

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲, 赵三平, 周文 (1645)
环境损害评估: 国际制度及对中国的启示	张红振, 曹东, 於方, 王金南, 齐霖, 贾倩, 张天柱, 骆永明 (1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛, 颜增光, 贺萌萌, 张超艳, 侯红, 李发生 (1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑, 刘萌, 朱军 (1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君, 席北斗, 何连生, 邓祥征, 吴锋, 王鹏腾 (1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪, 康荣华, 罗遥, 段雷 (1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕, 李怀恩 (1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰, 黄小平, 施震, 刘庆霞 (1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 曹伟 (1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI和M-AMBI法	蔡文倩, 孟伟, 刘录三, 朱延忠, 周娟 (1725)
温州城市降雨径流中BOD ₅ 和COD污染特征及其初始冲刷效应	王骏, 毕春娟, 陈振楼, 周栋 (1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙, 沈芳, 张晋芳 (1745)
香溪河库湾春季pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功, 黄文敏, 毕永红, 胡征宇, 赵玮, 朱孔贤 (1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨, 龙天渝, 伞磊, 安强, 黄允秋 (1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁, 张泽华, 王红宇, 胡仕斐, 李青松 (1767)
纳米Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相Fenton反应催化氧化邻苯二酚	何洁, 杨晓芳, 张伟军, 王东升 (1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟, 刘国光, 吕文英, 姚锐, 周丽华, 谢成屏 (1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝, 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 赵伦 (1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳王荣, 魏清伟, 杨仁斌, 许振成, 曾东 (1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康, 冯永宁, 王宝宝, 王晓昌 (1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉, 胡梦蝶, 马邕文, 黄明智 (1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐, 胡筱敏, 英诗颖, 王芳 (1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣, 张海珍, 王磊, 王旭东, 赵亮 (1822)
倒置A ² /O-MBR处理城市污水的中试研究	张健君, 邹高龙, 杨淑芳, 丁星, 王莉, 毛乾庄, 杨丹 (1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹, 周伟丽, 王晖, 何圣兵 (1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与N ₂ O释放特性	梁小玲, 李平, 吴锦华, 王向德 (1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全, 李锋民, 吴乾元, 胡洪营 (1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春, 刘潇威, 郑顺安, 周启星, 李松 (1857)
浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价	徐志荣, 王浙明, 许明珠, 何华飞 (1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣, 廖求文, 杨亚楠, 戴九松 (1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏, 陈永亨, 李晓宇 (1877)
咪唑类离子液体毒性的QSAR/QSPR研究	赵继红, 赵永升, 张宏忠, 张香平 (1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚, 米文宝, 马振宁, 王婷玉 (1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟, 付瑞英, 赵仁鑫, 赵文静, 郭江源, 张君 (1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢, 杨冰玉, 吴水平, 王新红, 陈晓秋 (1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲, 能昌信, 王彦文, 董路 (1908)
丛枝菌根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟, 赵仁鑫, 赵文静, 付瑞英, 郭江源, 张君 (1915)
海洋细菌N3对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君, 黄洪辉, 齐占会, 胡维安, 田梓杨, 戴明 (1922)
1株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌LY01的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇, 杨新萍, 王世梅, 梁银 (1930)
1株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚, 尹华, 叶锦韶, 常晶晶, 彭辉, 张娜, 何宝燕 (1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝, Giulio Franco, 李晓豹, 卢晓霞, 侯珍, 杨君君 (1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群B-737及发酵特性	裴瑞林, 信欣, 张雪乔, 周迎芹, 姚力, 羊依金 (1951)
1997~2011年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆, 田贺忠, 杨懂艳, 邹本东, 鹿海峰, 林安国 (1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥, 邓学良, 吴必文, 洪杰, 张苏, 杨元建 (1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬, 银燕, 秦彦硕, 陈魁 (1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华, 赵金平, 段菁春, 马永亮, 贺克斌, 杨复沫 (1982)
福建省三大城市冬季PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷, 陈进生, 胡恭任, 徐玲玲, 尹丽倩, 张福旺 (1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁, 刘卫, 赵修良, 王广华, 姚剑, 曾友石, 刘遂庆 (1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 伏晴艳, 张懿华, 王东方, 王茜 (2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏, 郑祥民, 周立旻 (2010)
厦门秋季近郊地面CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽, 穆超, 邓君俊, 赵淑惠, 杜可 (2018)
GC-MS和GC-ECD同时在线观测本底大气中的HCFC-142b	郭立峰, 姚波, 周凌晔, 李培昌, 许林 (2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国, 欧阳志云, 刘芃, 孙力, 王小勇 (2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇, 王伯光, 唐小东, 刘舒乐, 何洁, 张春林 (2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌, 李兴华, 徐洪磊, 程金香, 王忠岱, 肖杨 (2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿, 王钧伟 (2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博, 李巍 (2057)
《环境科学》征订启事(1652) 《环境科学》征稿简则(1789) 信息(1807, 1821, 1881, 1987) 专辑征稿通知(1863)	

水中萘普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究

马杜娟¹, 刘国光^{1*}, 吕文英¹, 姚锬¹, 周丽华², 谢成屏³

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006; 3. 信息产业部电子第五研究所, 广州 510610)

摘要: 以 120 W 汞灯为紫外光光源, 通过活性氧物种 (ROS) 的淬灭实验和溶解氧 (DO) 浓度实验和发光菌毒性实验, 对水中萘普生 (NPX) 的降解机制、反应动力学及其产物毒性进行了研究. 结果表明, NPX 的紫外光降解过程包括了直接光解和 ROS 参与的自敏化光解两个过程, 同时 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的自敏化光解贡献率分别为 0.1%、80.2%、35.7%; 溶解氧浓度实验表明, 溶解氧对萘普生的降解具有抑制作用, 而且浓度越大, 抑制效果越明显; 发光菌毒性实验表明, 萘普生光降解生成了具有较萘普生更高风险的中间产物. 本研究萘普生的所有光解实验过程均符合准一级动力学方程.

关键词: 萘普生; 光降解; 机制; 发光菌; 毒性

中图分类号: X171.5; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1782-08

Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products

MA Du-juan¹, LIU Guo-guang¹, LÜ Wen-ying¹, YAO Kun¹, ZHOU Li-hua², XIE Cheng-ping³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. China Electronic Product Reliability and Environmental Testing Research Institute Guangzhou 510610, China)

Abstract: This paper studies the degradation mechanism, the reaction kinetics and the toxicity of photolysis products of naproxen in waters under UV irradiation (120 W mercury lamp) by quenching experiments of reactive oxygen species (ROS), oxygen concentration experiment and toxicity evaluation using *Vibrio fischeri* bacteria. The results demonstrated that NPX could be degraded effectively by UV irradiation and the photolysis pathways was the sum of the degradation by direct photolysis and self-sensitization via ROS, and the contribution rates of self-sensitized photodegradation were 0.1%, 80.2%, 35.7% via $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, respectively. The effect of oxygen concentration illustrated that dissolved oxygen had an inhibitory effect on the direct photodegradation of NPX, and the higher the oxygen content, the more obvious the inhibitory effect. The toxicity evaluation illustrated the formation of some intermediate products that were more toxic than NPX during the photodegradation of NPX. The process of NPX degradation in all cases could be fitted by the pseudo first-order kinetics model.

Key words: naproxen; photodegradation; mechanism; *Vibrio fischeri*; toxicity

近年研究表明, 药物和个人护理品 (PPCPs) 作为一类新兴的污染物在地表水、地下水以及饮用水中普遍被检出^[1~3]. PPCPs 一般具有难生物降解性, 污水处理厂的活性污泥工艺仅能去除部分 PPCPs, 其余大部分 PPCPs 以原药或代谢中间产物的形态随污水的排放进入各类水环境中^[4, 5].

萘普生 (naproxen, NPX) 是一种常用的非甾体类药物, 理化参数见表 1. 主要用于抗炎、解热以及镇痛. 由于其副作用轻微且耐受性良好, 目前已成为全球最畅销的非处方药之一^[6, 7]. 水环境中 NPX 主要来源于过期药物的直接排放, 人和动物的排泄及医疗护理等. 据报道, 在公共污水处理厂中对 NPX 的去除率较低; 在污水处理厂中, NPX 的去除效率在 10%~90% 之间, 主要集中在 40%~65% 之间^[8, 9]. 由于 NPX 在污水处理厂的降解并不完全,

在各种水体中频繁地被检测出来. NPX 在污水处理厂中的浓度为 $0.1 \sim 2.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[10~14], 在地表水中的浓度为 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[13, 15, 16]. 有研究表明, 长期摄入痕量水平的 NPX 会诱发心脏病和中风, 还可能对肺部产生毒性效应^[17~20]. 因此, 人们对 NPX 在水环境中的行为应该给予更多的关注. 目前, 对 NPX 的研究主要集中在处理方法上, 提高其处理效率^[4, 21~23]; 而对 NPX 在水环境中的行为几乎没有研究.

收稿日期: 2012-08-24; 修订日期: 2012-09-21

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07211-005-03); 广东高校优秀青年创新人才培养计划项目 (LYM09070); 广东高校优秀青年创新人才培养计划项目 (LYM10086)

作者简介: 马杜娟 (1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: cuckoom2009@126.com

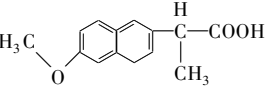
* 通讯联系人, E-mail: liugg@gdut.edu.cn

光化学反应是地表水中有机污染物发生降解和转化的一种重要途径^[1, 24, 25]. 痕量有机物不仅可能吸收光子发生直接光解或自敏化光解^[26~28], 而且可能发生由其他物质吸收光而引发的间接光解. 研究水体中污染物的光解动力学, 有助于揭示污染物的光化学降解机制^[29~32]. 但目前, 国内外几乎没有关于 NPX 的光降解机制的报道.

本研究以 NPX 为模型化合物, 考察了其在 120 W 汞灯照射下的降解行为. 通过活性氧物种的淬灭实验与溶解氧浓度实验, 着重分析了其在紫外光照射下的光解机制和动力学; 而发光菌毒性实验则评价其在光降解过程产物毒性的大小变化. 这对认识水体中 NPX 的迁移转化和评价其环境影响具有现实意义.

表 1 NPX 的理化参数^[33]

Table 1 Chemical characteristics of NPX

药物名称	CAS	结构式	MW	lgK _{ow}	pK _a	水溶度(25℃) /mg·L ⁻¹
萘普生	22204-53-1		230. 26	3. 18	4. 15	15. 9

1 材料与方法

1.1 实验仪器和试剂

SGY-II 多功能光化学反应器及配套 120 W 汞灯(主波长为 254 nm, 南京斯东柯电气设备有限公司); pHs-3C 型酸度计, (上海精科); LC-20AT 高效液相色谱仪(日本岛津); AS20500BDT-I 型超声清洁仪(AUTO SCIENCE); AL104 型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); Smart2 Pure 超纯水/纯水一体化系统(德国 TKA). 生物毒性测试仪(DXY-2 型, 中国科学院南京土壤研究所); NPX(四川西亚化工, 99% 纯度); 甲醇、乙腈为色谱纯(上海安谱科学仪器有限公司); 硫酸、氢氧化钠、冰乙酸和异丙醇(成都科试), 迭氮钠和对苯醌(上海阿拉丁)均为分析纯; 明亮发光杆菌 T3 小种冻干粉(中国科学院南京土壤研究所); 实验过程所用水均为超纯水.

1.2 NPX 溶液的配制

用甲醇配制 1 g·L⁻¹ 的 NPX 储备液于棕色容量瓶中, 并放于 4℃ 的冰箱保存. 用移液枪移取 5 mL 该储备液在超声振荡条件下逐滴滴入盛有约 250 mL 超纯水的容量瓶中, 用超纯水定容至 500 mL, 配置成 10 mg·L⁻¹ 的 NPX 水溶液, 并用硫酸或氢氧化钠调节其 pH 为 4.

1.3 光解实验

光解反应在多功能光化学反应器(图 1)中进行, 光源为 120 W 汞灯(主波长为 254 nm). 移取 20 mL 的 NPX 溶液于 25 mL 的石英试管中, 并将此试管放入旋转反应器中反应. 在这个多功能光化学反应器中配有冷却水装置和小型空气冷却系统装置,

以确保在反应过程中, NPX 反应液的温度控制在 25℃ 左右. 在反应过程中, 光源的光强采用“全光谱光功率计”(CEL-NP2000 北京中教金源公司)测定为 16.60~17.57 mW·cm⁻². 实验中, 每隔 1 min 取一个样, 所取的样品立即用高效液相色谱仪对其进行分析.

光解实验过程中, 同时设置暗对照反应. 本研究中的每组实验均做 3 次平行以消除实验误差, 结果取平均值.

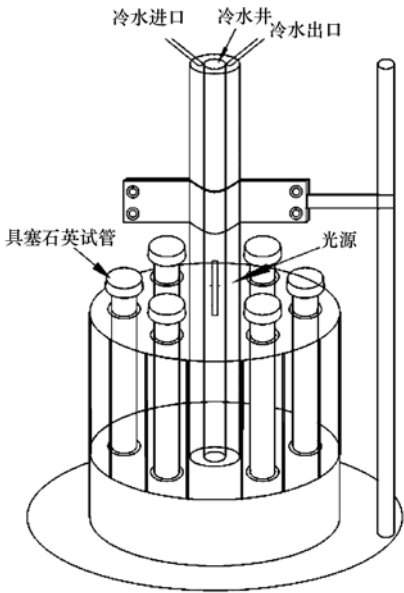


图 1 旋转光化学反应器

Fig. 1 Rotating photochemical reactor

1.4 分析方法

NPX 采用高效液相色谱法(HPLC)进行测定, 色谱条件为: 色谱柱 ZORBAX Eclipse XDB-C18(2.1 mm×150 mm, 5 μm); 流动相是乙腈-0.3% 冰乙酸

水溶液(50:50,体积比,pH 约为 3.0);检测器为光电二极管阵列检测器,检测波长为 254 nm,流速为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为 $4 \mu\text{L}$,柱温为 40°C .

1.5 发光菌毒性实验

根据国家标准方法 GB/T 15441-1995,采用明亮发光杆菌 T3 小种冻干粉作为指示生物,测试 NPX 水溶液在光解过程中的毒性变化. 对于每个时间点上的 NPX 光解样品,采用生物毒性测试仪测定其发光度,通过其对发光菌发光的抑制率来表示其毒性的大小,抑制率高,则毒性大,反之,则毒性小. 每个样品都做 3 次平行测试,同时,也设置空白样品进行对照. 由下式计算发光菌发光强度的相对抑制率 $I(\%)$

$$I = \left(1 - \frac{I_1}{I_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, I_1 为样品发光度, I_0 为对照发光度.

1.6 降解动力学

微量污染物的光降解动力学通常符合准一级动力学^[34]. 光降解速率常数 k 通常通过准一级方程来计算.

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (2)$$

式中, t 为反应时间, c 为 NPX 在 t 时刻的浓度. 当反应时间从 $0 \sim t$ 时刻时,上式积分为:

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \quad (3)$$

式中, c_0 为 NPX 的初始浓度.

直接光解半衰期为:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

在化合物的间接光解或自敏化光解反应中,通常有活性氧物种(ROS)(如 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等)的参与. 此时,光解反应动力学在严格意义上遵循二级反应动力学^[35, 36]:

$$-\frac{dc}{dt} = kcc_{\text{O}_2} \quad \text{或} \quad -\frac{dc}{dt} = kcc_{\cdot\text{OH}} \quad (5)$$

式中, c_{O_2} 和 $c_{\cdot\text{OH}}$ 分别为反应体系中 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度. 为简化数据处理,通常假定 c_{O_2} 和 $c_{\cdot\text{OH}}$ 是不变的^[36],所以:

$$-\frac{dc}{dt} = k'c \quad (6)$$

$$k' = kcc_{\text{O}_2} \quad \text{或} \quad k' = kcc_{\cdot\text{OH}} \quad (7)$$

2 结果与讨论

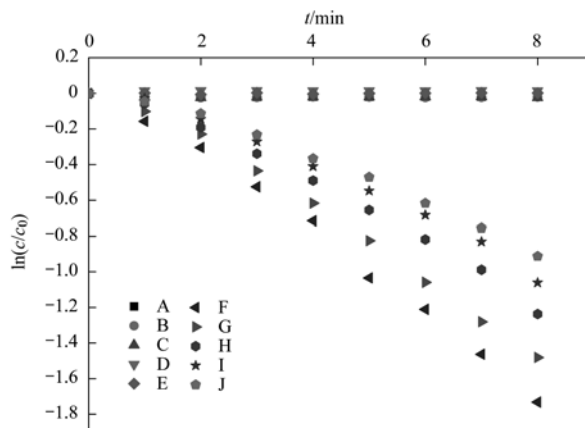
2.1 初始浓度对 NPX 降解的影响

NPX 的降解率 $\eta(\%)$ 用式(8)计算.

$$\eta = (c_0 - c)/c_0 \times 100\% \quad (8)$$

NPX 的初始浓度对其光解速率的影响,如图 2 所示,从中可以看出,在没有光照的情况下,NPX 几乎不降解,而在 120 W 汞灯的照射下,NPX 可以迅速被降解,在初始浓度为 10、20、30、40、50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,经 8 min 光照后,其对应的 NPX 的降解率分别为 82.3%、77.4%、71.0%、65.4% 和 59.8%. 这表明,NPX 的降解是源于对光子的吸收. 通过检验 $\ln(c/c_0)-t$ 的线性关系,得到相关系数 $r^2 > 0.98$,可知 NPX 的光降解服从准一级反应动力学.

从图 2 中可以看出,光解速率随着初始浓度的增大而减小. 这是由于在光解过程中,增大 NPX 的初始浓度,光子量不变,导致单位分子所得到的光子量减少,所以,最终降解速率降低. 对于很多种药物^[37~39]都符合这一特点,它们的光解速率都随着其初始浓度的增大而减小.



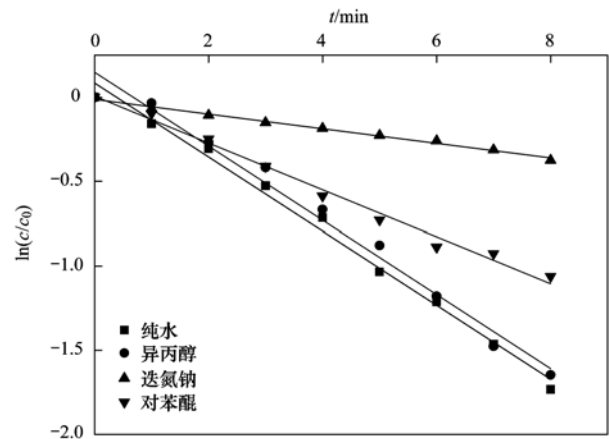
暗反应:(A) $[\text{NPX}] = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (B) $[\text{NPX}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (C) $[\text{NPX}] = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (D) $[\text{NPX}] = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (E) $[\text{NPX}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 光照:(F) $[\text{NPX}] = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (G) $[\text{NPX}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (H) $[\text{NPX}] = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (I) $[\text{NPX}] = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (J) $[\text{NPX}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 2 不同初始浓度的萘普生在不同条件下的光解过程

Fig. 2 Photodegradation of NPX at five different initial concentrations under dark and light condition

2.2 NPX 的自敏化光解机制及动力学

在光降解反应过程中,通过添加淬灭剂来检测 NPX 的光降解过程中是否存在自敏化光解. 从图 3 可以看出,添加异丙醇(isopropanol, $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂)^[40],迭氮钠(NaN_3 , $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂)^[41]和对苯醌(p -quinone, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭剂)^[35]对 NPX 的降解效率均有影响. 添加异丙醇对 NPX 的降解影响非常小,而添加 NaN_3 和对苯醌后,则明显抑制了 NPX 的光降解,由此可以推断出,在 NPX 的光降解过程中



异丙醇(100 mmol·L⁻¹)、迭氮钠(5 mmol·L⁻¹)、对苯醌(5 mmol·L⁻¹)、NPX(*c*₀ = 10 mg·L⁻¹)

图3 紫外光照下,异丙醇、迭氮钠和对苯醌对 NPX 降解动力学的影响

Fig. 3 Effects of isopropanol, NaN₃, and *p*-quinone on the photodegradation kinetics of NPX by UV irradiation

有·OH、¹O₂和O₂⁻参与的自敏化光氧化反应.

根据文献[42, 43]可以估算出·OH、¹O₂和O₂⁻对 NPX 的光降解的贡献率:

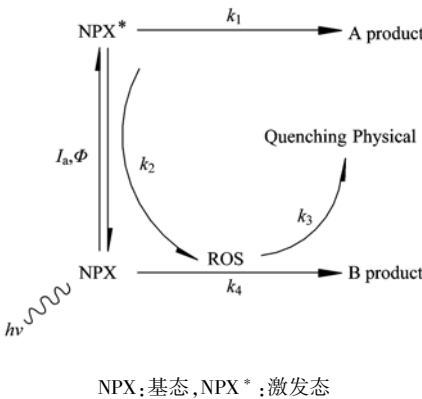
$$R_{\cdot\text{OH}} = \frac{k_{\cdot\text{OH}}}{k} \approx \frac{k - k_{\text{isopropanol}}}{k} \quad (9)$$

$$R_{^1\text{O}_2} = \frac{k_{^1\text{O}_2}}{k} \approx \frac{k_{\text{isopropanol}} - k_{\text{NaN}_3}}{k} \quad (10)$$

$$R_{\text{O}_2^{\cdot-}} = \frac{k_{\text{O}_2^{\cdot-}}}{k} \approx \frac{k - k_{p\text{-quinone}}}{k} \quad (11)$$

式中, $R_{\cdot\text{OH}}$ 、 $R_{^1\text{O}_2}$ 和 $R_{\text{O}_2^{\cdot-}}$ 分别为·OH、¹O₂和O₂⁻对NPX光降解的贡献率, k 、 $k_{\text{isopropanol}}$ 、 k_{NaN_3} 和 $k_{p\text{-quinone}}$ 为NPX分别在纯水和添加了·OH、¹O₂和O₂⁻自敏化光解过程中的速率常数.由此可以计算出,在NPX的光解过程中, $R_{\cdot\text{OH}}$ 为0.1%, $R_{^1\text{O}_2}$ 为80.2%, $R_{\text{O}_2^{\cdot-}}$ 为35.7%.据此可推测,NPX的光降解过程是:①NPX吸收光子变成具有活性的NPX* (包括¹NPX和³NPX)然后直接光解;②具有活性的NPX*将能量转移给溶液中的溶解氧生成活性氧物种ROS,由ROS对NPX进行自敏化光氧化反应进行降解.NPX的光降解过程如图4所示.光解速率常数(k)、半衰期($t_{1/2}$)和 r^2 列于表2.

以¹O₂为例,把图4简单化,如下:



NPX:基态,NPX*:激发态

图4 纯水中萘普生的光降解过程

Fig. 4 Proposed pathway for photolysis of NPX in aqueous solution

表2 不同溶液中NPX(*c*₀ = 10 mg·L⁻¹)光解动力学参数

Table 2 Photodegradation kinetic parameters of NPX in different aqueous solutions

溶液条件	<i>k</i> /min ⁻¹	<i>r</i> ²	<i>t</i> _{1/2} /min
纯水	0.219 7	0.992	3.2
异丙醇	0.219 5	0.982 7	3.2
迭氮钠	0.043 4	0.992 4	16.0
对苯醌	0.141 3	0.991 8	4.9
通 N ₂	0.269 1	0.997 1	2.6
通 O ₂	0.144 8	0.996 4	4.8



式中, I_a 为NPX的光子吸收率, ϕ 为激发态的NPX分子(NPX*)的量子产率, k_1 为NPX的直接光解速率常数, k_2 为NPX*和³O₂的二级反应速率常数, k_3 为¹O₂的物理淬灭一级速率常数, k_4 为¹O₂和NPX反应的二级速率常数.反应式(13)为直接光解过程,反应式(16)为NPX的自敏化过程.

NPX的光解过程可分为直接光解和自敏化光解两部分,通过稳态近似法可得:

$$-\frac{d[\text{NPX}]}{dt} = k_{\text{self-sensitized}} + k_{\text{direct}} = k_4[{}^1\text{O}_2][\text{NPX}] + k_1[\text{NPX}^*] \quad (17)$$

同理可得:

$$\frac{d[\text{NPX}^*]}{dt} = fI_a - k_1[\text{NPX}^*] - k_2[\text{NPX}^*][{}^3\text{O}_2] = 0 \quad (18)$$

$$[\text{NPX}^*] = \frac{fI_a}{k_1 + k_2[{}^3\text{O}_2]} \quad (19)$$

同理可得:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{NPX}^*][{}^3\text{O}_2] -$$

$$k_4[\text{NPX}][^1\text{O}_2] - k_3[^1\text{O}_2] = 0 \quad (20)$$

$$[^1\text{O}_2] = \frac{k_2[\text{NPX}^*][^3\text{O}_2]}{k_3 + k_4[\text{NPX}]} \quad (21)$$

由于 $^1\text{O}_2$ 的物理淬灭速率 k_3 为 $2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [40], 所以, k_3 远远的大于 k_4 ,即 $k_3 \gg k_4$,NPX 的初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (即 0.0434 mmol),所以,方程式(21)可以简化为:

$$[^1\text{O}_2] = \frac{k_2[\text{NPX}^*][^3\text{O}_2]}{k_3} \quad (22)$$

根据 Beer-Lambert 定律可得:

$$I_a = I_0(1 - e^{-\varepsilon b[\text{DCF}]}) \quad (23)$$

由于 NPX 的初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (即 0.022 mmol),所以 $\varepsilon b[\text{DCF}] \ll 1$,方程式(23)即可简化为:

$$I_a = I_0 \varepsilon b[\text{NPX}] \quad (24)$$

整理重排方程式(22)可得:

$$[^1\text{O}_2] = \frac{k_2[\text{NPX}^*][^3\text{O}_2]}{k_3} = \frac{fI_0 \varepsilon b[\text{NPX}]k_2[^3\text{O}_2]}{k_3(k_1 + k_2[^3\text{O}_2])} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[\text{NPX}]}{dt} = k_4[^1\text{O}_2][\text{NPX}] + k_1[\text{NPX}^*] \\ &= \frac{fI_0 \varepsilon b[\text{NPX}]k_2[^3\text{O}_2]k_4[\text{NPX}]}{k_3(k_1 + k_2[^3\text{O}_2])} + \frac{fI_0 \varepsilon b k_1[\text{NPX}]}{k_1 + k_2[^3\text{O}_2]} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\frac{v}{[\text{NPX}]} = \frac{fI_0 \varepsilon b k_2 k_4[^3\text{O}_2]}{k_3(k_1 + k_2[^3\text{O}_2])}[\text{NPX}] + \frac{fI_0 \varepsilon b k_1}{k_1 + k_2[^3\text{O}_2]} \quad (27)$$

根据方程式(27)可以看出,NPX 的初始浓度 c_0 及其在各初始浓度下对应的光解速率 v/c_0 呈一线性关系(图5),在Y轴获得的截距则为直接光解的速率,这点与文献[35]的报道相符.利用外推法将图5外推到 $c_0=0$ 这点,即在Y轴的截距,可以得到直接光解的速率常数为 0.242 min^{-1} .

2.3 溶解氧对 NPX 的光降解影响

在实验过程中以通入 O_2 和 N_2 来观察DO对NPX光降解的影响.从图6可以看出,通入 N_2 是促进NPX的降解,而通入 O_2 则抑制其降解,这表明反应体系中溶解氧浓度越低,越有利用光解反应的进行,即溶解氧的存在抑制NPX的光解.从图4的分析可推测溶解氧在NPX光反应过程中的作用:①通入 O_2 具有两方面的作用,一方面夺取激发态 NPX^* 的能量,减缓A产物的生成(NPX的直接光解过程);另一方面夺取激发态 NPX^* 能量的同时产生活性氧物种,促进B产物的生成(NPX的自敏化光解过程).②通入 N_2 ,可使反应体系中DO的含量减

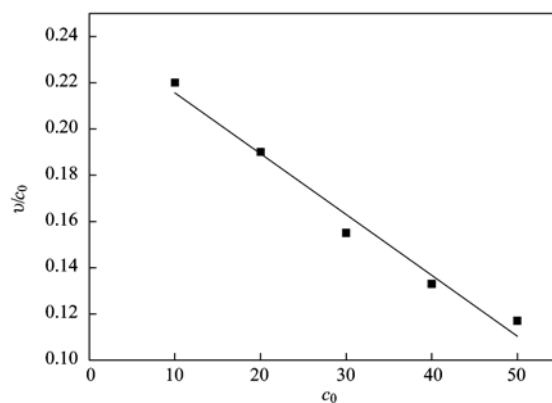


图5 萘普生的初始浓度对其准一级反应速率常数的影响

Fig. 5 Effect of initial concentrations on the pseudo-first-order rate constants for photodegradation of NPX

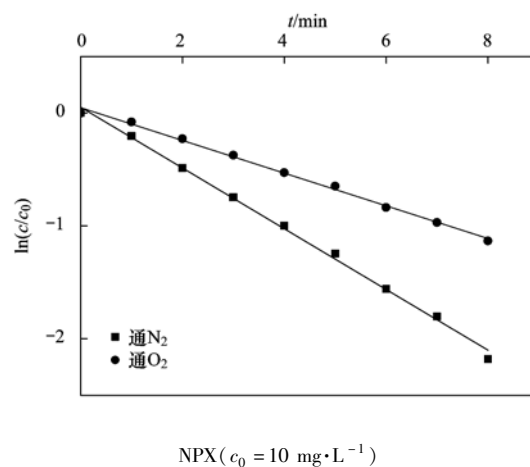


图6 通 O_2 或 N_2 时,水溶液中的光降解动力学

Fig. 6 Photodegradation kinetics of NPX in aqueous solution sparged with O_2 or N_2

少,反应体系中主要以NPX的直接光解为主,很少或几乎没有NPX的自敏化光解过程.从以上分析可以看出,体系中溶解氧含量的增加,有利于自敏化光解的进行,而不利于直接光解的进行.所以,在NPX的光解过程中,自敏化光解贡献率的增大使NPX总的光解速率降低.同时,也可以用此理论来解释光解速率随着初始浓度的增大而减小的原因,一方面是由于NPX分子的增多,光子不变,所以导致单位分子所得到的光子数降低,不利于光解的进行,而另一方面,当NPX无限稀释时,并没有自敏化光解的发生,升高NPX的初始浓度,导致自敏化光解的贡献率增加,而自敏化光解并不利于NPX光解反应的进行,所以,随着NPX初始浓度的增加,其光解速率降低.

2.4 NPX降解产物对发光菌的毒性评价

如图7所示,光照前NPX对明亮发光杆菌 T_3

小种发光的相对抑制率(I)为 23.4%,随着光解过程的进行,光解样品对明亮发光杆菌的发光抑制率稍有降低,随后升高,接着再降低,最后再升高,这种变化趋势与 NPX 的光降解过程中产物的变化趋势有关. 在光解反应初期,由于这种中间产物的种类及生成量都很少,反应主要以 NPX 的降解为主,所以,光解样品对明亮发光杆菌的发光抑制率稍有降低;而随着光解反应的进行,中间产物的种类增多,生成量也不断累积,从而表现出强大的毒性;光解到中后期时,其中一些中间产物已被降解,而另一些具有更高风险光解产物浓度积累还不够,此时光解样品对明亮发光杆菌的发光抑制率降低;而光解到后期时,具有更高风险的光解产物浓度不断增大,所以,光解样品对明亮发光杆菌的发光抑制率又升高了. 综上可知,在 NPX 的光解反应过程中,生成了具有较 NPX 而言更高风险的中间产物.

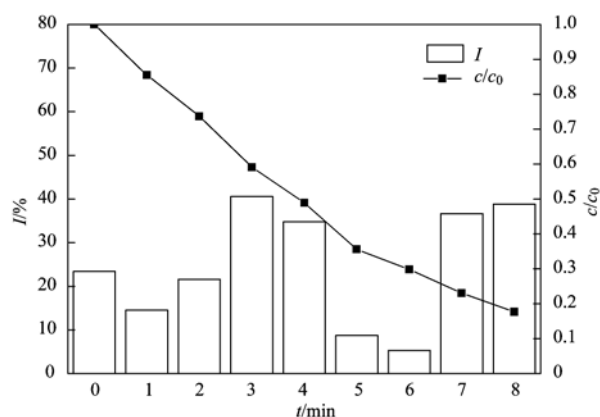


图7 萘普生的光解对发光菌的发光抑制率

Fig. 7 Bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri* by the photodegradation of naproxen

3 结论

(1)在 120 W 汞灯的照射下,NPX 可以迅速地降解;同时通过 ROS 淬灭实验对 NPX 降解效果影响研究表明,NPX 的光降解过程是包括直接光解和 ROS 参与的自敏化光解两个过程,其中 O_2 参与的 NPX 自敏化光解贡献率最大.

(2)通过通入 N_2 和 O_2 研究了溶解氧浓度对 NPX 降解效果影响,结果表明,溶解氧对 NPX 的降解具有抑制作用,溶解氧越大,抑制效果越明显;同时还表明纯水中自敏化光解的发生减慢了 NPX 的光解反应(相对于没有发生自敏化光解时).

(3)通过发光菌毒性实验测试表明,在 NPX 的光解反应过程中,生成了具有较 NPX 而言更高风险的中间产物.

(4)本研究中 NPX 所有的光解实验过程均服从准一级动力学方程.

参考文献:

- [1] Boyd G R, Reemtsma H, Grimm D A, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada[J]. Science of the Total Environment, 2003, **311**(1-3): 135-149.
- [2] Hohmann J, Freier U, Wecks M, *et al.* Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H_2O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **70**(1-4): 447-451.
- [3] Vieno N M, Härkki H, Tuhkanen T, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(14): 5077-5084.
- [4] Boyd G R, Zhang S Y, Grimm D A. Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes[J]. Water Research, 2005, **39**(4): 668-676.
- [5] Molinari R, Pirillo F, Loddo V, *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO_2 and a nanofiltration membrane reactor[J]. Catalysis Today, 2006, **118**(1-2): 205-213.
- [6] Dearmond B, Francisco C A, Lin J S, *et al.* Safety profile of over-the-counter naproxen sodium[J]. Clinical Therapeutics, 1995, **17**(4): 587-601.
- [7] Ekman E. The non-selective anti-inflammatory, Naproxen at an over-the-counter dose during arthroscopic surgery[J]. The Journal of Pain, 2012, **13**(4, Supplement): S85.
- [8] Carballa M, Omil F, Lema J M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment[J]. Water Research, 2005, **39**(19): 4790-4796.
- [9] Carballa M, Omil F, Lema J M, *et al.* Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[J]. Water Research, 2004, **38**(12): 2918-2926.
- [10] Metcalfe C D, Koenig B G, Bennie D T, *et al.* Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, **22**(12): 2872-2880.
- [11] Nakada N, Shinohara H, Murata A, *et al.* Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant[J]. Water Research, 2007, **41**(19): 4373-4382.
- [12] Santos J L, Aparicio I, Alonso E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain) [J]. Environment International, 2007, **33**(4): 596-601.
- [13] Stumpf M, Ternes T A, Wilken R D, *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil [J]. Science of the Total Environment, 1999, **225**(1-2): 135-141.
- [14] Tixier C, Singer H P, Oellers S, *et al.* Occurrence and fate of

- carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(6): 1061-1068.
- [15] Ali S, Pimentel J D, Ma C. Naproxen-induced liver injury[J]. *Hepatobiliary & Pancreatic Diseases International*, 2011, **10**(5): 552-556.
- [16] Boyd G R, Palmeri J M, Zhang S Y, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **333**(1-3): 137-148.
- [17] Fent K, Weston A A, Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals[J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, **76**(2): 122-159.
- [18] Domínguez J R, González T, Palo P, *et al.* Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs [J]. *Desalination*, 2011, **269**(1-3): 231-238.
- [19] Hasan Z, Jeon J, Jhung S H. Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic frameworks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **209-210**: 151-157.
- [20] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, *et al.* Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **348**(1-3): 93-101.
- [21] Manrique-Moreno M, Suwalsky M, Villena F, *et al.* Effects of the nonsteroidal anti-inflammatory drug naproxen on human erythrocytes and on cell membrane molecular models [J]. *Biophysical Chemistry*, 2010, **147**(1-2): 53-58.
- [22] Boreen A L, Arnold W A, Meneill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review [J]. *Aquatic Sciences-Research across Boundaries*, 2003, **65**(4): 320-341.
- [23] Katagi T. Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, **182**: 1-78.
- [24] 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 waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(5): 899-907.
- [25] Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation[J]. *Water Research*, 2008, **42**(3): 585-594.
- [26] Chen Y, Li H, Wang Z P, *et al.* Photoproducts of tetracycline and oxytetracycline involving self-sensitized oxidation in aqueous solutions: Effects of Ca²⁺ and Mg²⁺ [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23**(10): 1634-1639.
- [27] Chen Y, Hu C, Hu X X, *et al.* Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(8): 2760-2765.
- [28] 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.
- [29] Chen Y, Li H, Wang Z P, *et al.* Photodegradation of selected β -blockers in aqueous fulvic acid solutions: Kinetics, mechanism, and product analysis[J]. *Water Research*, 2012, **46**(9): 2965-2972.
- [30] García-Galán M J, Díaz-Cruz M S, Barceló D. Kinetic studies and characterization of photolytic products of sulfamethazine, sulfapyridine and their acetylated metabolites in water under simulated solar irradiation[J]. *Water Research*, 2012, **46**(3): 711-722.
- [31] Ge L K, Chen J W, Qiao X L, *et al.* Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: mechanism and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3101-3107.
- [32] Zhang N, Liu G G, Liu H J, *et al.* Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(1): 411-418.
- [33] Trenholm R A, Vanderford B J, Holady J C, *et al.* Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(11): 1990-1998.
- [34] Chen Y, Hu C, Qu J H, *et al.* Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **197**(1): 81-87.
- [35] Liu C, Qiang Z M, Tian F, *et al.* Photodegradation of etridiazole by UV radiation during drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(5): 609-615.
- [36] Rosenfeldt E J, Linden K G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(20): 5476-5483.
- [37] Doll T E, Frimmel F H. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light[J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(10): 1757-1769.
- [38] Liu B, Wu F, Deng N S. UV-light induced photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **98**(1-3): 311-316.
- [39] Neamțu M, Frimmel F H. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **369**(1-3): 295-306.
- [40] Boreen A L, Edlund B L, Cotner J B, *et al.* Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: The contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(15): 5492-5498.

- [41] 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 [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-886.
- [42] Ge L K, Chen J W, Zhang S Y, *et al.* Photodegradation of fluoroquinolone antibiotic gatifloxacin in aqueous solutions [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, **55**(15): 1495-1500.
- [43] Miolo G, Viola G, Vedaldi D, *et al.* In vitro phototoxic properties of new 6-desfluoro and 6-fluoro-8-methylquinolones [J]. *Toxicology in Vitro*, 2002, **16**(6): 683-693.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjks.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjks@rcees.ac.cn;网址:www.hjks.ac.cn

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《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)

2013年5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 15, 2013

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: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行