

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO ₂ 的来源	刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)
广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映	廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)
北京雾霾天气期间气溶胶光学特性	于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)
白马泉风景区夏季大气 PM _{2.5} 中二次有机物的初步研究	代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)
机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性	乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)
法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究	王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)
胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨	薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)
基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价	郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)
流域水质时空分布特征及其影响因素初析	黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)
潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究	崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)
春季盘溪水质日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)
西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究	肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)
三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价	郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)
淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究	徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)
三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验	王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)
沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征	李振伟, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)
合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性	李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)
鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析	张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)
三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价	敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)
黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价	刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)
竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算	姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)
雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析	赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)
中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究	潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)
三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征	邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)
海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究	田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)
新生态铁的混凝作用探索	杨雪, 张景成, 关小红 (1221)
饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究	岳婵媛, 缪恒峰, 任洪艳, 阮文权 (1227)
核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究	王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)
络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究	秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯玺 (1241)
赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物	张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)
掺氮 Ta ₂ O ₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究	赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)
O ₃ /H ₂ O ₂ 降解水中扑灭通效能研究	李绍峰, 孙楚 (1260)
Pr-N 共掺杂 TiO ₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学	沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)
铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究	张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)
聚合铝铁对 A ² /O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响	温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)
温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响	张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)
温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响	李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)
好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究	王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)
除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析	李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)
利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌	王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)
紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究	于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)
1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究	陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)
氨氮对稀有鮟鮓胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究	王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)
多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响	孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)
生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响	王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)
水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C连续标记法	聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)
油田污染土壤残油组成与特征参数分析	王坚, 张旭, 李广贺 (1352)
挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究	孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)
田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究	黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)
中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响	马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)
基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究	袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)
填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式	兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)
生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化	方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)
岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析	杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)
《环境科学》征订启事 (1062) 《环境科学》征稿简则 (1107) 信息 (1135, 1215, 1396)	

掺氮 Ta₂O₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究

赵璐^{1,2}, 邓一荣^{1,3}, 杜瑛珣^{1,4*}, 傅翔¹

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 桂林矿产地质研究院, 桂林 541004; 4. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098)

摘要: 通过制备具有强可见光吸收和活性的半导体掺氮 Ta₂O₅, 利用其可见光 Fe³⁺ 还原活性, 实现了可见光-类 Fenton 体系有效地降解阿特拉津. 结果表明, 氨气流量 0.3 L·min⁻¹、700℃ 氮化时间 6 h 制备出的掺氮 Ta₂O₅ 在可见光下还原 Fe³⁺ 的能力最佳; 阿特拉津降解效果与各种操作条件——光强、催化剂投加量、Fe³⁺、H₂O₂、阿特拉津初始浓度及 pH 值有关, 并通过 H₂O₂ 的分解揭示影响的原因. 在 pH 为 2.6、[atrazine]₀ = 18 mg·L⁻¹、[H₂O₂]₀ = 2.5 mmol·L⁻¹、[Fe³⁺]₀ = 0.5 mmol·L⁻¹、掺氮 Ta₂O₅ 投加量为 0.6 g·L⁻¹、500 W 氙灯照射下, 反应 60 min 时, 阿特拉津的降解率为 97%. 该研究为可见光-类 Fenton 体系降解有机污染物的实际应用提供了基础数据和理论指导.

关键词: 可见光; 类 Fenton; 掺氮 Ta₂O₅; Fe³⁺ 还原; 阿特拉津

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1252-08

Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta₂O₅

ZHAO Lu^{1,2}, DENG Yi-rong^{1,3}, DU Ying-xun^{1,4}, FU Xiang¹

(1. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin 541004, China; 4. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: In this study, N-doped Ta₂O₅ samples which have strong absorption in visible domain, were prepared by the nitridation of Ta₂O₅ under NH₃ flow and then added into photo-Fenton-like system to enhance Fe³⁺ reduction and atrazine degradation under visible light irradiation. The sample prepared at 700℃ under a NH₃ flow rate of 0.3 L·min⁻¹ for 6 h showed the highest level of photocatalytic activity for Fe³⁺ reduction. The influence of various operational parameters such as the light intensity, input of N-doped Ta₂O₅, pH and initial concentrations of Fe³⁺, H₂O₂ and atrazine were investigated. And the changes of H₂O₂ during the degradation were measured to explain the effect of the operational parameters. The degradation ratio of atrazine reached 97% after 60 min irradiation by 500 W Xe lamp under the conditions of pH = 2.6, [atrazine]₀ = 18 mg·L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 2.5 mmol·L⁻¹, [Fe³⁺]₀ = 0.5 mmol·L⁻¹ and the input of N-doped Ta₂O₅ = 0.6 g·L⁻¹.

Key words: visible light; Fenton-like system; N-doped Ta₂O₅; Fe³⁺ reduction; atrazine

近年来, UV/类 Fenton (通常将 Fe³⁺ 和 H₂O₂ 的反应称为类 Fenton 反应) 法作为一种简单高级氧化技术已被用于难降解有机污染物如氯酚、阿特拉津等废水的处理^[1~5]. 一般认为, UV/类 Fenton 体系降解污染物的机制与 Fenton 体系的降解机制相似^[6], 都基于 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 发生 Fenton 反应[式(1)]产生具有无选择性的羟基自由基(·OH), 使污染物得到快速降解. 在 UV/类 Fenton 体系中, Fe²⁺ 主要是通过式(2)产生的. 在紫外光照射下, Fe(Ⅲ)的水合物 Fe(OH)₂²⁺ 能吸收波长 < 360 nm 的紫外光, 产生 Fe(Ⅱ)^[7]. 在 UV/类 Fenton 体系中, Fe(Ⅲ)的持续还原是反应的关键. 虽然在紫外光作

用下, Fe(Ⅲ)能持续被还原为 Fe(Ⅱ), 但紫外光只占太阳能光谱的 3% ~ 5%, 占 45% 的可见光却无法利用, 如何实现可见光-类 Fenton 体系快速降解污染物是该体系实际应用的瓶颈^[8,9].

在对太阳光的利用中, 利用半导体为催化剂

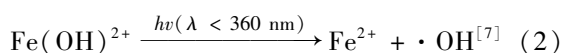
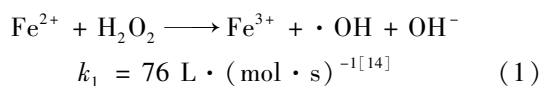
收稿日期: 2011-05-19; 修订日期: 2011-08-29

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(20906098); 江苏省自然科学基金项目(BK2010602); 中国科学院创新工程科研项目(NIGLAS2010QD03); 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室开放研究基金项目(2009490811)

作者简介: 赵璐(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生态环境工程、水处理高级氧化技术, E-mail: zhaolu0503@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: yxdu@niglas.ac.cn

的光催化技术在太阳能产氢、污染物降解等方面受到了广泛的关注^[10,11]. 文献[12,13]表明,通过气固相氮化法制备的钽氮氧化物或氮化物具有可见光响应能力,成为目前的研究热点. Wang 等^[9]在 Fenton 体系中加入氮化钽(Ta₃N₅)后,实现了可见光-Fenton 体系对二甲基苯胺、二氯酚的降解. 然而,该体系的研究还处于刚起步阶段,相关的文献报道很少. 目前,不同条件下制备的掺氮Ta₂O₅在Fe³⁺还原方面的光催化活性鲜见报道. 本研究分析了不同条件制备得到的掺氮Ta₂O₅在可见光下还原Fe³⁺的能力,并探讨了其诱发的可见光-类 Fenton 体系降解模拟阿特拉津废水的各影响因素,以期对可见光-类 Fenton 体系有机污染物降解的实际应用提供指导.



1 材料与方法

1.1 实验试剂

五氧化二钽(Ta₂O₅, 纯度 > 99.99%, 分析纯); 高压液氨(NH₃, 分析纯); 高压液氮(N₂, 分析纯); 阿特拉津(C₁₈H₁₄ClN₅, 分析纯); 硫酸铁(Fe₂(SO₄)₃, 分析纯); 过氧化氢(H₂O₂, 分析纯), 有效浓度 30%; 实验均采用二次水或蒸馏水.

1.2 掺氮 Ta₂O₅ 的制备和表征

采用高温气固相氮化反应制备掺氮 Ta₂O₅^[15]. 先向装有Ta₂O₅粉末的立式石英反应管中通入 N₂ 30 min, 再通入 NH₃ (流量: 0.1 ~ 0.5 L·min⁻¹), 同时将反应管放入高温 (600 ~ 800℃) 反应炉中, 反应时间为 2 ~ 6 h. 反应后, 样品在 N₂ 保护下冷却至室温. 在紫外光谱仪(岛津 UV-2401)上测其紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS).

1.3 掺氮Ta₂O₅诱发的可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津

降解反应在室温条件下的多试管搅拌型光反应仪(南京胥江)中进行, 如图 1. 激发光源采用可调型氙灯, 并配有可见光滤光片. 反应前先将人工配制的 50 mL 一定浓度的模拟阿特拉津废水倒入反应器中, 用 1:4 硫酸或 10% NaOH 调节 pH 后, 加入 Fe³⁺ 储备液, 在暗处充分搅拌 30 min, 使催化剂达到吸附平衡后, 打开氙灯光源(未经特殊说明, 本实验均采用可见光滤光片滤去紫外光), 同时加入一定量的

H₂O₂, 以此作为反应起点. 在不同反应时间取样, 水样经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进行阿特拉津、Fe²⁺ 和 H₂O₂ 浓度分析. 在用于测定阿特拉津的样品中加入 1 mol·L⁻¹ 的叔丁醇以终止反应; Fe²⁺ 和 H₂O₂ 测定分析在取样后 1 min 内进行.

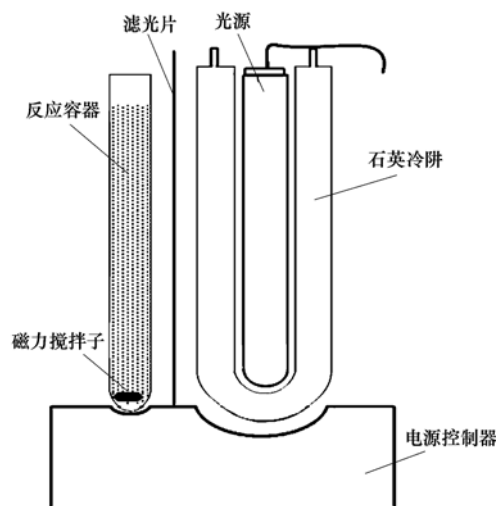


图1 阿特拉津降解反应示意

Fig. 1 Schematic of degradation of atrazine

1.4 分析方法

H₂O₂ 浓度分析采用草酸钛钾法^[16]; Fe²⁺ 分析采用邻菲罗林分光光度法^[17, 18]; pH 采用 pH-25 型 pH 计(上海雷磁)测定.

阿特拉津采用 HPLC 测定, 为 Agilent 1120 高效液相色谱系统, 紫外检测器. 操作条件: 色谱柱为 C18 反相色谱柱, 4.6 mm × 250 mm; 柱温: 40℃; 检测波长: 235 nm; 流动相 V(甲醇): V(水) = 70: 30; 流速: 1 mL·min⁻¹; 进样体积为 20 μL.

2 结果与讨论

2.1 制备条件对掺氮Ta₂O₅在可见光下还原 Fe³⁺ 活性的影响

对不同条件下制备的掺氮Ta₂O₅样品在可见光照射下还原 Fe³⁺ 的能力进行考察. 表 1 为加入不同催化剂的 Fe³⁺ 溶液(初始浓度为 0.5 mmol·L⁻¹), 经 500 W 氙灯(滤去紫外光)照射 3 h 后, 溶液中 Fe²⁺ 的浓度及 Fe³⁺ 还原率.

由表 1 可见, 在氮化温度为 700℃、氮气流量为 0.3 L·min⁻¹、氮化 6 h 制备出的样品(样品 7)在可见光下还原 Fe³⁺ 能力最强, 将近 7.15% 的 Fe³⁺ 被还原. 图 2 为样品 7 和 Ta₂O₅ 的紫外-可见漫反射吸收光谱图, 与 Ta₂O₅ 相比, 样品 7 在 400 ~ 800 nm 处有

显著的红移和吸收, Ta_2O_5 和样品 7 的吸收边缘分别为 330 nm 和 620 nm. 根据能带理论, 半导体吸收的光波长 (λ_g) 与其能隙 (E_g) 具有下式关系 [式 (3)]^[19]:

$$\lambda_g(\text{nm}) = 1240/E_g \quad (3)$$

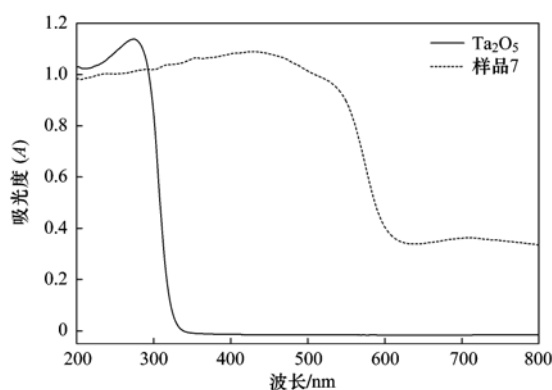
经计算 Ta_2O_5 的能隙约为 3.7 eV, 掺氮 Ta_2O_5 的能隙约为 2.2 eV. 以上数据表明, 样品 7 对可见光有很好的吸收, 且具有较好的光还原 Fe^{3+} 的能力. 接下来笔者将样品 7 引入可见光-类 Fenton 体系中, 较为详细地对掺氮 Ta_2O_5 诱发的可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津进行了研究.

表 1 不同制备条件下得到掺氮 Ta_2O_5 对 Fe^{3+} 的还原情况¹⁾

Table 1 Reduction of Fe^{3+} over N-doped Ta_2O_5 prepared at different conditions

编号	制备条件	$c(\text{Fe}^{2+})$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Fe^{3+} 还原率 /%
1	600℃, 0.1 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 h	0.13	0.45
2	600℃, 0.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 h	0.32	1.12
3	600℃, 0.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 h	0.53	1.90
4	700℃, 0.1 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 h	1.49	5.31
5	700℃, 0.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 2 h	0.46	1.51
6	700℃, 0.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 4 h	1.74	6.19
7	700℃, 0.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 h	2.00	7.15
8	800℃, 0.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 2 h	1.59	5.65
9	800℃, 0.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 h	1.17	4.17
10	800℃, 0.1 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 h	1.32	4.70
11	800℃, 0.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 h	0.70	2.50
12	Ta_2O_5 (空白对照)	0.01	0.00

1) 500 W 氙灯照射 3 h, Fe^{3+} 溶液初始浓度为 0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$



样品 7 制备条件为氮化温度 700℃、氨气流量 0.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、氮化时间 6 h

图 2 Ta_2O_5 和样品 7 的紫外-可见漫反射光谱图

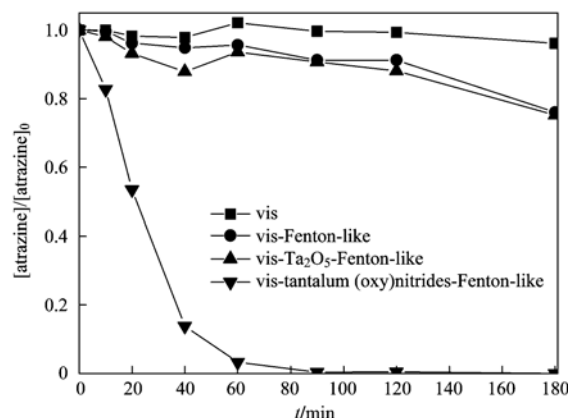
Fig. 2 UV-vis DRS spectra of Ta_2O_5 and sample 7

2.2 阿特拉津在不同体系下的降解

图 3 为单独可见光光照、可见光-类 Fenton、可见光- Ta_2O_5 -类 Fenton 和可见光-掺氮 Ta_2O_5 -类

Fenton 体系下阿特拉津的降解情况. 可以看出单独可见光照射对阿特拉津几乎没有什么降解作用. 在没有加入掺氮 Ta_2O_5 时, 可见光-类 Fenton 体系和可见光- Ta_2O_5 -类 Fenton 体系中阿特拉津的降解效果很微弱, 3 h 后降解率仅有 20%. 加入了样品 7 之后, 阿特拉津的降解得到明显提高, 10 min 时降解率已达 20% 左右, 90 min 后则基本降解完全. 在类 Fenton 体系中, 由于 Fe^{3+} 的还原速度很慢, Fe^{3+} 的还原成了反应的控制步骤^[20~22]. 在没有催化剂存在时, Fe^{3+} 不能吸收可见光被光还原为 Fe^{2+} , 因此可见光-类 Fenton 体系对阿特拉津的降解速度很慢. 在可见光-类 Fenton 体系和可见光- Ta_2O_5 -类 Fenton 体系中阿特拉津的降解趋势基本一致, 这表明 Ta_2O_5 在可见光下对 Fe^{3+} 没有还原作用, 这和图 2 显示的 Ta_2O_5 对可见光无吸收是一致的.

从图 2 可见, 样品 7 具有显著的可见光吸收. 因此, 在可见光照射下, 掺氮 Ta_2O_5 能够被激发, 在导带产生具有还原能力的光生电子, 价带则产生具有氧化能力的光生空穴. 若要实现 Fe^{3+} 的还原, 光生电子需具有还原 Fe^{3+} 的能力. 文献[23, 24]表明, 氧化钽类催化剂的导带位置约为 -0.3 V, 因此掺氮 Ta_2O_5 受可见光激发而产生的光生电子能将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0.771$ V, 标准氢电极, 25℃^[9]), 实现了可见光条件下 Fe^{3+} 的还原. Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 进而攻击阿特拉津^[25]. 由于掺氮 Ta_2O_5 (样品 7) 能使 Fe^{3+} 持续还原为 Fe^{2+} , 在其存在时, 可见光-类 Fenton 体系能快速彻底降解阿特拉津.



$[\text{atrazine}]_0 = 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.6$,

掺氮 Ta_2O_5 投加量为 0.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 500 W 氙灯

图 3 阿特拉津在不同体系中的降解效果

Fig. 3 Degradation of atrazine under different systems

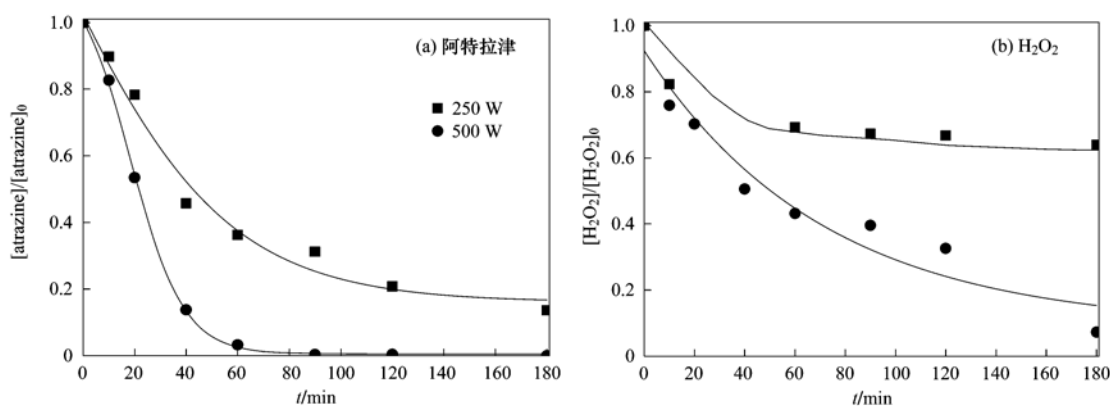
2.3 可见光-掺氮Ta₂O₅-类 Fenton 体系中影响因素的研究

2.3.1 光强对阿特拉津降解和双氧水分解的影响

图 4 显示了不同光源(250 W 和 500 W 氙灯)阿特拉津降解和双氧水分解情况. 随着光强的升高, 阿特拉津的降解速度加快. 反应 10 min 时, 250 W 和 500 W 氙灯照射下, 剩余的阿特拉津分别为 89.7%、82.7%; 反应 40 min 时阿特拉津分别剩余 45.8%、13.9%; 250 W 氙灯照射下, 3 h 后还剩下约 13.4% 的阿特拉津, 而 500 W 条件下则几乎完全被降解. 2 种光强条件下 H₂O₂ 的分解情况如图 4 (b) 所示, 反应进行 10 min 时, 250 W 氙灯照射下, H₂O₂ 分解了 17.7%, 而 500 W 氙灯照射下, H₂O₂ 则分解了 24.1%; 随着反应的进行, 3 h 后, 250 W

和 500 W 氙灯照射下, H₂O₂ 分别分解了 36.0%、92.7%. 可见, 在改变光强条件的 2 个体系中, 阿特拉津的降解和 H₂O₂ 的分解趋势是一致的. 这是因为阿特拉津的降解是基于·OH 的攻击, 而·OH 的来源是 H₂O₂.

在可见光照射下, H₂O₂ 的光解是可以忽略的, 因此, 可见光-掺氮Ta₂O₅-类 Fenton 体系中 H₂O₂ 的分解是由其和 Fe²⁺/Fe³⁺ 反应引起的. 在 500 W 氙灯照射时, H₂O₂ 的分解速度明显快于 250 W 的条件, 反映了 500 W 氙灯光照时, 产生了更多的 Fe²⁺. 这可能是因为光强增大时, 能提供更多的光子, 从而加快了掺氮Ta₂O₅ 的受激发速度和 Fe³⁺ 的还原速度. 因此, 以下实验均采用 500 W 氙灯为最佳照射条件.



[atrazine]₀ = 18 mg·L⁻¹, [Fe³⁺]₀ = 0.5 mmol·L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 2.5 mmol·L⁻¹, pH = 2.6, 掺氮Ta₂O₅投加量为 0.6 g·L⁻¹, 500 W 氙灯

图 4 光强对阿特拉津降解和 H₂O₂ 分解的影响

Fig. 4 Effects of light intensity on degradation of atrazine and decomposition of H₂O₂

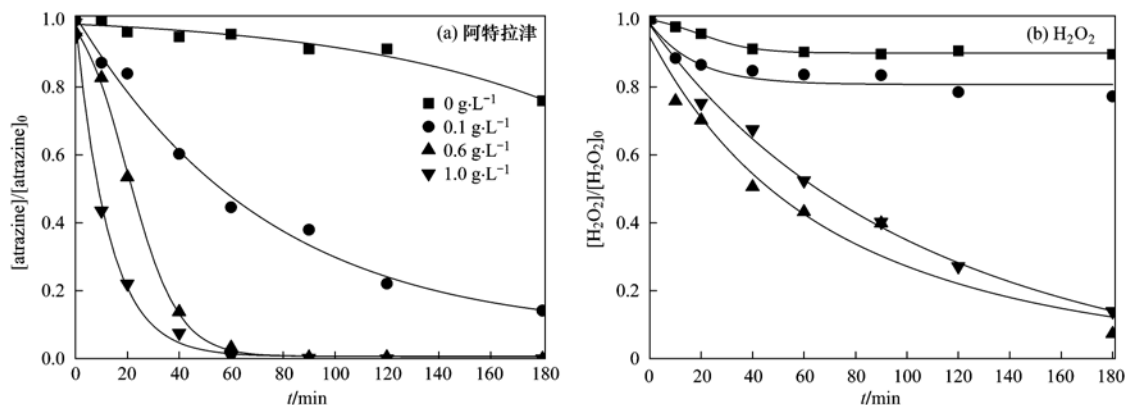
2.3.2 催化剂投加量对阿特拉津降解和双氧水分解的影响

不同掺氮Ta₂O₅投加量对阿特拉津降解和双氧水分解的效果如图 5 所示. 在没有加入催化剂的情况下, 阿特拉津也存在一些降解, 双氧水有微弱的分解. 随着催化剂用量的增加, 阿特拉津的降解速度加快, 同样地, 双氧水的分解速度也加快. 反应 10 min 时, 催化剂投加量为 0.1、0.6 和 1 g·L⁻¹ 时, 阿特拉津的剩余量分别为 87.1%、82.7% 和 43.6%, 双氧水的剩余量分别为 88.5%、75.9% 和 75.8%; 经 60 min 反应时间, 阿特拉津则分别剩余 44.5%、0.3% 和 0.1%, 双氧水的分解量分别为 16.3%、56.8% 和 47.6%. 可见光-掺氮Ta₂O₅-类 Fenton 体系中, 掺氮Ta₂O₅ 在可见光的作用下, 能够诱发 Fe³⁺ 的还原. 因此, 随着掺氮Ta₂O₅ 投加量的增大, 必然会加

快 Fe³⁺ 的还原速度, 从而促进 H₂O₂ 的分解和阿特拉津的降解. 在反应 60 min 时, 催化剂投加量为 0.6 g·L⁻¹ 和 1.0 g·L⁻¹ 这 2 种情况下, 几乎所有的阿特拉津都得到降解. 因此, 综合考虑降解效果和成本因素, 笔者认为掺氮Ta₂O₅ 的投加量为 0.6 g·L⁻¹ 是最合适的.

2.3.3 Fe³⁺ 初始浓度对阿特拉津降解和双氧水分解的影响

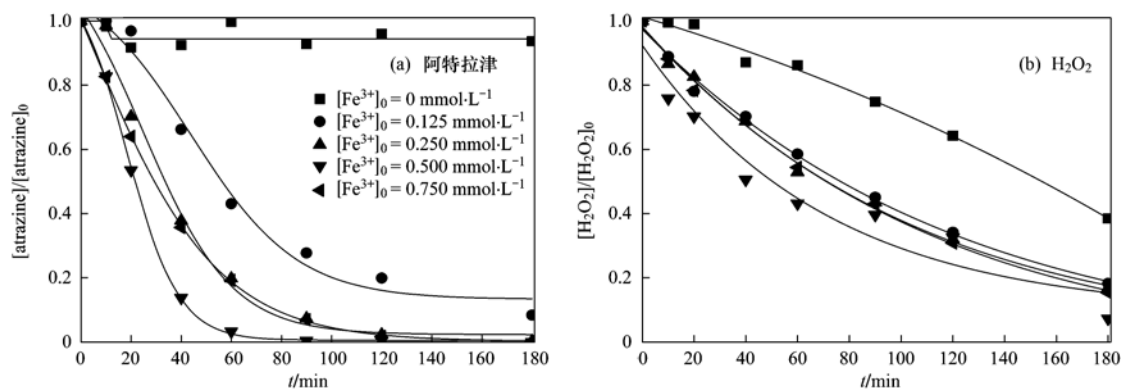
图 6 显示了不同 Fe³⁺ 初始浓度下, 可见光-掺氮Ta₂O₅-类 Fenton 体系中阿特拉津降解和双氧水分解情况. Fe³⁺ 初始浓度在 0.125 ~ 0.5 mmol·L⁻¹ 范围内, 随着其初始浓度的增加, 阿特拉津的降解速度和双氧水的分解也随之加快, c(Fe³⁺)₀ = 0.5 mmol·L⁻¹ 条件下降解效果最佳, 反应 60 min 阿特拉津的降解量即可达到 97.0%, 双氧水分解了



$[\text{atrazine}]_0 = 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.6$, 500 W 氙灯

图5 催化剂用量对阿特拉津降解和 H_2O_2 分解的影响

Fig. 5 Effects of photocatalyst amounts on degradation of atrazine and decomposition of H_2O_2



$[\text{atrazine}]_0 = 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 掺氮 Ta_2O_5 投加量为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.6$, 500 W 氙灯

图6 Fe^{3+} 初始浓度对阿特拉津降解和双氧水分解的影响

Fig. 6 Effects of Fe^{3+} initial concentration on degradation of atrazine and decomposition of H_2O_2

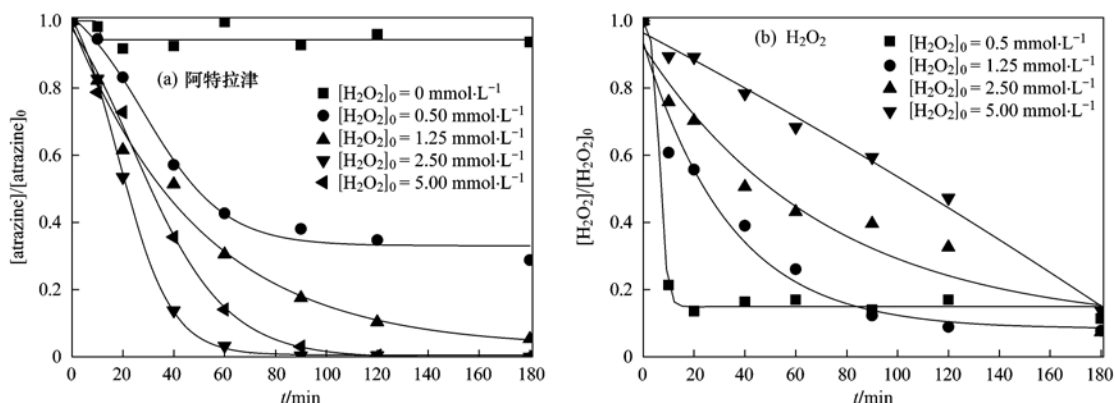
43.1%、19.7%，双氧水的分解量分别为41.5%、47.1%。但是当 Fe^{3+} 初始浓度增至 $0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，处理效果却不如 Fe^{3+} 初始浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件，经60 min反应时间，阿特拉津的降解率只有80.8%，双氧水的分解量为45.6%。但是当体系中没有 Fe^{3+} 存在的条件下，阿特拉津基本不降解，而180 min反应时间双氧水则分解了近60%。由于双氧水在可见光照射的条件下是不分解的，因此笔者推测，在该条件下双氧水的分解是其可能和掺氮 Ta_2O_5 受激发产生的电子或空穴反应，但反应产物不能有效降解阿特拉津。

Fe^{3+} 对阿特拉津降解的影响是通过影响 Fe^{2+} 的还原和 H_2O_2 的分解，进而影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成而实现的。在本研究采用的 Fe^{3+} 初始浓度范围内，随着 Fe^{3+} 初始浓度的增大，有更多的 Fe^{3+} 被光还原产生

Fe^{2+} ，从而促进 H_2O_2 的分解。而过多的 Fe^{3+} [如 $c(\text{Fe}^{3+})_0 = 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件] 生成较多的 Fe^{2+} ， Fe^{2+} 存在清除 $\cdot\text{OH}$ 作用，进而影响降解效率^[26]。在光助-类 Fenton 体系降解马拉硫磷中也存在类似的现象^[27]。

2.3.4 H_2O_2 初始浓度对阿特拉津降解和双氧水分解的影响

不同 H_2O_2 初始浓度下阿特拉津的降解和 H_2O_2 分解情况如图7所示。可以看出， H_2O_2 初始浓度对阿特拉津降解有显著的影响。双氧水浓度较低时，随着双氧水浓度的增大，阿特拉津降解得更快、更彻底，但当 H_2O_2 浓度增大到 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，降解效果反而不如 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件。 $t = 60 \text{ min}$ 时，初始 H_2O_2 浓度分别为0、0.5、1.25、2.5和 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下的5种溶液中阿特拉津的剩余率



$[\text{atrazine}]_0 = 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 掺氮Ta₂O₅投加量为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 2.6, 500 W 氙灯

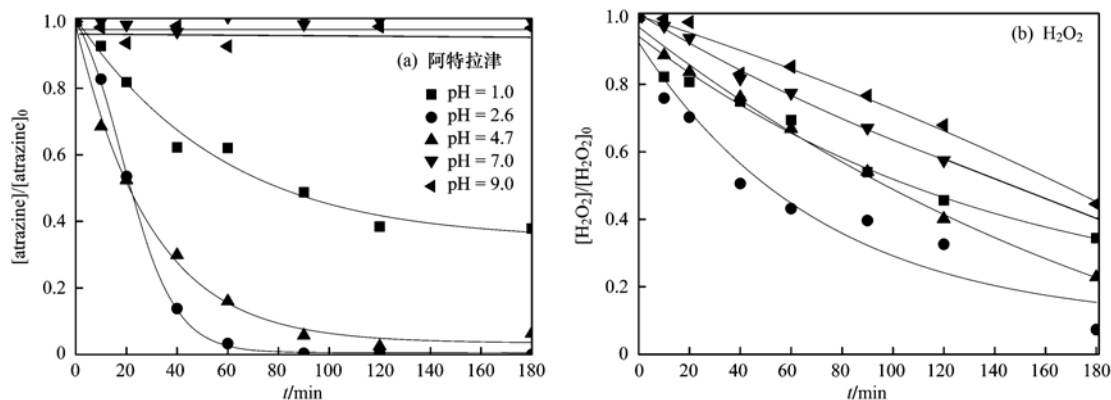
图7 H₂O₂ 浓度对阿特拉津降解和双氧水分解的影响

Fig. 7 Effects of H₂O₂ initial concentration on degradation of atrazine and decomposition of H₂O₂

分别为 99.7%、43.1%、19.8%、3.3% 和 19.2%。

当 H₂O₂ 初始浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, H₂O₂ 耗尽所需的时间分别是 20 min 和 120 min, 此后, 阿特拉津几乎得不到降解, 反应 180 min 后阿特拉津的剩余率分别是 28.7% 和 5.0%。而对于 H₂O₂ 初始浓度为 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对于污染物来讲, H₂O₂ 是足量的, 因此阿特拉津得到彻底的降解。但是当双氧水的浓度过高反而不利于反应进行。这是由于双氧水本身也能和 ·OH 反应^[14], 即其本身可以作为 ·OH 的捕获剂, 因此降低了反应的效率。

2.3.5 pH 对阿特拉津降解和双氧水分解的影响



$[\text{atrazine}]_0 = 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 掺氮Ta₂O₅投加量为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 500 W 氙灯

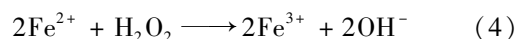
图8 初始 pH 对阿特拉津降解和双氧水分解的影响

Fig. 8 Effects of pH on degradation of atrazine and decomposition of H₂O₂

据报道^[28], 在强酸性条件下, Fenton 反应式(2)受到限制, 部分 H₂O₂ 发生了如式(4)的反应。H₂O₂ 并不分解为 ·OH, 而是生成 OH⁻, 阻碍了阿特拉津的降解。这和图 8 中 H₂O₂ 存在分解的现象是一

致。不同 pH 条件下的阿特拉津降解过程见图 8。在酸性条件下, 阿特拉津的降解效果较好。当 pH = 2.6, 反应 60 min 后, 降解基本结束。在强酸性(pH = 1.0)溶液中, 阿特拉津的降解比较缓慢, 60 min 时, 只有 40% 得到降解。中性(pH = 7.0)及碱性(pH = 9.0)溶液中, 阿特拉津则基本不发生降解。在不同 pH 条件下, H₂O₂ 仍然存在分解, 只是当 pH = 2.6 时分解速度最快, 经 180 min 反应时间, pH 为 1.0、2.6、4.7、7.0 以及 9.0 的条件下双氧水的剩余量分别为 34.3%、7.3%、22.8%、44% 和 50%。可见, 反应溶液的 pH 偏离 2.6, 阿特拉津的降解速率明显变缓, 甚至停止降解。

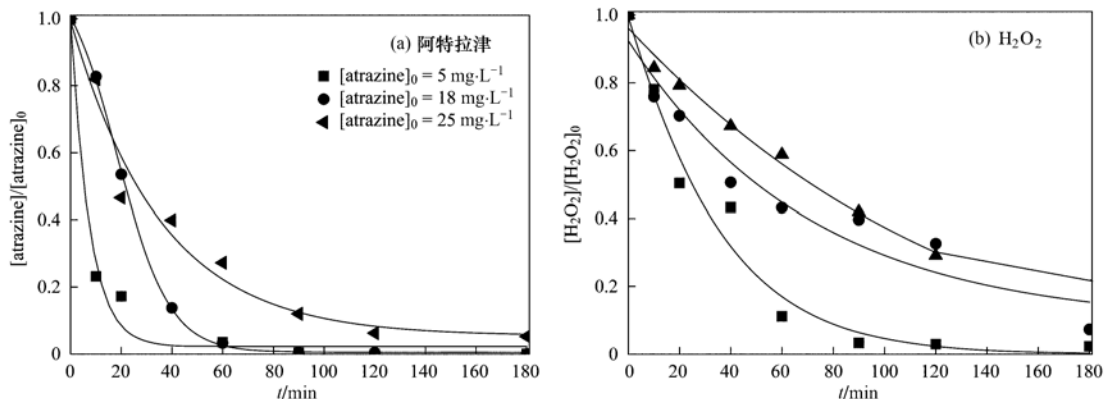
致的。



由于 Fe(OH)₃ 的溶度积 $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-38}$ 、Fe(OH)₂ 的溶度积 $K_{\text{sp}} = 8.0 \times 10^{-16}$ ^[29], 当 pH > 2.6,

Fe(Ⅲ)开始形成沉淀,使得其被掺氮Ta₂O₅还原变得困难,Fenton反应难以形成,阻碍了阿特拉津的降解.由于Fe(OH)₂的 K_{sp} 比Fe(OH)₃的大,当pH继续升高到8.6,Fe(Ⅱ)也会开始以氢氧化物的形式沉淀而失活,阿特拉津得不到降解.反应180 min,pH=7.0以及pH=9.0的反应条件下,H₂O₂的剩余量分别为44%和50%,这与2.3.3节中无Fe³⁺的条件相似.

2.3.6 阿特拉津初始浓度对阿特拉津降解和双氧水分解的影响



[H₂O₂]₀ = 2.5 mmol·L⁻¹, [Fe³⁺]₀ = 0.5 mmol·L⁻¹, 掺氮Ta₂O₅投加量为 0.6 g·L⁻¹, pH = 2.6, 500 W 氙灯

图9 阿特拉津初始浓度对其降解和双氧水分解的影响

Fig. 9 Effects of atrazine initial concentration on degradation of atrazine and decomposition of H₂O₂

3 结论

(1)采用高温气固反应自制的半导体光催化剂掺氮Ta₂O₅,通过紫外-可见漫反射分析测试表明,能够将光谱吸收边缘拓展到600 nm,表明其具有可见光响应的能力.在氮化温度为700℃、氨气流量为0.3 L·min⁻¹、氮化时间6 h时制备出的掺氮Ta₂O₅在可见光下还原Fe³⁺能力最强.

(2)利用可见光-掺氮Ta₂O₅-类Fenton体系处理模拟阿特拉津废水.随着反应时间的增加,阿特拉津的降解率逐渐增大;随着光强的增加以及催化剂投加量的增加,阿特拉津的降解加快;Fe³⁺、H₂O₂初始浓度过高过低都不利于降解的进行;在弱酸性(pH=2.6)体系下,阿特拉津的降解效果最好.阿特拉津废水初始浓度为18 mg·L⁻¹,当Fe³⁺的初始浓度为0.5 mmol·L⁻¹、H₂O₂初始浓度为2.5 mmol·L⁻¹、掺氮Ta₂O₅投加量为0.6 g·L⁻¹时,经500 W 氙灯照射反应60 min后,阿特拉津基本完全降解.

参考文献:

[1] Du Y X, Su Y L, Lei L C, *et al.* Role of oxygen in the

图9考察了在其他反应条件相同的情况下,不同阿特拉津初始浓度条件下对其降解以及双氧水的分解的影响.随着阿特拉津初始浓度的增加,其降解的速率有所减缓.当初始浓度为5 mg·L⁻¹时,40 min就已经降解了近100%,双氧水分解了56.8%;而此时18 mg·L⁻¹以及25 mg·L⁻¹阿特拉津初始浓度条件下的阿特拉津分别剩余了13.8%、39.9%,双氧水剩余量分别为50.6%、67.2%.可见,该体系对于高浓度的阿特拉津废水处理是有效的.

degradation of atrazine by UV/Fe(Ⅲ) process[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, **208**(1): 7-12.

[2] Ou X X, Quan X, Chen S, *et al.* Photocatalytic reaction by Fe(Ⅲ)-citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, **197**(2-3): 382-388.

[3] Gallard H, De Laat J. Kinetic modelling of Fe(Ⅲ)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound[J]. Water Research, 2000, **34**(12): 3107-3116.

[4] 汪力,高乃云,魏宏斌,等.饮用水中内分泌干扰物阿特拉津UV光氧化研究[J].环境科学,2006, **27**(6): 1144-1149.

[5] 陈琳,杜瑛珣,雷乐成. UV/H₂O₂光化学氧化降解对氯苯酚废水的反应动力学[J].环境科学,2003, **24**(5): 106-109.

[6] 杜瑛珣,周明华,雷乐成. Fenton处理对氯酚过程中间产物对Fe³⁺的还原作用[J].化工学报,2005, **56**(10): 1942-1947.

[7] Baxendale J H, Magee J. The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion[J]. Transactions of the Faraday Society, 1955, **51**: 205-213.

[8] 张德莉,黄应平,罗光富,等. Fenton及Photo-Fenton反应研究进展[J].环境化学,2006, **25**(2): 121-127.

[9] Wang Y F, Ma W H, Chen C C, *et al.* Fe³⁺/Fe²⁺ cycling

- promoted by Ta₃N₅ under visible irradiation in Fenton degradation of organic pollutants [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2007, **75**(3-4): 256-263.
- [10] Hara M, Takata T, Kondo J N, *et al.* Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation [J]. *Catalysis Today*, 2004, **90**(3-4): 313-317.
- [11] Hara M, Hitoki G, Takata T, *et al.* TaON and Ta₃N₅ as new visible light driven photocatalysts [J]. *Catalysis Today*, 2003, **78**(1-4): 555-560.
- [12] Hitoki G, Takata T, Kondo J N, *et al.* An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500$ nm) [J]. *Chemical Communications*, 2002, (16): 1698-1699.
- [13] Zhang Q H, Gao L. Ta₃N₅ nanoparticles with enhanced photocatalytic efficiency under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(22): 9821-9827.
- [14] Walling C. Fenton's reagent revisited [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1975, **8**(4): 125-131.
- [15] 孙晓君, 王芳, 魏金枝, 等. TaON 的制备及可见光下降解苯酚的研究 [J]. *材料科学与工艺*, 2007, **15**(6): 802-804.
- [16] Sellers R M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate [J]. *Analyst*, 1980, **105**(1255): 950-954.
- [17] Tamura H, Goto K, Yotsuyanagi T, *et al.* Spectrophotometric determination of iron (II) with 1, 10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron (III) [J]. *Talanta*, 1974, **21**(4): 314-318.
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [19] 高濂, 郑珊, 张青红, 等. 纳米氧化钛光催化材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [20] Chen R Z, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(8): 2399-2406.
- [21] Du Y X, Zhou M H, Lei L C. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(3): 859-865.
- [22] Walling C, Goosen A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1973, **95**(9): 2987-2991.
- [23] 郑传祥, 敬登伟, 郭烈锦. Fe 掺杂Ta₂O₅光催化制氢性能研究 [A]. 见: 第六届全国氢能学术会议论文集 [C]. 上海, 2005. 172-176.
- [24] Chun W J, Ishikawa A, Fujisawa H, *et al.* Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(8): 1798-1803.
- [25] Pelizzetti E, Maurino V, Minero C, *et al.* Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, **24**(10): 1559-1565.
- [26] 林金清, 龙明策, 吴宝林, 等. 光助类 Fenton 降解结晶紫染料废水 [J]. *华侨大学学报 (自然科学版)*, 2005, **26**(3): 299-302.
- [27] 傅强, 杨仁斌, 李蓓, 等. 类 Fenton 试剂对水溶液中马拉硫磷光化学降解的影响 [J]. *农药*, 2010, **49**(9): 679-670.
- [28] Kremer M L. The Fenton reaction. Dependence of the rate on pH [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **107**(11): 1734-1741.
- [29] Dean J A. 兰氏化学手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River	 CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period	 GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area	 WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta	 LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment	 WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow	WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

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. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. 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
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人