

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

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

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究	郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)
基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究	罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)
湿地水环境健康评价方法及案例分析	李玉凤, 刘红玉, 郝敬峰, 郑因, 曹晓 (346)
北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价	单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)
漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别	徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)
黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用	安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)
沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响	李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)
沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响	王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)
长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)
洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究	张文斌, 余辉 (399)
降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析	彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)
浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响	刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)
基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演	刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)
基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究	张红, 黄家柱, 李云梅, 徐伟凡, 刘忠华, 徐昕 (429)
好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化	李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响	别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)
Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究	蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)
羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究	白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)
天然菱铁矿改性及强化除砷研究	赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)
零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究	廖娣劫, 杨琦, 李俊鎔 (469)
水体中氧氟沙星的光化学降解研究	邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)
阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究	季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)
吡啶在紫外光辐射下的生物降解	方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)
蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化	朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)
ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究	曹玉娟, 张杨, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)
丝状菌污泥致密过程的强化条件研究	李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)
亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究	罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄兢, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)
我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究	李东玲, 吴烨, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)
北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究	齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)
道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究	徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)
Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析	陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)
UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响	宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)
干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性	唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)
九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究	郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)
秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究	姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)
我国典型非木浆造纸二噁英排放研究	王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)
典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布	邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)
电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征	王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)
北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险	彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)
上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价	柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)
海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价	尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)
三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价	王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)
大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究	赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)
不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究	尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)
应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测	朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)
软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化	王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)
固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素	洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)
五氯酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究	金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)
建筑陶瓷碳计量与优化模型研究	彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (475)
信息 (524, 586, 605, 624)	

阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究

季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦*, 高士祥

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210046)

摘要: 以氙灯为模拟太阳光光源, 研究了 β 阻滞剂阿替洛尔 (ATL) 在硝酸根溶液中的光解, 探讨了硝酸根离子浓度、溶液 pH 值、碳酸氢根离子浓度和腐殖质浓度对 ATL 光解的影响. 结果表明, ATL 在不同浓度硝酸根溶液中的光解反应符合准一级动力学规律, 增大硝酸根离子浓度促进了 ATL 的光降解率, 当硝酸根离子浓度由 0 增至 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其速率常数由 0.00226 min^{-1} 增至 0.0094 min^{-1} ; 酸性或碱性溶液有利于 ATL 在硝酸根溶液中的光解, 碳酸氢根离子浓度对光解无明显影响, 而加入 Suwannee 富里酸 (SRFA) 对光解产生抑制作用. 采用异丙醇作为羟基自由基分子探针检测到 $\cdot\text{OH}$ 存在于 ATL 光解过程中. 采用 SPE-LC-MS 方法鉴定了 ATL 在硝酸根溶液中的主要光解产物, 并提出了可能的光解途径.

关键词: β 阻滞剂; 阿替洛尔; 光降解; 硝酸根

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0481-07

Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution

Ji Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, YANG Xi, GAO Shi-xiang

(State key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

Abstract: The aqueous photolysis of β -blocker atenolol (ATL) using Xe lamp as simulated solar irradiation source was investigated in the presence of nitrate ions. The effects of nitrate ion concentration, solution pH value, and concentration of bicarbonate and humic substance on the photodegradation of ATL were studied. The results showed that photodegradation of ATL in nitrate solution followed pseudo-first-order kinetics. The increasing concentration of nitrate ion promoted the photodegradation rate of ATL. The first-order rate constant increased from 0.00226 min^{-1} to 0.0094 min^{-1} with nitrate concentration increasing from 0 to $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Acidic or alkaline condition of the solution favored the photodegradation of ATL. Different concentration of bicarbonate showed insignificant effect of the degradation while the increasing concentration of fulvic acid showed inhibiting effect. Hydroxyl radical was determined to be formed during the photolysis process of ATL using isopropanol as molecular probe. The main photoproducts of ATL were identified by using SPE-LC-MS techniques and possible photoinduced degradation pathways in nitrate solution were proposed.

Key words: β -blocker; atenolol (ATL); photodegradation; nitrate ion

近年来, 药品及个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 作为新型污染物引起环境科学界的普遍关注^[1,2]. 阿替洛尔 (atenolol, ATL) 是 β 受体阻滞剂的一种, 主要用于治疗高血压、心绞痛和心律失常^[3]. ATL 在欧洲和北美被长期大量使用, 在环境中已存在有一定污染浓度^[4,5], 如在河水中被检测到浓度为 $83 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6], 而在污水厂出水中则可高达 $2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7]. ATL 具有生态毒性, 能影响动物和人类的心率, 产生畸变和降低精子活力等^[8]. 由于 ATL 含有不同官能团, 具有水溶性、可离子化, 传统的污水处理单元对其去除率很低^[9], 因此 ATL 进入自然环境的主要途径是通过污水处理厂出水排放^[10]. 光降解被认为是药物在自然环境中降解的一条重要途径^[11,12], 但目前对 ATL 在自然环境中的光化学行为及转化机制的研究还鲜见报道, 因此有必要深入研究 ATL 在自然环境光照下的光降解行为.

硝酸根 (NO_3^-) 广泛存在于水环境中, 具有光化学活性, 阳光辐射下可光解生成氮氧自由基 ($\cdot\text{NO}_2$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 等活性中间体, 引发芳香族有机物的硝化、亚硝化和氧化反应, 对有机污染物的环境归趋和生态风险具有重要影响^[13,14].

本实验研究了 ATL 在硝酸根溶液中的光解行为, 并考察了硝酸根离子浓度、溶液 pH 值、碳酸氢根离子 (HCO_3^-) 浓度及腐殖质浓度对其在硝酸根离子存在下光解效率的影响. 采用分子探针法探讨了 $\cdot\text{OH}$ 在 ATL 光解过程中的生成, 并鉴定了在硝酸根溶液中 ATL 光解的主要产物, 提出了可能的光解途径, 以期深入了解 ATL 的环境归趋和全面评价其生态风险提供科学依据.

收稿日期: 2011-03-29; 修订日期: 2011-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20977045); 近海海洋环境科学国家重点实验室开放课题项目 (MELRS0921)

作者简介: 季跃飞 (1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: jiyuefei2731@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yangxi@nju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试剂

Atenolol(阿替洛尔,纯度 $\geq 98\%$),购自日本东京化成工业株式会社;甲醇(色谱纯),乙腈(色谱纯),乙酸(色谱纯),均购自 Tedia 公司; Suwannee 富里酸(SRFA),购自国际腐殖质协会(IHSS); Supelclean ENVI-18 小柱,购自 Supelco 公司; Milli-Q 超纯水(Milli-pore,18 M Ω ·cm);其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器

光化学反应器(XPA-II型,配1 000 W 氙灯,南京胥江机电厂);高效液相色谱仪(Agilent 1100,带紫外检测器,美国);液相质谱联用仪(Finnigan LCQ Advantage MAX,美国);固相萃取装置(Supleco,美国);精密 pH 计(Sartorius PB-10,德国);TOC 分析仪(Shimadzu 2200,日本);紫外可见分光光度计(Shimadzu UV-2450,日本)。

1.3 实验方法

光降解实验在 XPA-II 型光化学反应器内进行。1 000 W 氙灯(北京电光源研究所)作为模拟太阳光源,置于一双层玻璃冷阱内部(壁厚 4 mm,滤除 290 nm 以下的紫外光)。50 mL 带盖的石英试管(外径 = 2.8 cm,内径 = 2.6 cm,长度 = 18.2 cm)垂直等距放置于冷阱外侧。玻璃冷阱由外接的自来水进行冷却。氙灯预热 10 min 后,将盛有 50 mL 样品溶液移入石英试管内,定时取样 1 mL,待高效液相色谱分析。

1.4 分析方法

ATL 的浓度由 HPLC 分析。分析条件:Agilent TC-C₁₈ 色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, i. d. 5 μ m),柱温为 30 $^{\circ}$ C,流动相为甲醇/水 = 30/70(体积比,加 0.01 mol $\cdot$ L⁻¹乙酸铵),流速为 0.8 mL $\cdot$ min⁻¹,检测波长为 224 nm,进样量为 10 μ L。

光解产物的分离和萃取在固相萃取装置上进行。依次用 5 mL 的甲醇和 10 mL 超纯水活化固相萃取柱 ENVI-18,然后将光照 12 h 后的 50 mL 反应溶液转移至固相萃取柱中分离萃取,用 2 mL 超纯水洗涤后,再用 2 mL 甲醇洗脱,最终对洗脱液进行 LC-MS 鉴定分析。LC-MS 分析条件:eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(150 mm $\times$ 2.1 mm, i. d. 5 μ m),流动相为乙腈/水 = 20/80(体积比,加 0.5% 乙酸),流速为 0.2 mL $\cdot$ min⁻¹;离子源为 + ESI 源;喷雾电压为 4 500 V;毛细管温度为 300 $^{\circ}$ C;进样量为 10 μ L。

2 结果与讨论

2.1 ATL 的紫外可见吸收光谱

ATL 的紫外可见吸收光谱如图 1 所示。从中可见,ATL 纯水溶液(pH = 7.6)分别在 224 nm 和 274 nm 处有最大的吸收峰。由于一般太阳光谱主要集中在 290 ~ 600 nm 范围内,因此可以预见 ATL 的直接光解速率较慢。改变 ATL 溶液的 pH 值,在 5.8 和 9.18 的缓冲溶液中,吸收光谱没有显著改变。但在 pH 值为 10.3 的缓冲溶液中,ATL 在 224 nm 处的吸收峰消失。由于 ATL 的 $pK_a = 9.6$ ^[15],在 5.8 < pH < 9.18 之间,ATL 支链上的仲胺发生了质子化,主要以质子化的形态存在^[16],所以其紫外吸收光谱无显著变化;而当 pH > 9.6 时,ATL 主要以分子形态存在于溶液中,其紫外吸收光谱发生了明显改变。

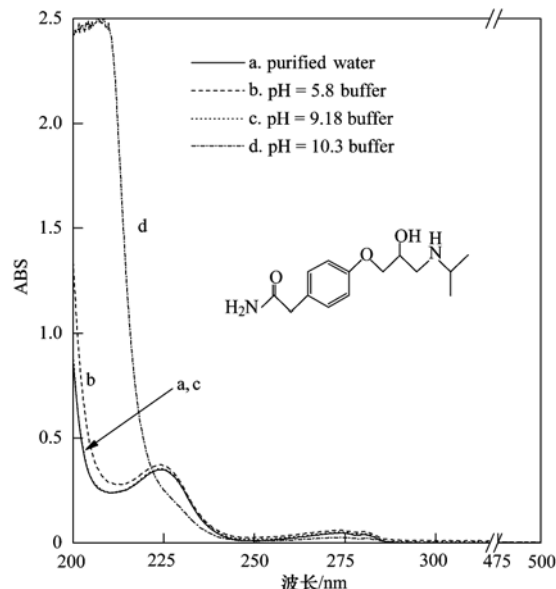


图 1 ATL 在不同 pH 值缓冲溶液中的紫外可见吸收光谱

Fig. 1 UV-vis absorbance spectrum of ATL in buffer solutions with different pH value

2.2 ATL 在硝酸根溶液中的光解

2.2.1 硝酸根浓度的影响

硝酸根(NO₃⁻)普遍存在于水环境中,其环境浓度一般为 10⁻⁵ ~ 10⁻³ mol $\cdot$ L⁻¹。硝酸根具有光化学活性,阳光辐射下可光解生成 $\cdot$ NO₂和 $\cdot$ OH等活性中间体[式(1)~(3)],从而引发芳香族有机物的硝化、亚硝化和氧化反应。

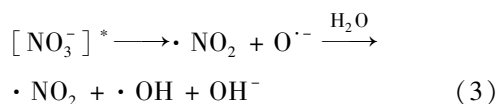
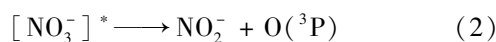


图 2(a) 表示不同硝酸根离子浓度对 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ATL 在模拟太阳光照下光解速率的影响. 由图 2(a) 可见, 在不同的硝酸根离子浓度下, ATL 的光化学反应均符合准一级反应动力学规律. ATL 在纯水、硝酸根离子浓度分别为 0.5 、 1 和 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中, 准一级动力学常数分别为 0.00226 、 0.00448 、 0.00595 和 0.0094 min^{-1} , 4 h 的光降解率分别为 41.2% 、 68.5% 、 76.1% 和 89.2% . 同时, 随着硝酸根离子浓度的增加, ATL 的光降解率和一级反应动力学常数显著增加. 有研究表明, 在一定的硝酸根离子浓度范围内, $\cdot\text{OH}$ 的产率和硝酸根离子浓度呈线

性正相关性^[17], 随着硝酸根离子浓度增加, 光照下将产生更多的 $\cdot\text{OH}$. 由于 $\cdot\text{OH}$ 具有很强的氧化性和非选择性, 能和水溶液中的许多有机物以分子扩散控制的速率反应^[18]. Song 等^[19] 研究表明 ATL 和 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数为 $(7.05 \pm 0.27) \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. 所以硝酸根离子浓度增加有利于提高 $\cdot\text{OH}$ 产率, 产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 进攻 ATL 分子, 从而提高了光降解率和反应动力学常数. 本研究中同时也进行了对照暗反应实验, 结果表明 ATL 在无光照下没有降解, 说明水解、热解或生物降解对 ATL 的光降解没有贡献.

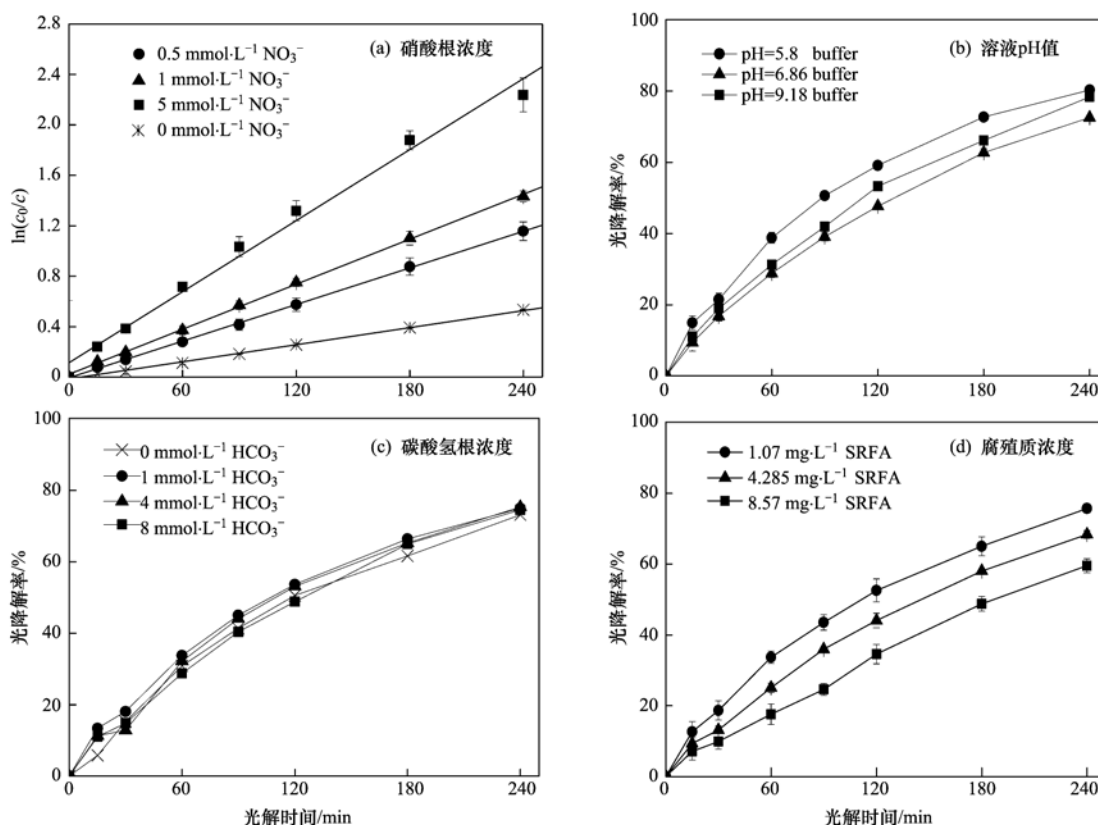


图 2 硝酸根浓度、溶液 pH 值、碳酸氢根浓度、腐殖质浓度对 ATL 在硝酸根溶液中光解的影响

Fig. 2 Effect of nitrate concentration, solution pH value, bicarbonate concentration, humic substance concentration on the ATL photodegradation in aqueous nitrate solution

2.2.2 pH 值的影响

初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ATL 在 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸根离子存在下在不同 pH 值缓冲溶液中的间接光降解情况如图 2(b) 所示.

由图 2(b) 可见, 在 pH 值分别为 5.8 、 6.86 和 9.18 的缓冲溶液中, 4 h 的 ATL 光降解率分别为 80.3% 、 72.6% 和 78.3% . 降低或升高溶液的 pH 值都有利于提高 ATL 的光降解率, 尤其在酸性 pH 条件下. 这与 Andrisano 等^[20] 研究发现 ATL 随 pH

下降光解产物增多相一致. 一般而言, pH 主要通过改变有机物分子在水溶液中的存在形态, 从而影响了其吸收光谱特性, 最终影响光化学活性^[21]. 而由图 1 可知, 在 pH 值为 5.8 和 9.18 时, ATL 的紫外可见吸收光谱与在纯水溶液中的相同, 且最大吸收峰集中在紫外区, 而实验中采用的光源为模拟太阳光源 ($\lambda > 290 \text{ nm}$), 所以在本实验中 ATL 光降解率的升高可能和酸性或碱性环境中 $\cdot\text{OH}$ 的产率有关, 或存在催化现象^[22].

2.2.3 碳酸氢根浓度的影响

10 mg·L⁻¹ 的 ATL 在 2 mmol·L⁻¹ 硝酸根离子存在下在不同碳酸氢根离子浓度下的间接光降解情况如图 2(c) 所示。

由图 2(c) 可见不同碳酸氢根离子对 ATL 在硝酸根离子中的光降解率无明显改变。有研究表明, HCO₃⁻ 能淬灭·OH 产生碳酸根自由基(CO₃^{·-}), CO₃^{·-} 是一种选择性自由基, 能和富电子的芳香化合物如苯酚和苯胺快速反应^[23], 对于含硫化合物也起到一定的降解作用^[24]。同时, 在 HCO₃⁻ 淬灭·OH 的过程中, 破坏“溶剂笼”效应, 有利于产生更多的·NO₂, 从而使有机物发生硝化反应而转化^[25]。另外, HCO₃⁻ 自身能经历酸碱平衡改变溶液的 pH 值。本实验中的现象可能是 HCO₃⁻ 多种效应综合的结果。

2.2.4 腐殖质浓度的影响

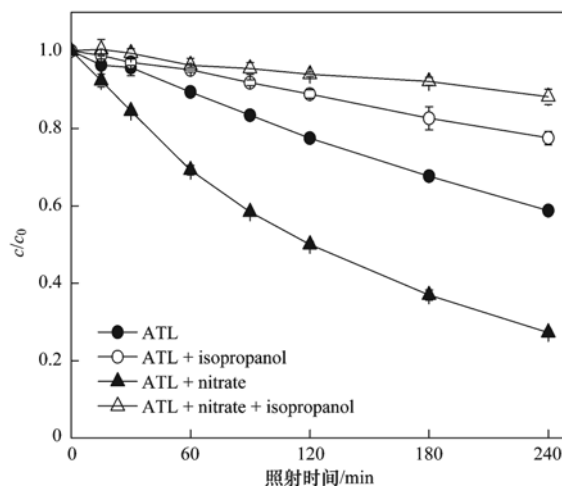
腐殖质(HS)是天然溶解有机质(DOM)的主要组成部分, 约占其中 90% 的溶解有机碳含量。天然腐殖质具有光化学活性, 一方面作为光敏化剂, 能通过能量转移和产生活性氧机制诱导有机污染物的光降解^[26,27], 另一方面, 腐殖质本身具有消光作用, 能够竞争吸收光子发生自身光降解, 改变其光化学性质, 同时腐殖质作为自由基淬灭剂亦会淬灭一部分自由基^[28]。本实验考察了不同浓度富里酸(SRFA)对 10 mg·L⁻¹ 的 ATL 在 2 mmol·L⁻¹ 硝酸根离子溶液中光降解的影响, 结果如图 2(d) 所示。

由图 2(d) 可见, 当富里酸浓度(以 C 计)分别为 1.07、4.285 和 8.57 mg·L⁻¹ 时, ATL 在硝酸根离子溶液中 4 h 光降解率分别为 75.8%、68.4% 和 59.6%。有研究表明富里酸主要通过能量转移机制使有机污染物得到有效降解^[29], 所以随着富里酸浓度的增加, 光解率呈下降趋势可能是由于更多的 SRFA 竞争吸收光子使 NO₃⁻ 吸收光子量下降, 从而使·OH 产率降低。也有可能是 SRFA 淬灭掉了 NO₃⁻ 吸收光子产生的·OH, 从而抑制了 ATL 在硝酸根溶液中的光降解。

2.3 羟基自由基的检测

有研究报道·OH 的加合是 β 受体阻滞剂光解的重要途径^[19,30,31]。在水样中加入选择性与某个活性氧物质(reactive oxygen species, ROS)反应的分子探针(即 ROS 清除剂), 和有机污染物竞争性地与 ROS 反应, 则有机污染物的光解被抑制, 由此可判断出体系中存在某种 ROS。异丙醇作为·OH 典型的淬灭剂, 其与·OH 反应速率常数为 1.9 × 10¹⁰ L·(mol·s)⁻¹^[18]。本实验中采用异丙醇考察在 ATL 光降解过

程中·OH 的生成, 结果如图 3 所示。



$c_{\text{ATL}} = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{NO}_3^-} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{isopropanol}} = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 3 羟基自由基的检测

Fig. 3 Determination of the hydroxyl radical

由图 3 可见, 异丙醇对 ATL 在硝酸根溶液中的光解有显著的抑制效果, 加入异丙醇后, ATL 的光降解率从 72.7% 下降到 11.6%。这主要是由于异丙醇对·OH 的淬灭作用使得 ATL 的光降解率显著下降。同时值得注意的是, 异丙醇对 ATL 在纯水中的直接光解也有一定的抑制作用。Liu 等^[32]采用 EPR 检测出在普奈洛尔水溶液的直接光解中有碳中心自由基生成, 并预测在 ATL 直接光解过程中可能也会产生碳中心自由基。而异丙醇对碳中心自由基的淬灭可能导致了本实验中 ATL 直接光解率的下降。

2.4 光解产物及途径

ATL 在硝酸根溶液中的光解产物由 LC-MS 分析, 根据 LC-MS 图谱信息推测 ATL 主要光解产物的结构信息如表 1 所示。

由此推测 ATL 在硝酸根溶液中的光解途径主要有 3 条, 如图 4 所示。途径一为由亲电试剂·OH 进攻母体生成羟基加合产物羟基化阿替洛尔 IV。ATL 分子结构中具有大 π 电子体系的芳环和 NH₂COCH₂—支链的弱吸电子效应, 使得芳环的羟基加合容易发生^[19]。途径二遵循 ipso 取代机制, ·OH 首先进攻和醚支链相连的芳环碳原子(ipso 位), 生成羟基环己二烯自由基或共振稳定的碳中心自由基, 进一步发生 O-脱烷基反应使得醚氧和苯环之间的键断裂^[22], 生成二醇胺 I 和对羟基苯乙酰胺, 对羟基苯乙酰胺被亲电的·OH 进一步进攻生成产物羟基化对羟基苯乙酰胺 II。途径三是酰胺支链在·OH 进攻下首先断裂, 随后在溶解氧的作用下生

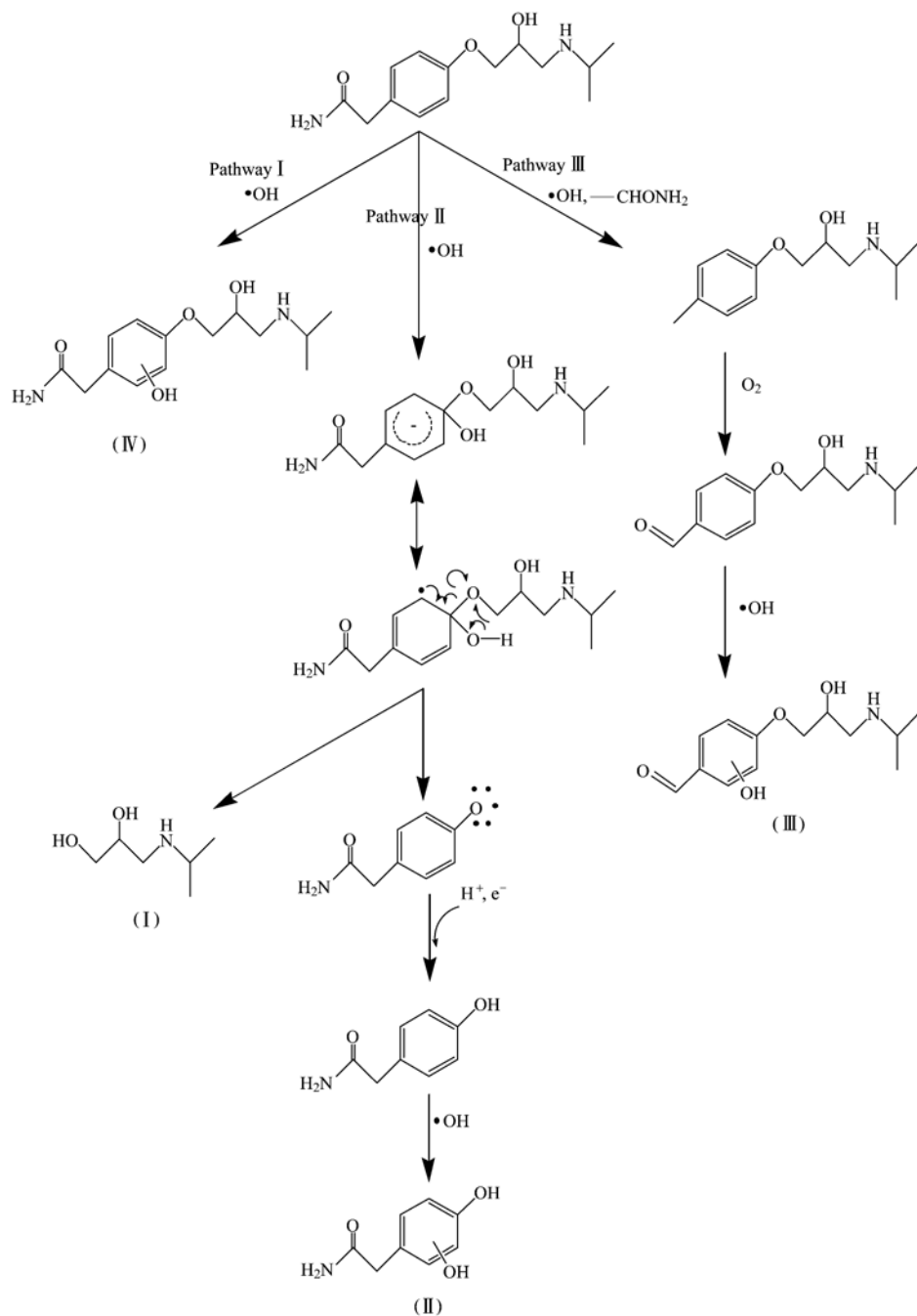


图4 ATL在硝酸根溶液中光降解的可能途径

Fig. 4 Possible photodegradation pathway of ATL in nitrate aqueous solution

成含有醚链的苯甲醛,进一步由 $\cdot\text{OH}$ 亲电加成生成产物Ⅲ. Yang等^[33]研究了非均相 TiO_2 光催化降解 β 阻滞剂,发现支链的断裂和母体化合物的羟基加合是2条主要的降解途径.本研究结果和其结论相一致.

3 结论

(1) ATL在不同硝酸根离子浓度下的光降解反应均符合准一级反应动力学规律,光降解率随硝酸根

离子浓度的增大而增大,当硝酸根离子浓度分别为0、0.5、1和5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,一级动力学常数分别为0.002 26、0.004 48、0.005 95和0.009 4 min^{-1} .

(2) 酸性或碱性环境有利于 ATL 在硝酸根溶液中的光解,而不同碳酸氢根离子浓度对 ATL 在硝酸根溶液中的光降解率无明显促进作用. 富里酸抑制了 ATL 在硝酸根溶液中光解,且浓度越高抑制作用越强.

表 1 ATL 在硝酸根溶液中光解产物的结构推测

Table 1 Proposed photodegradation products of ATL in in nitrate aqueous solution

编号	相对分子质量	主要质谱碎片质荷比 (m/z)	推测的结构
I	133	134 $[M + H]^+$	
		116 $[M + H - H_2O]^+$	
		92 $[M + H - C(CH_3)_2]^+$	
		74 $[M + H - C(CH_3)_2 - H_2O]^+$	
II	167	168 $[M + H]^+$	
		151 $[M + H - OH]^+$	
		136 $[M + H - OH - NH]^+$	
		126 $[M + H - CH_2CO]^+$	
III	253	254 $[M + H]^+$	
		236 $[M + H - H_2O]^+$	
		212 $[M + H - C(CH_3)_2]^+$	
		177 $[M + H - C(CH_3)_2 - NH_2 - CHO]^+$	
		116 $[M + H - C_8H_9NO_3]^+$	
IV	282	283 $[M + H]^+$	
		265 $[M + H - H_2O]^+$	
		224 $[M + H - C(CH_3)_2 - NH_3]^+$	
		161 $[M + H - C(CH_3)_2 - NH_3 - H_2O - CO - NH_3]^+$	
		116 $[M + H - C_8H_9NO_3]^+$	

(3) $\cdot OH$ 对 ATL 在硝酸根溶液中的光解起着重要作用,ATL 在硝酸根溶液中的光降解途径主要有芳环的羟基加合反应, $\cdot OH$ 在 *ipso* 取代后醚支链的 *O*-脱烷基化反应和乙酰胺支链的脱酰胺、氧化和羟基加合反应。

参考文献:

[1] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, **107** (Suppl 6): 907-938.

[2] Ternes T A, Meisenheimer M, McDowell D, *et al.* Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36** (17): 3855-3863.

[3] Borchard U. Pharmacological properties of beta-adrenoceptor blocking drugs [J]. Journal of Clinical Basic Cardiology, 1998, **1** (1): 5-9.

[4] Jones O A H, Voulvoulis N, Lester J N. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals [J]. Water Research, 2002, **36** (20): 5013-5022.

[5] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999- 2000: A national reconnaissance [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36** (6): 1202-1211.

[6] Alder A C, Schaffner C, Majewsky M, *et al.* Fate of β -blocker

human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. Water Research, 2010, **44** (3): 936-948.

[7] Huggett D B, Khan I A, Foran C M, *et al.* Determination of beta-adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent [J]. Environmental Pollution, 2003, **121** (2): 199-205.

[8] Cleuvers M. Initial risk assessment for three β -blockers found in the aquatic environment [J]. Chemosphere, 2005, **59** (2): 199-205.

[9] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S A, *et al.* Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39** (17): 6649-6663.

[10] Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment [J]. Chemosphere, 2003, **50** (10): 1319-1330.

[11] Boreen A L, Arnold W A, McNeil K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review [J]. Aquatic Science, 2003, **65** (4): 320-341.

[12] Doll T E, Frimmel F H. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light [J]. Chemosphere, 2003, **52** (10): 1757-1769.

[13] Zeep R G, Holgne J, Bader H. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water [J]. Environmental Science & Technology, 1987, **21** (5): 443-450.

[14] 展满军, 杨曦, 孔令仁. 天然水体中亚硝酸根和硝酸根的光

- 化学研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5** (10): 14-19.
- [15] Liu Q T, Cumming R I, Sharpe A D. Photo-induced environmental depletion processes of β -blockers in river waters [J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2009, **8** (6): 768-777.
- [16] Hapeshi E, Achilleos A, Vasquez M I, *et al.* Drugs degrading photocatalytically: kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions [J]. Water Research, 2010, **44** (6): 1737-1746.
- [17] Brezonik P L, Fulkerson-Brekken J. Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32** (19): 3004-3010.
- [18] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}/\cdot\text{H}$) in aqueous solution [J]. Journal of Physical Chemical Reference Data, 1988, **17** (2): 513-886.
- [19] Song W H, Cooper W J, Mezyk S P, *et al.* Free radical destruction of β -blockers in aqueous solution [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42** (4): 1256-1261.
- [20] Andrisano V, Gotti R, Leoni A, *et al.* Photodegradation studies on atenolol by liquid chromatography [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1999, **21** (4): 851-857.
- [21] 刘钰, 杨曦, 高颖. 扑热息痛在硝酸根溶液中的光解研究 [J]. 环境科学, 2007, **28** (6): 40-44.
- [22] Lam M W, Young C J, Mabury S A. Aqueous photochemical reaction kinetics and transformations of fluoxetine [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39** (2): 513-522.
- [23] Larson R A, Zepp R G. Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, **7** (4): 265-274.
- [24] Bouillon R C, Miller W L. Photodegradation of dimethyl sulfide (DMS) in natural waters: laboratory assessment of the nitrate-photolysis-induced DMS oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39** (24): 9471-9477.
- [25] Vione D, Khanra S, Man S C, *et al.* Inhibition vs. enhancement of the nitrate-induced phototransformation of organic substrates by the $\cdot\text{OH}$ scavengers bicarbonate and carbonate [J]. Water Research, 2009, **43** (18): 4718-4728.
- [26] Zepp R G, Schlotzhauer P F, Sink R M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 1985, **19** (1): 74-81.
- [27] Zhan M J, Yang X, Xian Q M, *et al.* Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances [J]. Chemosphere, 2006, **63** (3): 378-386.
- [28] Lam M W, Tantuco K, Mabury S A. Photofate: a new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface water [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37** (5): 899-907.
- [29] Richard C, Vialation D, Aguer J P, *et al.* Transformation of monuron photosensitized by soil extracted humic substances: energy or hydrogen transfer mechanism? [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, **111** (1): 265-271.
- [30] Píram A, Salvador A, Verne C, *et al.* Photolysis of β -blockers in environmental waters [J]. Chemosphere, 2008, **73** (8): 1265-1271.
- [31] Radjenović J, Sirtori C, Petrović M, *et al.* Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **89** (1-2): 255-264.
- [32] Liu Q T, Williams H E. Kinetics and degradation products for direct photolysis of β -blockers in water [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41** (3): 803-810.
- [33] Yang H, An T C, Li G Y, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : A case of β -blockers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179** (1-3): 834-839.

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed ...	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium(VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Prorocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG Ya-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《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2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 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