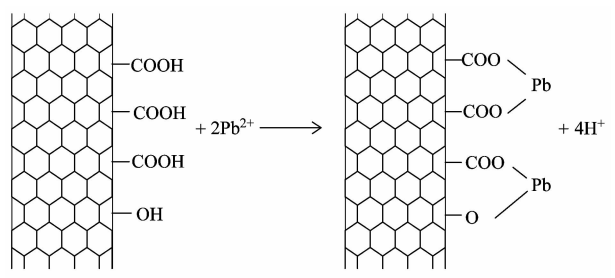


图 12 氧化的 MWCNT 与  $\text{Pb}^{2+}$  反应原理  
Fig. 12 Schematic diagram for sorption of  $\text{Pb}^{2+}$  onto oxidized MWCNTs

面络合反应.

4 MWCNT-HAP 与其它吸附剂比较

通过前面的试验结果可知,复合材料 MWCNT-HAP 对 Pb(II) 具有较强的吸附能力,为便于比较,这里采用骨炭、酸化 MWCNTs、膨润土、松子壳、黏土、MWCNTs 等不同类型吸附剂,在  $20^\circ\text{C}$ 、固液比  $0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、试验中不调节  $\text{pH}$  ( $\text{pH}_0 = 5.5$ ) 下,得到不同类型吸附剂对 Pb(II) 的等温吸附曲线,如图 13 所示. 试验结果表明,MWCNT-HAP 对 Pb(II) 的吸附能力远高于其它吸附剂. 通过进一步完善 MWCNT-HAP 合成方法,优化试验条件,有理由相信作为高效吸附剂 MWCNT-HAP 可用于含铅废水工业治理.

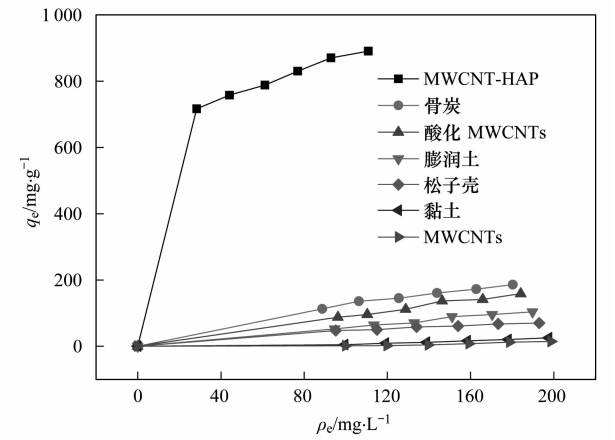


图 13 不同吸附剂对 Pb( II ) 的吸附等温吸附曲线比较  
Fig. 13 Adsorption isotherms of Pb( II ) on different adsorbents

5 吸附与解吸试验

为分析 MWCNT-HAP 的稳定性与可再生性,在  $20^\circ\text{C}$  ,Pb( II ) 的初始质量浓度为  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ,固液比为  $0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ,初始  $\text{pH}_0$  为  $5.5$  下,首先进行吸附试验确定吸附量,试验方法如前所述. 将吸附完成后的 MWCNT-HAP 经固液分离后的固体部分加入

浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  进行解吸试验. 试验方法为将吸附完成后的 MWCNT-HAP 置入锥形瓶, 加入  $5\text{ mL}$  浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  恒温振荡  $12\text{ h}$ , 静置  $3\text{ h}$  后离心, 取上清液测定  $\text{Pb}(\text{II})$  的质量浓度, 试验共进行 3 组, 其中 1 组为空白试验, 2 组为平行试验. 试验结果如表 4 所示. 其中  $m_1$  为吸附完成后 MWCNT-HAP 的质量,  $m_2$  为解吸完成后 MWCNT-HAP 的质量. 由表 4 可知, 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的

表 4 吸附与解吸试验数据  
Table 4 Data of sorption/desorption

| 试样编号 | $m_1/\text{g}$ | $m_2/\text{g}$ | 吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 解吸量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 解吸率/%  |
|------|----------------|----------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|
| 1    | 0.016 2        | 0.009 7        | 622. 88                            | 589. 75                            | 94. 68 |
| 2    | 0.016 6        | 0.009 8        | 635. 85                            | 598. 70                            | 94. 16 |
| 3    | 0.010 0        | 0.009 5        | 0                                  | 0                                  | 0      |

6 结论

- (1) MWCNT-HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  吸附的主要机制包括 HAP 分解-沉淀、 $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  离子交换、MWCNT-HAP 表面含氧官能团与  $\text{Pb}^{2+}$  的络合反应.
- (2) 在  $\text{pH } 3.5 \sim 5.5$  范围内, MWCNT-HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  去除率较高.
- (3) MWCNT-HAP 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  为快速反应,  $30\text{ min}$  可达最大吸附量的  $90\%$ ,  $60\text{ min}$  即可达到吸附平衡. 伪二级动力学模型可用于描述 MWCNT-HAP 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的动力学过程.
- (4) MWCNT-HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附为吸热过程, 高温有利于吸附, Langmuir 模型更适合模拟 MWCNT-HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的等温吸附过程.
- (5) 离子强度对于 MWCNT-HAP 去除  $\text{Pb}(\text{II})$  的特性影响较小.
- (6) MWCNT-HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附能力远高于骨炭、酸化 MWCNTs、膨润土、松子壳、黏土、MWCNTs 等吸附剂.

参考文献:

[ 1 ] Pehlivan E, Altun T, Cetin S, *et al.* Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **167**(1-3): 1203-1208.

[ 2 ] Navarro R R, Wada S, Tatsumi K. Heavy metal precipitation by polycation-polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **123**(1-3): 203-209.

[ 3 ] Juang R S, Lin S H, Wang T Y. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin [J]. Chemosphere, 2003, **53**(10): 1221-1228.

[ 4 ] El Samrani A G, Lartiges B S, Villiéras F. Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment

MWCNT-HAP, 经  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  处理后,  $\text{Pb}(\text{II})$  的解吸率约为  $94\%$ , 表明 MWCNT-HAP 复合材料经简单酸处理即可重复利用, 其再生性较高. MWCNT-HAP 经吸附与解吸试验等系列过程, 出现一定质量损失, 同时空白样亦出现基本相同的质量损失, 说明较小质量损失主要发生在试验操作过程中, 表明 MWCNT-HAP 复合材料在试验过程中稳定性较高.

optimization [J]. Water Research, 2008, **42**(4): 951-960.

[ 5 ] Bessbousse H, Rhlalou T, Verchère J F, *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly (ethyleneimine) in a poly (vinyl alcohol) matrix [J]. Journal of Membrane Science, 2008, **307**(2): 249-259.

[ 6 ] Sari A, Tuzen M. Cd (II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite [J]. Applied Clay Science, 2014, **88-89**: 63-72.

[ 7 ] Malamis S, Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms [J]. Journal of hazardous materials, 2013, **252-253**: 428-461.

[ 8 ] Khan S, Wu Y G, Zhang X Y, *et al.* Influence of dissolved organic matter from corn straw on Zn and Cu sorption to Chinese loess [J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2013, **95**(8): 1318-1327.

[ 9 ] Sassi M, Bestani B, Said A H, *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by a local dairy sludge as a biosorbant [J]. Desalination, 2010, **262**(1-3): 243-250.

[ 10 ] Balasubramanian R, Perumal S V, Vijayaraghavan K. Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc, and cadmium onto Indonesian peat [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(4): 2093-2099.

[ 11 ] Lasheen M R, Ammar N S, Ibrahim H S. Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies [J]. Solid State Sciences, 2012, **14**(2): 202-210.

[ 12 ] Gong X B. Kinetic and Equilibrium Studies on the Adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) by Rape Straw [J]. Adsorption Science & Technology, 2013, **31**(6): 559-572.

[ 13 ] He J S, Chen J P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools [J]. Bioresource Technology, 2014, **160**: 67-78.

[ 14 ] Yalçın S. The mechanism of heavy metal biosorption on green

- marine macroalga *Enteromorpha linza* [J]. Clean-Soil, Air, Water, 2014, **42**(3): 251-259.
- [15] Kumar R, Sharma A K, Singh P, *et al.* Potential of some fungal and bacterial species in bioremediation of heavy metals [J]. Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications, 2014, **1**(2): 213-223.
- [16] Amiri M J, Abedi-Koupai J, Eslamian S S, *et al.* Modeling Pb (II) adsorption from aqueous solution by ostrich bone ash using adaptive neural-based fuzzy inference system [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2013, **48**(5): 543-558.
- [17] Cha J, Cui M, Jang M, *et al.* Kinetic and mechanism studies of the adsorption of lead onto waste cow bone powder (WCBP) surfaces [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2011, **33**(1): 81-89.
- [18] Cai Y Q, Jiang G B, Liu J F, *et al.* Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol A, 4-*n*-nonylphenol, and 4-*tert*-octylphenol [J]. Analytical Chemistry, 2003, **75**(10): 2517-2521.
- [19] Li Q L, Yuan D X, Lin Q M. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples [J]. Journal of Chromatography A, 2004, **1026**(1-2): 283-288.
- [20] Fugetsu B, Satoh S, Lles A, *et al.* Encapsulation of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in Ba<sup>2+</sup>-alginate to form coated micro-beads and their application to the pre-concentration/elimination of dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, and biphenyl from contaminated water [J]. Analyst, 2004, **129**(7): 565-566.
- [21] Pyrzynska K, Stafiej A. Sorption behavior of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) onto carbon nanotubes [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2012, **30**(1): 41-53.
- [22] Liu X Y, Ji Y S, Zhang Y H, *et al.* Oxidized multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase microextraction fiber for determination of phenols in aqueous samples [J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1165**(1-2): 10-17.
- [23] Katsumata H, Matsumoto T, Kaneco S, *et al.* Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents [J]. Microchemical Journal, 2008, **88**(1): 82-86.
- [24] Suárez B, Santos B, Simonet B M, *et al.* Solid-phase extraction-capillary electrophoresis-mass spectrometry for the determination of tetracyclines residues in surface water by using carbon nanotubes as sorbent material [J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1175**(1): 127-132.
- [25] Gauden P A, Terzyk A P, Rychlicki G, *et al.* Thermodynamic properties of benzene adsorbed in activated carbons and multi-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2006, **421**(4-6): 409-414.
- [26] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(6): 1855-1861.
- [27] Lu C, Chiu H. Chemical modification of multiwalled carbon nanotubes for sorption of Zn<sup>2+</sup> from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **139**(3): 462-468.
- [28] Xu D, Tan X L, Chen C L, *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 407-416.
- [29] Chen C L, Wang X K. Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, **45**(26): 9144-9149.
- [30] Sheng G D, Li J X, Shao D D, *et al.* Adsorption of copper(II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **178**(1): 333-340.
- [31] Smičiklas I, Onjia A, Marković J, *et al.* Comparison of hydroxyapatite sorption properties towards cadmium, lead, zinc and strontium ions [J]. Current Research in Advanced Materials and Processes, Materials Science Forum, 2005, **494**: 405-410.
- [32] Sandrine B, Ange N, Didier B A, *et al.* Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: equilibria and kinetic processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **139**(3): 443-446.
- [33] Dimović S, Smičiklas I, Plečaš I, *et al.* Comparative study of differently treated animal bones for Co<sup>2+</sup> removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(1): 279-287.
- [34] Kizilkaya B, Tekinay A A, Dilgin Y. Adsorption and removal of Cu(II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones [J]. Desalination, 2010, **264**(1-2): 37-47.
- [35] Hahn B D, Lee J M, Park D S, *et al.* Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition [J]. Acta biomaterialia, 2009, **5**(8): 3205-3214.
- [36] Chen L, Hu J X, Shen X Y, *et al.* Synthesis and characterization of chitosan-multiwalled carbon nanotubes/hydroxyapatite nanocomposites for bone tissue engineering [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2013, **24**(8): 1843-1851.
- [37] Emohare O, Rushton N. Self-assembled apatite on multiwalled carbon nanotubes substrates support osteogenic cell function [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2014, **102**(3): 543-550.
- [38] Liu Z J, Chen L, Zhang Z C, *et al.* Synthesis of multi-walled carbon nanotube-hydroxyapatite composites and its application in the sorption of Co(II) from aqueous solutions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2013, **179**: 46-53.
- [39] Tian X L, Zhou S, Zhang Z Y, *et al.* Metal impurities dominate the sorption of a commercially available carbon nanotube for Pb(II) from water [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(21): 8144-8149.
- [40] Wei W, Sun R, Jin Z, *et al.* Hydroxyapatite-gelatin nanocomposite as a novel adsorbent for nitrobenzene removal from aqueous solution [J]. Applied Surface Science, 2014, **292**: 1020-1029.

- [41] Lazarević S, Janković-Častvan I, Tanasković D, *et al.* Sorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Sr}^{2+}$  ions on calcium hydroxyapatite powder obtained by the hydrothermal method [J]. Journal of Environmental Engineering, 2008, **134**(8): 683-688.
- [42] Venkata Ramana D K, Yu J S, Sessaiah K. Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu ( II ) and Cd ( II ) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **223**: 806-815.
- [43] Wei W, Zhang X, Cui J, *et al.* Interaction between low molecular weight organic acids and hydroxyapatite with different degrees of crystallinity [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, **392**(1): 67-75.
- [44] Prabhakaran S K, Vijayaraghavan K, Balasubramanian R. Removal of Cr ( VI ) ions by spent tea and coffee dusts: reduction to Cr ( III ) and biosorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(4): 2113-2117.
- [45] Nouri L, Ghodbane I, Hamdaoui O, *et al.* Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran [J]. Journal of hazardous materials, 2007, **149**(1): 115-125.
- [46] 张金利, 张林林. 重金属 Pb( II ) 在黏土上吸附特性研究 [J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(9): 1584-1589.
- [47] 胥焕岩, 彭明生, 刘羽. pH 值对羟基磷灰石除镉行为的影响 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, **23**(4): 305-309.
- [48] Liao D X, Zheng W, Li X M, *et al.* Removal of lead ( II ) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 126-130.
- [49] Yan Y B, Wang Y P, Sun X Y, *et al.* Optimizing production of hydroxyapatite from alkaline residue for removal of  $\text{Pb}^{2+}$  from wastewater [J]. Applied Surface Science, 2014, **317**: 946-954.
- [50] Sitko R, Zawisza B, Malicka E. Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2012, **37**: 22-31.
- [51] Jang S H, Jeong Y G, Min B G, *et al.* Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **159**(2-3): 294-299.
- [52] Chen H, Zhao J, Dai G L, *et al.* Adsorption characteristics of Pb ( II ) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen Cinnamomum camphora leaves [J]. Desalination, 2010, **262**(1-3): 174-182.
- [53] Oubagaranadin J U K, Murthy Z V P. Adsorption of divalent lead on a montmorillonite-illite type of clay [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(23): 10627-10636.
- [54] Huang Y, Chen L, Wang H L. Removal of Co ( II ) from aqueous solution by using hydroxyapatite [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, **291**(3): 777-785.
- [55] Arnich N, Lanhers M C, Laurensot F, *et al.* In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite [J]. Environmental Pollution, 2003, **124**(1): 139-149.
- [56] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal ( Cd + Pb + Zn + Cu ) solutions by sorption on hydroxyapatite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, **317**(2): 402-408.
- [57] Lu C, Liu C T, Rao G P. Comparisons of sorbent cost for the removal of  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **151**(1): 239-246.
- [58] Lin D H, Tian X L, Li T T, *et al.* Surface-bound humic acid increased  $\text{Pb}^{2+}$  sorption on carbon nanotubes [J]. Environmental Pollution, 2012, **167**: 138-147.
- [59] Zhu R H, Yu R B, Yao J X, *et al.* Removal of  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. Catalysis Today, 2008, **139**(1-2): 94-99.
- [60] Smičiklas I, Dimović S, Plečaš I, *et al.* Removal of  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. Water Research, 2006, **40**(12): 2267-2274.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                             |                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Potential Source Contribution Analysis of the Particulate Matters in Shanghai During the Heavy Haze Episode in Eastern and Middle China in December, 2013 .....                                             | Li Li, CAI Jun-lin, ZHOU Min ( 2327 )                                |
| Composition and Regional Characteristics of Atmosphere Aerosol and Its Water Soluble Ions over the Yangtze River Delta Region in a Winter Haze Period .....                                                 | WANG Man-ting, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> ( 2337 )        |
| Chemical Species of PM <sub>2.5</sub> in the Urban Area of Beijing .....                                                                                                                                    | LIU Bao-xian, YANG Dong-yan, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> ( 2346 )    |
| Numerical Study on the Characteristics of Regional Transport of PM <sub>2.5</sub> in Shandong Province During Spring in 2014 .....                                                                          | JIA Hai-ying, CHENG Nian-liang, HE You-jiang, <i>et al.</i> ( 2353 ) |
| Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions in PM <sub>2.5</sub> Emitted from Coal-Fired Power Plants .....                                                                                             | MA Zi-zhen, LI Zhen, JIANG Jing-kun, <i>et al.</i> ( 2361 )          |
| Direct Observation on the Temporal and Spatial Patterns of the CO <sub>2</sub> Concentration in the Atmospheric of Nanjing Urban Canyon in Summer .....                                                     | GAO Yun-qiu, LIU Shou-dong, HU Ning, <i>et al.</i> ( 2367 )          |
| Emission Factors of Vehicle Exhaust in Beijing .....                                                                                                                                                        | FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> ( 2374 )    |
| Adsorption Capacity of the Air Particulate Matter in Urban Landscape Plants in Different Polluted Regions of Beijing .....                                                                                  | ZHANG Wei-kang, WANG Bing, NIU Xiang ( 2381 )                        |
| Major Air Pollutant Emissions of Coal-Fired Power Plant in Yangtze River Delta .....                                                                                                                        | DING Qing-qing, WEI Wei, SHEN Qun, <i>et al.</i> ( 2389 )            |
| Estimation of N <sub>2</sub> O Emission from Anhui Croplands by Using a Regional Nitrogen Cycling Model IAP-N .....                                                                                         | HAN Yun-fang, HAN Sheng-hui, YAN Ping ( 2395 )                       |
| Evaluation on the Impacts of Different Background Determination Methods on CO <sub>2</sub> Sources and Sinks Estimation and Seasonal Variations .....                                                       | ZHANG Fang, ZHOU Ling-xi, WANG Yu-zhao ( 2405 )                      |
| Measured and Predicted Aquatic Life Criteria and Risk Assessment of Chromium ( VI ) in Liaohe River .....                                                                                                   | WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, LIU Zheng-tao, <i>et al.</i> ( 2414 ) |
| Pollution and Potential Ecology Risk Evaluation of Heavy Metals in River Water, Top Sediments on Bed and Soils Along Banks of Bortala River, Northwest China .....                                          | ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaile, JIANG Feng-qing ( 2422 )         |
| Influencing Factors for Hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of Karst Springs .....                                                                                                        | ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, LIU Zi-qi, <i>et al.</i> ( 2430 )           |
| Hydrochemical Characteristics and the Dissolved Inorganic Carbon Flux in Liuzhou Section of Liujiang Basin .....                                                                                            | YUAN Ya-qiong, HE Shi-yi, YU Shi, <i>et al.</i> ( 2437 )             |
| Characteristics of Total Nitrogen and Total Phosphorus Pollution and Eutrophication Assessment of Secondary River in Urban Chongqing .....                                                                  | QING Xu-yao, REN Yu-fen, LÜ Zhi-qiang, <i>et al.</i> ( 2446 )        |
| Static Migration and Release of Dibutyl-Phthalate in the Fluctuating Zone of Three Gorges Reservoir .....                                                                                                   | WANG Fa, WANG Qiang, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> ( 2453 )             |
| Effect of Drought and Subsequent Re-wetting Cycles on Transferable Nitrogen and Its Form Distribution in the Sediment of Water Level Fluctuating Zone in the Tributary of Three Gorge Reservoir Areas ..... | LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, YANG Zhen-yu, <i>et al.</i> ( 2459 )       |
| Distribution of Chlorophyll-a and Eutrophication State in Tianchi Lake of Tianshan Mountains in Summer .....                                                                                                | WANG Bin, MA Jian, WANG Yin-ya, <i>et al.</i> ( 2465 )               |
| Vertical Distribution Characteristics and Analysis in Sediments of Xidaihai Lake .....                                                                                                                      | DUAN Mu-chun, XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying ( 2472 )                  |
| Phytoplankton Community Structure and Water Quality Assessment in Jialing River After the Impoundment of Caojie Reservoir .....                                                                             | YANG Min, ZHANG Sheng, LIU Shuo-ru ( 2480 )                          |
| Analysis of Prokaryotic Community Structure in River Waters of the Ningbo Sanjiang Mouth .....                                                                                                              | HU An-yi, LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, <i>et al.</i> ( 2487 )       |
| Effects of Perfluoroalkyl Substances on the Microbial Community Structure in Surface Sediments of Typical River, China .....                                                                                | SUN Ya-jun, WANG Tie-yu, PENG Xia-wei, <i>et al.</i> ( 2496 )        |
| Coupling Effects of Decomposed <i>Potamogeton crispus</i> and Growing <i>Ceratophyllum demersum</i> on Water Quality and Plant Growth .....                                                                 | MA Yue, WANG Guo-xiang, CAO Xun, <i>et al.</i> ( 2504 )              |
| Bioretention Media Screening for the Removal of Phosphorus in Urban Stormwater .....                                                                                                                        | LI Li-qing, GONG Yan-fang, YAN Zi-qin, <i>et al.</i> ( 2511 )        |
| Treatment of Urban Runoff Pollutants by a Multilayer Biofiltration System .....                                                                                                                             | WANG Xiao-lu, ZUO Jian-e, GAN Li-li, <i>et al.</i> ( 2518 )          |
| Effect of Three Typical Disinfection Byproducts on Bacterial Antibiotic Resistance .....                                                                                                                    | LÜ Lu, ZHANG Meng-lu, WANG Chun-ming, <i>et al.</i> ( 2525 )         |
| Laboratory Investigation of DNAPL Migration Behavior and Distribution at Varying Flow Velocities Based on Light Transmission Method .....                                                                   | GAO Yan-wei, ZHENG Fei, SHI Xiao-qing, <i>et al.</i> ( 2532 )        |
| Comparative Study of Benzotriazole Electrochemical Oxidation at Boron-doped Diamond and PbO <sub>2</sub> Anodes .....                                                                                       | WU Juan-li, ZHANG Jia-wei, WANG Ting, <i>et al.</i> ( 2540 )         |
| Sorption of <i>o</i> -Phthalate onto Calcite in Open-System .....                                                                                                                                           | LI Zhen-xuan, HUANG Li-dong, CHEN Yan-fang, <i>et al.</i> ( 2547 )   |
| Adsorption Behaviors of Lead on Multi-Walled Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composites .....                                                                                                                | ZHANG Jin-li, LI Yu ( 2554 )                                         |
| Synthesis and Study on Adsorption Property of Congo Red Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres .....                                                                                                     | CHANG Zi-qiang, CHEN Fu-bin, ZHANG Yu, <i>et al.</i> ( 2564 )        |
| Simultaneous Removal of Cd( II ) and Phenol by Titanium Dioxide-Titanate Nanotubes Composite Nanomaterial Synthesized Through Alkaline-Acid Hydrothermal Method .....                                       | LEI Li, JIN Yin-jia, WANG Ting, <i>et al.</i> ( 2573 )               |
| Immobilization of Estrogen-degrading Bacteria to Remove the 17 $\beta$ -estradiol and Diethylstilbestrol from Polluted Water and Cow Dung .....                                                             | LI Xin, LING Wan-ting, LIU Jing-xian, <i>et al.</i> ( 2581 )         |
| Optoelectronic PCB Wastewater Treatment by Partial Nitrification-ANAMMOX Integrative Reactor .....                                                                                                          | YUAN Yan, LI Xiang, ZHOU Cheng, <i>et al.</i> ( 2591 )               |
| Treatment of Petrochemical Treatment Plant Secondary Effluent by Fenton Oxidation .....                                                                                                                     | WANG Yi, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> ( 2597 )          |
| Comprehensive Toxicity Evaluation and Toxicity Identification Used in Tannery and Textile Wastewaters .....                                                                                                 | HUANG Li, CHEN Wen-yan, WAN Yu-shan, <i>et al.</i> ( 2604 )          |
| Carbon/nitrogen Removal and Bacterial Community Structure Change in an A/O Activated Sludge System Under Different Dissolved Oxygen Conditions .....                                                        | CHEN Yan, LIU Guo-hua, FAN Qiang, <i>et al.</i> ( 2610 )             |
| ORP in the Main Anoxic Stage as the Control Parameter for Nitrogen and Phosphorus Removal in the Single Sludge System with a Continuous Flow .....                                                          | WANG Xiao-ling, SONG Tie-hong, YIN Bao-yong, <i>et al.</i> ( 2617 )  |
| Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Real Low Concentration Domestic Wastewater and Its Denitrification Performances Under the Continuous Flow .....                                                 | YAO Li, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> ( 2626 )                     |
| Heavy Metal Contamination in Farmland Soils at an E-waste Disassembling Site in Qingyuan, Guangdong, South China .....                                                                                      | ZHANG Jin-lian, DING Jiang-feng, LU Gui-ning, <i>et al.</i> ( 2633 ) |
| Residues and Spatial Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides DDTs in Soil of Linyi City, Shandong Province .....                                                                          | YU Chao, WANG Zeng-hui, WANG Hong-jin, <i>et al.</i> ( 2641 )        |
| Assessment of Soil Fluorine Pollution in Jinhua Fluorite Ore Areas .....                                                                                                                                    | YE Qun-feng, ZHOU Xiao-ling ( 2648 )                                 |
| Response of Straw and Straw Biochar Returning to Soil Carbon Budget and Its Mechanism .....                                                                                                                 | HOU Ya-hong, WANG Lei, FU Xiao-hua, <i>et al.</i> ( 2655 )           |
| Changes of Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors of Apple Orchards and Black Locusts in the Small Watershed of Loess Plateau, China .....                                                         | LI Ru-jian, WANG Rui, LI Na-na, <i>et al.</i> ( 2662 )               |
| Impacts of Land Use Changes on Soil Light Fraction and Particulate Organic Carbon and Nitrogen in Jinyun Mountain .....                                                                                     | LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju ( 2669 )                  |
| Soil Enzyme Activities and Their Relationships to Environmental Factors in a Typical Oasis in the Upper Reaches of the Tarim River .....                                                                    | ZHU Mei-ling, GONG Lu, ZHANG Long-long ( 2678 )                      |
| Effects of Different Residue Part Inputs of Corn Straws on CO <sub>2</sub> Efflux and Microbial Biomass in Clay Loam and Sandy Loam Black Soils .....                                                       | LIU Si-yi, LIANG Ai-zhen, YANG Xue-ming, <i>et al.</i> ( 2686 )      |
| Isolation, Identification of a <i>p</i> -tert-Butylcatechol-Degrading Strains and Optimization for Its Degradation by Response Surface Methodology .....                                                    | HE Qiang-li, LIU Wen-bin, YANG Hai-jun, <i>et al.</i> ( 2695 )       |
| Isolation, Identification and Characteristic Analysis of an Oil-producing <i>Chlorella</i> sp. Tolerant to High-strength Anaerobic Digestion Effluent .....                                                 | YANG Chuang, WANG Wen-guo, MA Dan-wei, <i>et al.</i> ( 2707 )        |
| Coupled Cytotoxicity of C <sub>60</sub> Nano-Crystal Particle with Cu <sup>2+</sup> to the Mouse Peritoneal Microphage RAW 264. 7 .....                                                                     | YU Ye, BIAN Wei-lin, ZHANG Hui-min, <i>et al.</i> ( 2713 )           |
| Simultaneous Analysis of 18 Glucocorticoids in Surface Water .....                                                                                                                                          | GUO Wen-jing, CHANG Hong, SUN De-zhi, <i>et al.</i> ( 2719 )         |

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主 编：欧阳自远  
副主编：赵景柱 郝吉明 田 刚  
编 委：（按姓氏笔画排序）

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

( HUANJING KEXUE )

(月刊 1976 年 8 月创刊)

2015 年 7 月 15 日 第 36 卷 第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

( Monthly Started in 1976 )

Vol. 36 No. 7 Jul. 15, 2015

|         |                                                                                                                                                                                  |                  |    |                                                                                                                                                                                                                                |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 主 管     | 中国科学院                                                                                                                                                                            | Superintended    | by | Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                                                                                    |
| 主 办     | 中国科学院生态环境研究中心                                                                                                                                                                    | Sponsored        | by | Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                                    |
| 协 办     | (以参加先后为序)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清 华 大 学 环 境 学 院                                                                                                                                     | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>School of Environment, Tsinghua University                                                                                                                 |
| 主 编     | 欧 阳 自 远                                                                                                                                                                          | Editor-in -Chief |    | OUYANG Zi-yuan                                                                                                                                                                                                                 |
| 编 辑     | 《 环 境 科 学 》 编 辑 委 员 会<br>北京市 2871 信箱(海淀区双清路<br>18 号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871 , Beijing 100085 , China<br>Tel: 010-62941102 , 010-62849343 ; Fax : 010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街 16 号<br>邮政编码:100717                                                                                                                                        | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street ,<br>Beijing 100717 , China                                                                                                                                                 |
| 印 刷 装 订 | 北京北林印刷厂                                                                                                                                                                          | Printed          | by | Beijing Bei Lin Printing House                                                                                                                                                                                                 |
| 发 行     | 科 学 出 版 社<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencecp. com                                                                                                            | Distributed      | by | Science Press<br>Tel: 010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencecp. com                                                                                                                                                    |
| 订 购 处   | 全国各地邮电局                                                                                                                                                                          | Domestic         |    | All Local Post Offices in China                                                                                                                                                                                                |
| 国外总发行   | 中国国际图书贸易总公司<br>(北京 399 信箱)                                                                                                                                                       | Foreign          |    | China International Book Trading Corporation ( Guoji Shudian ) , P. O. Box 399 , Beijing 100044 , China                                                                                                                        |

中国标准刊号: ISSN 0250-3301 国内邮发代号: 2-821  
CN 11-1895/X

国 内 定 价: 120.00 元 国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行