

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 _{2.5} 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 _{2.5} 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 _{2.5} 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 ¹³ C _{DIC} 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 ₂ 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 ₂ 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 ₆₀ 纳米晶体颗粒与 Cu ²⁺ 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)	

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^{1,2}, 晋银佳³, 王婷², 赵泉⁴, 晏友¹, 刘文^{2*}

(1. 交通运输部水运科学研究院, 北京 100088; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100871; 3. 华电电力科学研究院环保技术部, 杭州 310030; 4. 奥本大学工程学院, 美国 阿拉巴马 奥本 36849)

摘要: 以 P25 型 TiO_2 为原料, 经碱热和酸热反应合成了 TiO_2/TNTs 复合纳米材料, 该材料兼具钛酸纳米管 (TNTs) 和 TiO_2 晶相。Cd(II) 在 TiO_2/TNTs 上的吸附动力学过程很快, 30 min 即可达到吸附平衡, 此外, Langmuir 等温模型拟合所得最大吸附量达 $120.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其主要吸附机制为 Cd^{2+} 与复合材料中 TNTs 层间 Na^+/H^+ 的离子交换。 TiO_2/TNTs 对苯酚的吸附量较低 ($0.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 因此光催化反应以实现苯酚的降解是必需的。 构建的吸附-光催化系统可实现 Cd(II) 和苯酚的同步有效去除, 180 min 时二者的去除率分别可达到 99.6% 和 99.7%。 Cd(II) 的去除源于暗室下复合材料中 TNTs 相的吸附, 而苯酚的去除在于后续复合材料中 TiO_2 相的光催化。 Cd(II) 的共存可提高苯酚的光催化降解效率, 原因在于 Cd(II) 吸附进入材料层间后有助于材料光催化性能的提升。 共存 Na^+ 对 Cd(II) 和苯酚在 TiO_2/TNTs 上的同步去除影响极小; 而共存 Ca^{2+} 由于竞争吸附和促进材料团聚的原因, 会轻微抑制 Cd(II) 在 TiO_2/TNTs 上的吸附, 但对苯酚的光催化降解影响较小。 此外, TiO_2/TNTs 可有效循环利用, 经 HNO_3 解吸和 NaOH 再生后, 3 次循环后材料对 Cd(II) 和苯酚的去除率依然可达 91.7% 和 98.1%。 该研究提供了一种合成兼具吸附和光催化性能的钛系材料的方法, 对于应用纳米材料实现水体环境中重金属和有机物的同时去除具有一定的借鉴意义。

关键词: 二氧化钛; 钛酸纳米管; 吸附; 光催化; Cd(II); 苯酚

中图分类号: X131; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)07-2573-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.07.033

Simultaneous Removal of Cd(II) and Phenol by Titanium Dioxide-Titanate Nanotubes Composite Nanomaterial Synthesized Through Alkaline-Acid Hydrothermal Method

LEI Li^{1,2}, JIN Yin-jia³, WANG Ting², ZHAO Xiao⁴, YAN You¹, LIU Wen^{2*}

(1. China Waterborne Transport Research Institute, Beijing 100088, China; 2. The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Huadian Electric Power Research Institute, Hangzhou 310030, China; 4. Department of Civil Engineering, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA)

Abstract: A composite nanomaterial, TiO_2/TNTs , was synthesized by TiO_2 (P25) through alkaline and acid hydrothermal reaction, which possessed both titanate nanotubes (TNTs) and TiO_2 phase. It was found that the adsorption kinetics of Cd(II) onto TiO_2/TNTs was very quick, and the adsorption could reach the equilibrium within 30 min. In addition, the maximum adsorption capacity of Cd(II) was as large as $120.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ calculated from Langmuir isotherm model. The adsorption mechanism of Cd(II) was ion-exchange between Cd^{2+} and Na^+/H^+ located in the interlayers of TNTs. However, the adsorption capacity of phenol on TiO_2/TNTs was so small that the photocatalysis for phenol degradation was needed. In the adsorption-photocatalysis system, the removal efficiencies of Cd(II) and phenol could reach up to 99.6% and 99.7%, respectively. Especially, removal of Cd(II) was attributed to adsorption by TNTs of the composite nanomaterial, while removal of phenol was resulted from photocatalytic reaction by the TiO_2 phase. Moreover, the co-existing Cd(II) enhanced the photocatalytic degradation of phenol due to the enhancement on photocatalytic activity of TiO_2/TNTs after Cd(II) was adsorbed. Co-existing Na^+ did not show obvious effect on the co-removal of Cd(II) and phenol by TiO_2/TNTs , but adsorption of Cd(II) was inhibited in the presence of Ca^{2+} as it could compete for the adsorption sites and enhance the aggregation of the material. Furthermore, TiO_2/TNTs could be efficiently reused after desorption via HNO_3 and regeneration via NaOH, and the removal efficiencies of Cd(II) and phenol were still as high as 91.7% and 98.1% even after three cycles. This study proposed a method to synthesize a material which had both adsorptive and photocatalytic performance, and it was of great importance for application of nanomaterials in the simultaneous removal of heavy metals and organic pollutants.

收稿日期: 2014-12-16; 修订日期: 2015-01-22

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07212-008); 深圳市科技研发项目(CXY201106290063A)

作者简介: 雷立(1986~), 男, 博士, 主要研究方向为水环境模型与水环境污染修复, E-mail: leili@wti.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: liuwendee@gmail.com

Key words: titanium dioxide; titanate nanotubes; adsorption; photocatalysis; Cd(II); phenol

纳米 TiO_2 由于其独特的性质,如纳米尺度下的光电转化效应,量子尺寸效应,比表面和体积效应等,因而在环境修复领域被广泛应用^[1~3]. 尤其是其作为一种性能优异的光催化材料,可有效降解有机污染物. 近些年,以 TiO_2 为前驱体合成的钛酸纳米管(titanate nanotubes, TNTs)由于其具有很大的比表面积,极低的等电点,以及大量附着的离子交换位点,而对重金属阳离子表现出优异的吸附性能^[4~6]. Xiong 等^[5]研究表明 TNTs 对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附量分别可达 520.83 和 238.61 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Liu 等^[6]研究表明 Pb(II)、Cd(II)、Cu(II)和 Cr(III)在 TNTs 上的吸附量很高,且重金属阳离子在 TNTs 上的吸附受水体中常规无机离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的影响较小. Li 等^[7]发现 TNTs 对大原子量的重金属(如 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Eu^{3+})的吸附更具选择性.

重金属和有机物作为环境中两类最为典型的污染物,其复合污染问题长久存在且处理较难. 研究表明, TiO_2 对金属离子的吸附量远低于 TNTs^[6, 8],而 TNTs 由于光激发产生的空穴-电子对极易复合而几乎没有光催化性能^[9, 10]. 考虑到二者各自的优势,即 TNTs 对金属离子优异的吸附性能以及 TiO_2 对有机物的高效降解能力,合成 TiO_2 与 TNTs 的复合材料可有效同步去除重金属和有机物两类污染物. Cd(II)作为一种毒性极强的重金属,世界和我国的 Cd(II)污染十分严峻,严重威胁生态系统和人类健康^[11~13]. 另外,苯酚作为常用的化工原料,极易排放进入水体中,苯酚污染事件也屡见不鲜^[14, 15].

本研究应用碱热和酸热法以 P25 型纳米 TiO_2 为原料,合成了一种兼具 TNTs 和 TiO_2 相的复合纳米材料(TiO_2/TNTs),构建了吸附-光催化体系,分析了该材料对两类环境代表污染物,即重金属离子 Cd(II)和有机物苯酚的同步去除,以期对钛系材料应用于环境重金属和有机物的共修复领域提供了可参照的依据.

1 材料与方法

1.1 TiO_2/TNTs 的合成与表征

首先经碱热法由 TiO_2 和 NaOH 合成钛酸纳米管^[5, 6]. 1.2 g 的纳米 TiO_2 粉末(P25 型,约 80% 的锐钛矿和 20% 的金红石)与 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶

液混合后,磁力搅拌 24 h. 之后将混合液转入带有不锈钢外套的聚四氟乙烯反应器中,于 130℃ 下反应 72 h. 反应后的下层沉淀物经蒸馏水洗涤至流出液 pH 近中性后,置于烘箱中 80℃ 烘 4 h 至干即得 TNTs. 之后应用酸热法合成 TiO_2/TNT 复合材料,0.2 g 的 TNTs 加入 16.5 mL pH 为 2 的 HNO_3 溶液中,磁力搅拌 12 h 后将混合物转入聚四氟乙烯反应釜中,120℃ 下反应 24 h. 获得的材料经蒸馏水洗至中性后 80℃ 烘干备用.

材料的形貌由 Tecnai T20 型透射电镜(TEM, FEI, 美国)分析所得,样品经乙醇分散后于镀碳膜的铜网微栅上后,于 300 kV 高压下再进行 TEM 表征. 材料的晶型结构经 X 射线晶型衍射(XRD)分析所得,表征在 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(Rigaku, 日本)上于 100 kV 和 40 mA 下进行,以 Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)为射线源,扫描速度为 $4(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$,所得的结果应用 JADE 5 软件进行分析.

1.2 Cd(II)和苯酚在 TiO_2/TNTs 上的吸附

吸附实验均在 100 mL 的锥形瓶中进行,50 mL 污染物溶液与一定量的 TNTs 混合后,调节溶液体系 pH 为 5,将混合液置于摇床中振荡($25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$). 吸附动力学实验中,初始 Cd(II)的浓度设定为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TiO_2/TNTs 投加量为 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 初始苯酚的浓度设定为 0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TiO_2/TNTs 投加量为 1.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 整个动力学实验过程持续 4 h,隔时取样,样品经 10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后,取上清液测定其中污染物的浓度. 吸附等温线实验中,初始 Cd(II)浓度范围设定为 10 ~ 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TiO_2/TNTs 投加量为 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,经 4 h 吸附取样离心测定; 初始苯酚浓度范围设定为 0.1 ~ 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TiO_2/TNTs 投加量为 1.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,经 4 h 吸附取样离心测定.

Cd(II)的浓度经电感耦合等离子体-原子反射光谱仪(ICP-OES, Prodigy, Leeman, 美国)分析测定. 苯酚的浓度经配置 ZORBAX SB-C18 柱(150 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μm)的高效液相色谱(HP1100, Agilent, 美国)测定,柱温恒定为 30℃,流动相为体积比 50:50 的甲醇与水,流速 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,流出液在紫外检测器中于 230 nm 波长下分析.

两种污染物在 TNTs 上的吸附量由式(1)确定:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \tag{1}$$

式中, $Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 为平衡时污染物的吸附量, $V(\text{L})$ 为溶液总体积, c_0 和 $c_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 分别为初始和平衡时污染物浓度, $m(\text{g})$ 为材料的投加量.

重金属离子的去除率由式(2)确定:

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

1.3 吸附-光催化同步去除水溶液中Cd(Ⅱ)与苯酚

光催化实验在总体积为 300 mL(5 cm×5 cm×12 cm)的石英反应器中进行. 波长为 365 nm 的汞灯(150 W,北京光源研究所,中国)作为紫外照射源,催化反应中心的紫外光强为 2.5 mW·cm⁻². 紫外灯置于反应器一侧距器壁 10 cm 处,反应时反应器上方通入冷却气以维持体系温度为 25℃±2℃.

首先进行 TiO₂/TNTs 对苯酚的催化降解实验. 0.05 g 的 TiO₂/TNTs 与 100 mL 的苯酚溶液(初始浓度 5 mg·L⁻¹)混合后,调节体系 pH 为 5,混合液置于石英反应器中,暗室中磁力搅拌 4 h 以达到吸附-解吸平衡. 之后开启紫外灯,催化反应 180 min,特定时间间隔取样后,离心后测定上清液中苯酚的浓度. 建立吸附-光催化体系以研究 TiO₂/TNTs 对 Cd(Ⅱ)和苯酚的共去除,Cd(Ⅱ)与苯酚混合后置于石英反应器中,二者的初始浓度分别设定为 20 mg·L⁻¹与 5 mg·L⁻¹,TiO₂/TNTs 投加量为 0.05 g·L⁻¹,暗室反应 4 h 后开灯进行光催化实验. 同时研究相同实验条件下未投加材料紫外灯对苯酚的光降解作为对照.

1.4 共存离子对 TiO₂/TNTs 去除Cd(Ⅱ)和苯酚的影响

水体中最为常规的 Na⁺与 Ca²⁺选为代表性离

子以研究其对 TiO₂/TNTs 同步去除Cd(Ⅱ)和苯酚的影响. 在初始浓度分别为 20 mg·L⁻¹与 5 mg·L⁻¹的Cd(Ⅱ)与苯酚的混合液中,分别投加 NaCl 与 CaCl₂ 溶液,使得 Na⁺和 Ca²⁺的浓度为 1、5 和 10 mmol·L⁻¹,调节混合体系 pH 为 5. 混合体系在暗室反应 4 h 后开灯光催化,180 min 光催化反应后取样离心测定上清液中Cd(Ⅱ)与苯酚的浓度.

1.5 TiO₂/TNTs 的再生与循环利用

在材料对 Cd(Ⅱ)和苯酚的共去除实验后,对 TiO₂/TNTs 进行再生以研究其循环利用效果. 具体而言,吸附-光催化实验后,将 TiO₂/TNTs 用 0.22 μm 的滤膜进行抽滤截留,自然风干后,将材料浸入 0.2 mol·L⁻¹的 HNO₃ 溶液中磁力搅拌 3 h 实现对 Cd(Ⅱ)的解吸,抽滤风干后再浸入 0.2 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液中再生. 以 1.3 节所述的实验步骤,研究再生后的材料对Cd(Ⅱ)和苯酚的共去除效果,整个循环持续 3 次.

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/TNTs 的性质

原材料 TiO₂(P25)与合成的 TiO₂/TNTs 形貌如图 1 所示. 从中可见,前驱体 P25 型 TiO₂为一类直径为 20~30 nm 球状或不规则四边形状纳米颗粒. 碱热反应后,合成的 TNTs 呈现出与原 TiO₂ 完全不同的形貌特征,为一类中空、两端开口的多壁纳米管,且管径均一. 酸热反应后,合成的 TiO₂/TNTs 复合材料主要呈短管状,管径约为 10 nm,表明酸热过程会致使钛酸纳米管部分断裂,重新向 TiO₂ 形态转化,从而形成 TiO₂ 与 TNTs 的复合材料.

TiO₂,TNTs 与 TiO₂/TNTs 的晶型组成如图 2 所示. 从中可见,P25 型 TiO₂ 皆锐钛矿(2θ 为 26°、

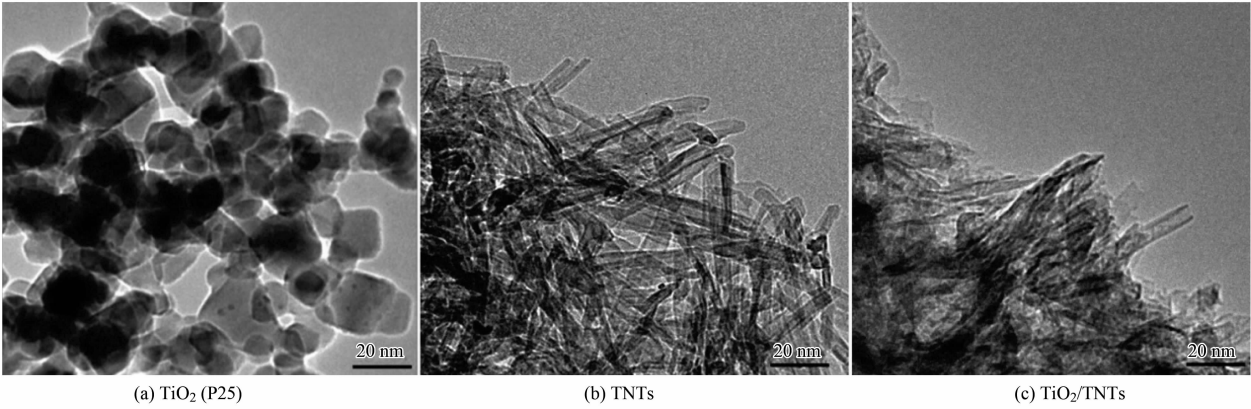


图1 TiO₂、TNTs 和 TiO₂/TNTs 的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of TiO₂, TNTs and TiO₂/TNTs

38°、48°、54°、56°和68°)和金红石(2 θ 为28°、37°、39°、42°、57°和63°)的衍射峰^[16-18]. 碱热合成 TNTs 后,所有锐钛矿和金红石峰都不复存在,取而代之的是钛酸钠($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, x 为0~0.75,取决于剩余 Na 的含量)的晶格衍射. 其中 T100(2 θ 约为10°)代表 TNTs 的层间结构,峰高明显,表明合成的 TNTs 为层状单斜钛酸盐,其基本组成结构为三联的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体, H^+ 和 Na^+ 填充于层间,是金属阳离子吸附的主要位点^[7]. 酸热反应之后,材料中重新出现锐钛矿和金红石峰,但 TNTs 的层间峰(T100)依然保留,表明仅有部分钛酸盐重新向 TiO_2 相转化,由此得到了 TiO_2/TNTs 复合材料,这与图1中材料的形貌特征吻合.

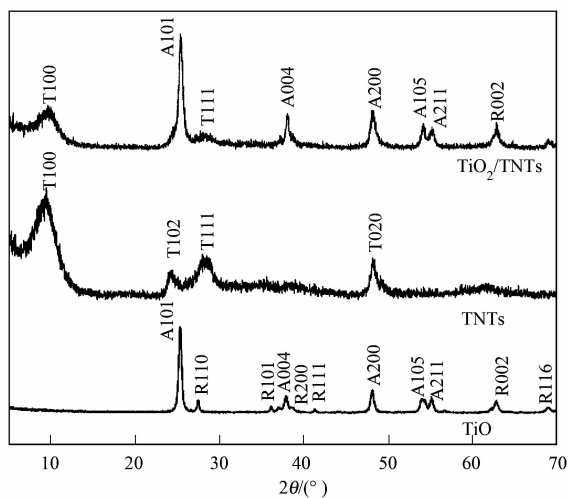


图2 TiO_2 、TNTs 和 TiO_2/TNTs 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 , TNTs and TiO_2/TNTs

2.2 $\text{Cd}(\text{II})$ 和苯酚在 TiO_2/TNTs 上的吸附动力学和等温线

$\text{Cd}(\text{II})$ 和苯酚在 TiO_2/TNTs 上的吸附动力学如图3所示. 从中可见, TiO_2/TNTs 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 表现出优异的吸附性能. $\text{Cd}(\text{II})$ 初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率可达99.6%; $\text{Cd}(\text{II})$ 初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量可达 $122.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 且材料对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附动力学过程很快,30 min即可达到吸附平衡. 但 TiO_2/TNTs 对苯酚的吸附能力较弱,当苯酚初始浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量也仅为 $0.33\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 另外, TiO_2/TNTs 对苯酚的吸附动力学过程也较慢,2 h才可达吸附平衡. TiO_2/TNTs 对于 $\text{Cd}(\text{II})$ 和苯酚的吸附性能的不同是由两种污染物在水溶液中的形态及材料的吸附位点所决定的,二者的吸附机制将在后续章节中详细论述.

以准一级和准二级反应动力学模型分析吸附动

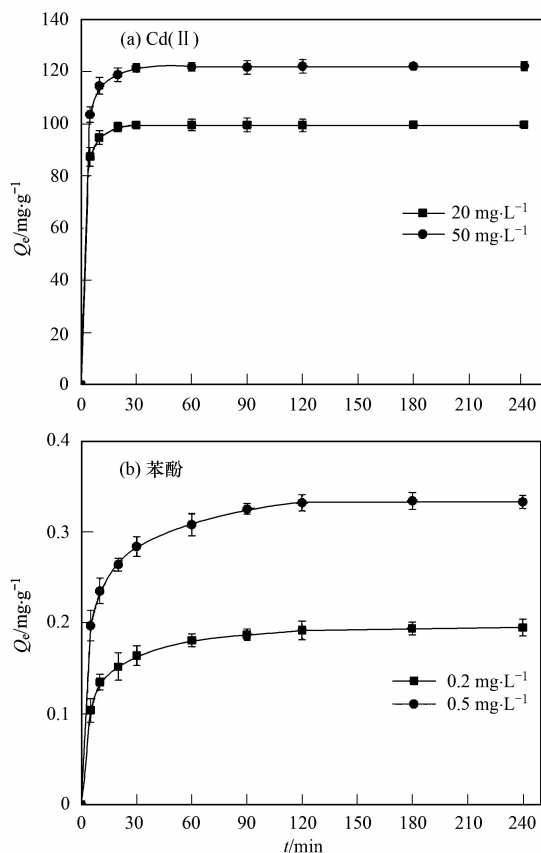


图3 $\text{Cd}(\text{II})$ 和苯酚在 TiO_2/TNTs 上的吸附动力学

Fig. 3 Adsorption kinetics of $\text{Cd}(\text{II})$ and phenol on TiO_2/TNTs

力学结果,表达式分别如下^[19, 20].

准一级动力学模型:

$$Q_t = Q_e - Q_e \exp(-k_1 t) \quad (3)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中, Q_t 和 $Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 分别为时间 $t(\text{min})$ 和平衡时污染物的吸附量, $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$ 分别为准一级和准二级动力学模型常数.

拟合所得的两种污染物在 TNTs 上吸附的动力学参数如表1所示. 结果所示 $\text{Cd}(\text{II})$ 和苯酚在 TiO_2/TNTs 上的吸附都满足准二级动力学模型($R^2 > 0.999$),且拟合得到的平衡吸附量与实验所得的吸附量近似相等. 由此表明 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子及苯酚分子与 TiO_2/TNTs 相互之间的化学作用过程是吸附的限速步骤,表现为溶液中的 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子或苯酚分子首先向材料表面的迁移,继而与表面的一 $\text{ONa}/\text{—OH}$ 官能团发生作用^[20]. 对于 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附来说,实验条件下($\text{pH } 5$), $\text{Cd}(\text{II})$ 呈二价的阳

离子形态,其吸附机制为 Cd^{2+} 与材料中 TNTs 层间 Na^+/H^+ 的离子交换作用^[18, 21],反应过程为:

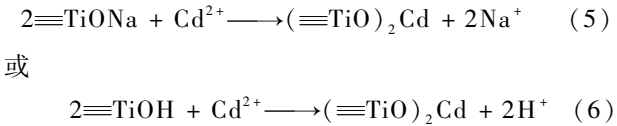


表 1 Cd(Ⅱ)和苯酚在 TiO₂/TNTs 上的吸附动力学模型拟合参数

Table 1 Kinetic model fitting parameters for adsorption of Cd(Ⅱ) and phenol on TiO₂/TNTs

动力学模型	模型参数	Cd(Ⅱ)初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		苯酚初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
		20	50	0.2	0.5
准一级动力学	k_1/min^{-1}	0.010	0.077	0.062	0.084
	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	7.02	10.42	0.09	0.19
	R^2	0.567 6	0.702 2	0.958 9	0.963 7
准二级动力学	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.034	0.018	0.114	0.742
	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	99.70	121.95	0.20	0.34
	R^2	1.000 0	1.000 0	0.999 6	0.999 5

引入经典的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型对等温吸附实验结果进行拟合. Langmuir 模型假设吸附位点在吸附剂表面均匀分布且吸附为单层吸附,相邻位点上的吸附质分子不存在相互作用^[22]. 模型表示为:

$$Q_e = \frac{Q_{\max}bc_e}{1 + bc_e} \quad (8)$$

式中, $Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 为平衡时吸附量, $c_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为金属离子平衡浓度, $Q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 为理论最大吸附量, $b(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ 是与吸附位点结合能相关的 Langmuir 常数.

Freundlich 等温线模型是用来描述吸附质在吸附剂表面发生不均一吸附的经验公式^[23],表示为:

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (9)$$

式中, $K_F[\text{mg}\cdot\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg})^{1/n}]$ 为与吸附量有关的 Freundlich 常数, n 为与吸附剂强度相关的异质性因子.

拟合结果及各模型参数见表 2. Cd(Ⅱ)和苯酚在 TiO₂/TNTs 上的吸附都更符合 Langmuir 模型($R^2 > 0.99$),表明两种物质在材料上的吸附更倾向于形成单离子/分子层^[22]. TiO₂/TNTs 对 Cd(Ⅱ)和苯酚的最大吸附容量分别为 $120.34\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $0.36\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这与之前的动力学结果一致. 由于 TiO₂/TNTs 对苯酚的吸附量极小,因此若想实现其对 Cd(Ⅱ)和苯酚的同时去除,光催化反应是必须的.

2.3 TiO₂/TNTs 吸附-光催化对Cd(Ⅱ)和苯酚的共去除

无 Cd(Ⅱ)下苯酚的光催化降解、及 Cd(Ⅱ)与苯酚在吸附-光催化系统的共去除如图 4 所示. 应

至于苯酚的吸附,其在 pH 为 5 时呈分子形态($\text{p}K_a = 9.89$),因此其吸附机制为苯酚分子与 TNTs 和 TiO₂ 表面钛羟基的络合作用,反应过程如下:

$$\equiv\text{TiOH} + \text{HO-Phenol} \longrightarrow \equiv\text{TiO-Phenol} + \text{H}_2\text{O} \quad (7)$$

表 2 Cd(Ⅱ)和苯酚在 TiO₂/TNTs 上的吸附等温线模型拟合参数

Table 2 Isotherm model fitting parameters for adsorption of Cd(Ⅱ) and phenol on TiO₂/TNTs

等温线模型	模型参数	污染物	
		Cd(Ⅱ)	苯酚
Langmuir 模型	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	120.34	0.36
	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	69.25	118.17
	R^2	0.995 7	0.992 2
Freundlich 模型	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg})^{1/n}$	92.70	0.43
	n	11.56	4.94
	R^2	0.783 3	0.797 3

用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型简化的零级和一级反应对苯酚的光催化降解动力学过程进行描述,分别为^[24, 25]:

$$c_0 - c_t = k_0 t \quad (10)$$

$$\ln(c_0/c_t) = k_1 t \quad (11)$$

式中, $k_0[\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}]$ 和 $k_1(\text{min}^{-1})$ 分别为零级和一级光催化反应速率常数.

不同条件下苯酚光催化降解的动力学模型拟合结果见表 3,苯酚的光解、在有无 Cd(Ⅱ)存在下的降解动力学均较符合一级反应动力学($R^2 > 0.99$). 由图 4 和表 3 可知,无材料下紫外光对苯酚的光解作用较弱(去除率 $< 5\%$; $k_1 = 0.000\ 2\text{ min}^{-1}$). 当加入 TiO₂/TNTs 后,苯酚迅速被材料光催化降解,180 min 时去除率可达 98.9%. 先前研究表明,TNTs 本身不具有光催化效果,由于其在光激发下产生的空穴和电子极易发生复合^[9, 10]. 而 TiO₂ 是一种性能优异的光催化剂,在光辐射下,激发产生光生电子与空穴,产生的空穴容易被 H₂O 分子和 OH⁻ 捕获而为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧负离子($\cdot\text{O}_2^-$)、过氧化氢

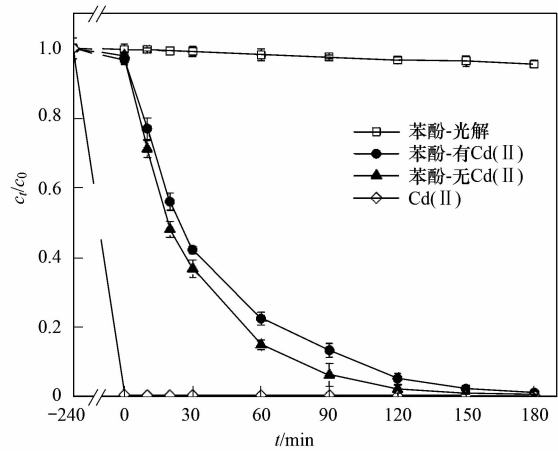


图4 吸附-光催化体系中 TiO₂/TNTs 对Cd(Ⅱ) 和苯酚的同步去除

Fig. 4 Simultaneous removal of Cd(Ⅱ) and phenol by TiO₂/TNTs in the adsorption-photocatalysis system

(H₂O₂)等活性氧化基团,进而氧化降解水体中的苯酚^[26]. 值得注意的是,当Cd(Ⅱ)共存于溶液中时,苯酚的降解速率有所提高, k_1 值从无Cd(Ⅱ)时的 0.0245 min^{-1} 增加到有Cd(Ⅱ)时的 0.0319 min^{-1} ,表明Cd(Ⅱ)共存于溶液中时会提高TiO₂/TNTs的光催化性能,这得益于Cd(Ⅱ)被吸附进入TiO₂/TNTs的层间,而起到金属掺杂改性的效果. 先前研究表明,金属离子(尤其是过渡金属)的掺杂会提升TNTs和TiO₂的光催化性能,原因是掺杂的金属离子在光激发下,会产生一个新的施主能级,以协助原材料进行电子传递,进而有效抑制空穴-电子对的复合和缩短材料的间接带隙,由此提升光催化性能^[9, 27, 28]. 另外,共存的Cd(Ⅱ)在暗室吸附过程中,其去除率可达99.5%,在整个光催化过程中,都未检测到Cd(Ⅱ). 由此可知,构建的吸附-光催化系统可有效实现Cd(Ⅱ)和苯酚的同步去除,Cd(Ⅱ)

的去除得益于TiO₂/TNTs中TNTs优异的吸附性能,而苯酚的去除源于TiO₂/TNTs中TiO₂优异的光催化性能. 因此,复合材料中两相各起作用,使得该材料兼具吸附和光催化性能.

表3 不同反应条件下苯酚的降解动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters for phenol degradation kinetic models in various reaction conditions				
降解动力学模型	参数	光解	无Cd(Ⅱ)	有Cd(Ⅱ)
零级动力学模型	$k_0/\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$	0.001 2	0.034 5	0.036 4
	R^2	0.986 2	0.536 5	0.320 8
一级动力学模型	k_1/min^{-1}	0.000 2	0.024 5	0.031 9
	R^2	0.986 5	0.996 5	0.997 6

2.4 共存离子对 TiO₂/TNTs 去除 Cd(Ⅱ) 和苯酚的影响

Na⁺和Ca²⁺存在下,吸附-光催化体系中Cd(Ⅱ)和苯酚的去除率如图5所示. 共存Na⁺对吸附-光催化体系中Cd(Ⅱ)和苯酚的去除影响不大,即使是在高离子强度下($10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}^+$),Cd(Ⅱ)和苯酚的去除率依然可以达到99.1%与99.0%. 共存Ca²⁺会轻微抑制Cd(Ⅱ)在TNTs上的吸附,当Ca²⁺浓度上升至 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Cd(Ⅱ)的去除率从99.6%降至95.1%. 这是由于Ca²⁺会与目标Cd(Ⅱ)在TNTs上产生竞争吸附;同时,由于二价钙离子较强的双电层压缩作用,致使材料团聚而不利于吸附^[6]. 但总体来说,Ca²⁺对吸附的抑制作用较弱. 另外,Ca²⁺对苯酚光催化降解的抑制作用较弱,在 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,苯酚的去除率依然高达97.2%.

2.5 材料的再生与循环利用

经HNO₃解吸和NaOH再生后,3个循环中TiO₂/TNTs对Cd(Ⅱ)和苯酚的去除率见表4. 可知经过解吸再生后,材料依然可以保持较好的吸附和

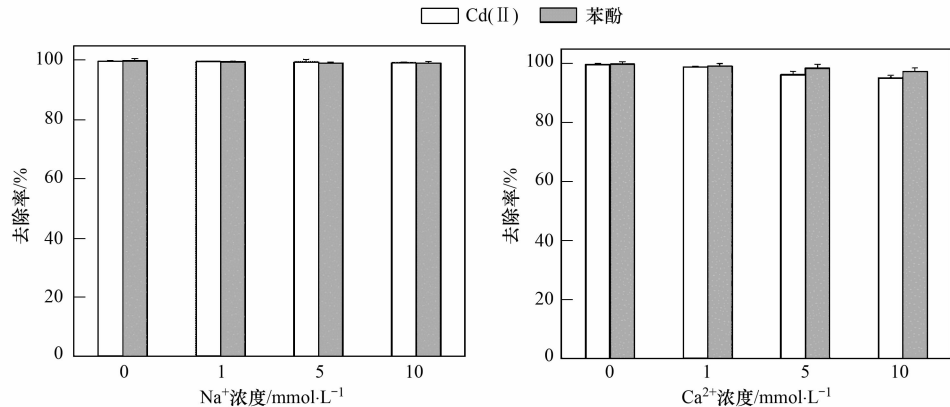


图5 共存Na⁺和Ca²⁺对TiO₂/TNTs同步去除Cd(Ⅱ)和苯酚的影响

Fig. 5 Effect of co-existing Na⁺ and Ca²⁺ on simultaneous removal of Cd(Ⅱ) and phenol by TiO₂/TNTs

光催化性能,3 次循环后,Cd(Ⅱ)和苯酚的去除率依然分别可达 91.7% 和 98.1%。HNO₃ 解吸过程中,TNTs 吸附的 Cd(Ⅱ) 会被高浓度 H⁺ 所置换,同时强酸性条件会致使钛酸盐相向 TiO₂ 相转化和管壁断裂^[29]。解吸后,由于 Na⁺ 位点的缺失,解吸后的材料吸附性能较弱,但经碱再生后的材料,由于吸附位点(—ONa)的恢复,因而对 Cd(Ⅱ) 表现出良好的性能^[29]。而苯酚的降解主要是由于复合材料中 TiO₂ 的作用,整个解吸再生过程中,TiO₂ 基本不发生改变,因而材料对苯酚的去除效率变化不大。TiO₂/TNTs 良好的循环再利用性能对于材料的实用性、环境友好性和使用成本削减来说是极其重要的。此外,复合材料具有形貌和性质均一性,兼具光催化和吸附性能,加之 TNTs 管型的保持使其在使用后易于与水分离,因而该材料在环境中有广泛的应用前景。

表 4 再生 TiO₂/TNTs 对 Cd(Ⅱ) 和苯酚的去除率

Table 4 Removal efficiencies of Cd(Ⅱ) and phenol by regenerated TiO₂/TNTs

循环次数	去除率/%	
	Cd(Ⅱ)	苯酚
0	99.6	99.7
1	97.3	99.2
2	95.1	98.6
3	91.7	98.1

3 结论

(1)经碱热和酸热法以 P25 型 TiO₂ 为原料合成的 TiO₂/TNTs,兼具 TNTs 和 TiO₂ 晶相,这对于其吸附和光催化能力的发挥是至关重要的。碱热过程中 TiO₂ 完全转化为 TNTs,而酸热过程中部分钛酸盐转化为 TiO₂ 相并附着于 TNTs 上。

(2)TiO₂/TNTs 对 Cd(Ⅱ) 表现出优异的吸附性能,Langmuir 计算所得的最大吸附量可达 120.34 mg·g⁻¹,且吸附动力学过程很快,30 min 即可达到吸附平衡。TiO₂/TNTs 对苯酚的吸附量较低(0.36 mg·g⁻¹),因此光催化反应以实现苯酚的降解是必需的,而复合材料中的 TiO₂ 相是其能有效发挥光催化作用的保障。

(3)构建的吸附-光催化系统可实现 Cd(Ⅱ) 和苯酚的同步有效去除,180 min 时二者的去除率分别为 99.6% 和 99.7%。Cd(Ⅱ) 的去除源于暗室下 TiO₂/TNTs 中 TNTs 相的吸附,而苯酚的去除在于后续 TiO₂ 相的光催化反应。较无 Cd(Ⅱ) 存在下,Cd(Ⅱ) 共存时苯酚的去除效率有所提高,原因是

Cd(Ⅱ) 吸附进入材料层间后会提高材料的光催化性能。

(4)共存 Na⁺ 对 Cd(Ⅱ) 和苯酚在 TiO₂/TNTs 上的同步去除影响很小。而共存 Ca²⁺ 由于竞争吸附和促进材料团聚的原因,会轻微抑制 Cd(Ⅱ) 在 TiO₂/TNTs 上的吸附,但对苯酚的光催化降解影响较小。

(5)经 HNO₃ 解吸和 NaOH 再生后,TiO₂/TNTs 可有效利用。3 次循环后,材料对 Cd(Ⅱ) 和苯酚的去除率依然可达 91.7% 和 98.1%。

参考文献：

[1] 黄涛,张国亮,张辉,等. 高性能纳米二氧化钛制备技术研究进展[J]. 化工进展, 2010, **29**(3): 498-504.

[2] 窦瑶,尹国强. 纳米二氧化钛的应用研究进展[J]. 广州化工, 2011, **39**(14): 4-6.

[3] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. Chemical Reviews, 2007, **107**(7): 2891-2959.

[4] Ou H H, Lo S L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application[J]. Separation and Purification Technology, 2007, **58**(1): 179-191.

[5] Xiong L, Chen C, Chen Q, *et al.* Adsorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **189**(3): 741-748.

[6] Liu W, Wang T, Borthwick A G L, *et al.* Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions[J]. Science of the Total Environment, 2013, **456-457**: 171-180.

[7] Li N, Zhang L D, Chen Y Z, *et al.* Highly efficient, irreversible and selective ion exchange property of layered titanate nanostructures[J]. Advanced Functional Materials, 2012, **22**(4): 835-841.

[8] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2006, **18**(21): 2807-2824.

[9] Liu W, Ni J R, Yin X C. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(Ⅲ) with TiO₂ and titanate nanotubes [J]. Water Research, 2014, **53**: 12-25.

[10] Kim S, Kim M, Hwang S H, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity of titania-titanate nanotubes by surface modification[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, **123-124**: 391-397.

[11] Satarug S, Baker J R, Urbenjapol S, *et al.* A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population [J]. Toxicology Letters, 2003, **137**(1-2): 65-83.

[12] Shi J C, Yu X L, Zhang M K, *et al.* Potential risks of copper,

zinc, and cadmium pollution due to pig manure application in a soil-rice system under intensive farming: a case study of Nanhu, China[J]. Journal of Environmental Quality, 2011, **40**(6): 1695-1704.

[13] 袁学军. 大地之殇: “镉米”再敲污染警钟[J]. 生态经济, 2013, **9**: 14-17.

[14] Qixing Z. Combined chromium and phenol pollution in a marine prawn fishery[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1999, **62**(4): 476-482.

[15] 王玥. 突发水源苯酚污染给水应急处理技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

[16] Sun X M, Li Y D. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes [J]. Chemistry-A European Journal, 2003, **9**(10): 2229-2238.

[17] Chen Q, Zhou W, Du G H, *et al.* Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment[J]. Advanced Materials, 2002, **14**(17): 1208-1211.

[18] 韩云飞, 刘文, 王婷, 等. Cd(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cu(Ⅱ) 和 Cr(Ⅲ) 在钛酸纳米管上的吸附行为[J]. 环境化学, 2013, **32**(11): 2007-2015.

[19] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. Chemical Engineering Journal, 1998, **70**(2): 115-124.

[20] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.

[21] Liu W, Sun W, Han Y, *et al.* Adsorption of Cu (Ⅱ) and Cd (Ⅱ) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations; Role of sodium content [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, **452**: 138-147.

[22] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of the American Chemical society, 1918, **40**(9): 1361-1403.

[23] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen[J]. Zeitschrift für Physikalische, 1906, **57**: 385-470.

[24] Satterfield C N. Mass transfer in heterogeneous catalysis[M]. RE Krieger Publishing Company, 1981.

[25] Rizzo L, Meric S, Kassinos D, *et al.* Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis; UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays [J]. Water Research, 2009, **43**(4): 979-988.

[26] 孙德智, 于秀娟, 冯玉杰. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[27] Xiao M W, Wang L S, Wu Y D, *et al.* Preparation and characterization of CdS nanoparticles decorated into titanate nanotubes and their photocatalytic properties [J]. Nanotechnology, 2008, **19**(1): 015706.

[28] Yu J G, Xiang Q J, Zhou M H. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **90**(3-4): 595-602.

[29] Wang T, Liu W, Xu N, *et al.* Adsorption and desorption of Cd (Ⅱ) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **250-251**: 379-386.

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 _{2.5} 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 _{2.5} 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 _{2.5} 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 Abuduwalili, JIANG Feng-qing (2422)
Influencing Factors for Hydrochemistry and δ ¹³ C _{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 ₂ 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 17β-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 ₂ 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> - <i>tert</i> -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 ₆₀ Nano-Crystal Particle with Cu ²⁺ 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) 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection 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 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871 , Beijing 100085 , China Tel: 010-62941102 , 010-62849343 ; Fax : 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , 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 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 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 (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