

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM₁₀/PM_{2.5} 采样器的研制 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)

1992~2012年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素 郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)

青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究 陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)

化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析 李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)

烧结过程 NO_x 和 SO₂ 形成规律及烧结料组成对 NO_x 排放的影响 任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)

废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究 宋磊, 张彬, 邓文 (3674)

黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响 苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)

海河流域河流生态系统健康评价 郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)

台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析 刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)

山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究 包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)

岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例 王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)

岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价 蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)

废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险 陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)

海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价 王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)

大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素 杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)

辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究 邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)

伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响 刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)

地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究 陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)

地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟 白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)

茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能 万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)

紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨 王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)

水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性 彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)

二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯砷酸的研究 王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)

碳氮比对聚氨基酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响 谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)

城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究 佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)

快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估 韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)

重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试 杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)

应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量 李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)

植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化 李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)

硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响 唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)

外生菌根真菌对 Al³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应 张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)

长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究 黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳纬莹, 苏建强 (3869)

外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究 左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)

污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究 郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)

热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响 李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)

O₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响 杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)

施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响 李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)

¹³C₁₈O₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响 陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)

表面活性剂 *Burkholderia xenovorans* LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解 陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)

耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能 信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)

微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定 吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)

电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析 王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)

铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型 王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)

天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价 马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)

水生生物基准推导中物种选择方法研究 张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)

生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究 李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)

金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能 牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)

CuO(-CeO₂)/Al₂O₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究 查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)

生物毒性检测在水质安全评价中的应用 徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)

某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析 周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)

北京市再生水利用生态环境效益评估 范育鹏, 陈卫平 (4003)

我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建 王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)

环境损害评估: 构建中国制度框架 张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)

《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)

水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性

彭娜^{1,2}, 王开峰², 刘国光^{1*}, 曾令泽², 姚锬¹, 吕文英¹

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 嘉应学院化学与环境学院, 梅州 514015)

摘要: 以高压汞灯为光源, 研究了紫外光照条件下水中普萘洛尔(PRO)的光解行为、机制及安全性. PRO 光解机制通过活性氧物种(ROS)猝灭实验来确定, 光解产物安全性通过发光菌毒性实验来评价. 结果表明, PRO 的光解速率常数(k)随初始浓度的增加而下降, 两者呈显著负相关关系($r^2 > 0.95$). 随着溶液初始 pH 的升高, PRO 的光解加快, pH 5~9 的 PRO 溶液的 k 值为 $0.0953 \sim 0.267 \text{ min}^{-1}$. ROS 猝灭实验表明, PRO 的紫外光解过程包括了激发三重态 PRO($^3\text{PRO}^*$)参与的直接光解, 以及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)参与的自敏化光解, 直接光解速率常数大于自敏化光解速率常数. 采用 FFA 探针方法测定了不同实验条件下 $^1\text{O}_2$ 的浓度, 其总体变化规律与猝灭实验所得结论一致. 发光菌毒性实验表明, PRO 光解生成了比母体化合物毒性更强的中间产物.

关键词: 普萘洛尔; 光降解; 激发三重态; 自敏化; 毒性

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3794-06 DOI: 10.13227/j.hjkk.2014.10.022

UV Photolysis of Propranolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts

PENG Na^{1,2}, WANG Kai-feng², LIU Guo-guang¹, ZENG Ling-ze², YAO Kun¹, LÜ Wen-ying¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. College of Chemistry and Environment, Jiaying University, Meizhou 514015, China)

Abstract: This paper studied the photodegradation behavior, mechanism and security of propranolol (PRO) in water under ultraviolet irradiation using the high pressure mercury lamp. The photodegradation mechanism was verified by reactive oxygen species (ROS) quenching method, and the photoproducts security was evaluated by luminescent bacteria toxicity test. The results showed that the rate of photolysis (k) of PRO decreased with increasing initial concentration, and showed a significant negative correlation ($r^2 > 0.95$). The increasing k value was also accompanied with higher pH of the solution, and the k values were $0.0953 \sim 0.267 \text{ min}^{-1}$ under pH 5-9. ROS quenching experiments showed that the PRO UV photolysis process included a triplet PRO ($^3\text{PRO}^*$) direct photolysis participation, and self-sensitized photolysis participation caused by hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). Direct photolysis rate was greater than the rate of self-sensitized photolysis. The result of $^1\text{O}_2$ steady concentration measured by FFA as the probe was consistent with the quenching method. The toxicity evaluation illustrated the formation of some intermediate photoproducts, which were more toxic than PRO.

Key words: propranolol; direct photolysis; triplet; self-sensitized photolysis; toxicity

β 受体阻滞剂是一类用来治疗心血管疾病的处方药物, 世界各国的用量都非常大, 临床上使用较多的是阿替洛尔、美托洛尔和普萘洛尔 (propranolol, PRO)^[1,2]. 这些药物及其代谢产物排出体外后通过城市污水管网而进入污水处理厂或环境水体. 据报道, β 受体阻滞剂在美国一些污水处理厂外排的污水中达到 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3], 在意大利一些河流中达到 $240 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4]. 尽管还没有研究表明, β 受体阻滞剂对人体有直接的毒性, 但多项研究表明其具有生态毒性, 对水藻、浮游生物以及鱼类的生长均存在抑制作用^[5,6].

光化学降解是去除污水处理厂出水及水环境中药物自然降解的有效途径^[7~10]. 药物的光化学降解机制包括直接光降解、自敏化光降解以及间接光降

解^[11~14]. 目前国内外对一些 β 受体阻滞剂的光降解行为及机制进行过一些研究^[9,15~17], 但主要集中在间接光解如腐殖酸敏化光解的研究方面. 部分 β 受体阻滞剂如 PRO 和吲哚洛尔在纯水中能较快光解, 对于这些药物, 相比间接光解, 直接光解和自敏化光解对于其在环境中的消除, 具有更加重要的意义. 但目前对于这些药物在纯水中的光解机制却不甚清楚, 对于其光解产物的毒性研究也很少.

因此, 本研究以 PRO 作为模型化合物, 考察了

收稿日期: 2014-02-13; 修订日期: 2014-05-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(21377031); 广东省科技计划项目(2011B030800013); 广东省人文社科省市共建重点研究基地项目(13KYKT03); 嘉应学院自然科学研究项目(12KJ02)

作者简介: 彭娜(1978~), 女, 博士研究生, 高级实验师, 主要研究方向为环境光化学, E-mail: pengna12@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liugg@gdut.edu.cn

其在高压汞灯照射下纯水中的光降解行为,并分析了 PRO 初始浓度和初始 pH 对光解速率常数的影响;通过活性氧物种(ROS)猝灭实验和单线态氧($^1\text{O}_2$)稳态浓度的测定探讨了 PRO 的紫外光降解机制;通过发光菌毒性实验评价其在光解过程中产物的毒性大小.这对于自来水厂水源水或污水处理厂出水中 PRO 的深度处理,保证供水安全以及保护环境水体具有重要的现实意义.

1 材料与方法

1.1 实验仪器和试剂

SGY-II 型多功能光化学反应仪(南京斯东柯电气设备有限公司);pHS-3C 型酸度计(上海精密科学仪器有限公司);LC-20AT 高效液相色谱仪(日本岛津公司);DXY-2 型生物毒性测试仪(中国科学院南京土壤研究所).

盐酸普萘洛尔(纯度 >99%,美国 Sigma 公司);山梨酸(纯度 >99%,美国 Sigma 公司);糠醇(FFA,纯度 >99%,美国 Sigma 公司);异甲醇、乙腈(HPLC 级,上海安谱科学仪器有限公司);明亮发光杆菌 T3 小种冻干粉(中国科学院南京土壤研究所);磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、磷酸、氢氧化钠、异丙醇和叠氮化钠等(分析纯,成都科龙化工试剂厂);实验用水均为超纯水.

1.2 实验方法

1.2.1 光解实验

(1) 初始浓度(c_0)和初始 pH 的影响

将 PRO 用超纯水溶解配制成 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液,用 pH = 7.0 的磷酸缓冲盐溶液将储备液稀释成 1、5、10、15、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列溶液.移取 20 mL PRO 稀释液于 25 mL 石英试管中,将石英试管放入光化学反应仪中进行光解.光源为 120 W 高压汞灯,主波长为 254 nm,光强为 16.60 ~ 17.57 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.光解过程在 0 ~ 25 min 取样 9 次,所取的样品立即用 HPLC 法测定 PRO 浓度.在进行 pH 的影响实验时,将 PRO 储备液分别用 pH 为 5、6、7、8、9 的磷酸缓冲盐溶液稀释至 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,获得不同 pH 的系列 PRO 溶液.随后的光解及测定方法同初始浓度实验.

(2) ROS 猝灭实验^[18]

在 PRO 溶液中,添加 $65 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的异丙醇溶液以猝灭羟基自由基($\cdot\text{OH}$),添加 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的叠氮化钠(NaN_3)以猝灭羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$),添加 $0.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的山梨酸以猝灭单线

态氧($^1\text{O}_2$)和激发三重态 $\text{PRO}(^3\text{PRO}^*)$.

(3) $^1\text{O}_2$ 稳态浓度测定

在 PRO 溶液中加入 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FFA 一同光解,隔一定时间取样用 HPLC 测定 FFA 的浓度以计算 FFA 的光解速率常数. $^1\text{O}_2$ 稳态浓度采用以下公式计算得到:



$$d[\text{FFA}]/dt = -k_{1\text{O}_2}[\text{FFA}][^1\Delta\text{O}_2]_{\text{ss}} \quad (2)$$

式中, $k_{1\text{O}_2}$ 为 FFA 与 $^1\text{O}_2$ 的反应速率常数,取 $8.3 \times 10^7 \text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[19]. $[\text{FFA}]$ 为 FFA 在 t 时刻的浓度, $[^1\Delta\text{O}_2]_{\text{ss}}$ 指 $^1\text{O}_2$ 的稳态浓度.

光解实验中每组实验均设置暗对照实验,每个处理均做 3 次平行,实验结果取平均值.

1.2.2 发光菌毒性实验

采用明亮发光杆菌 T3 小种冻干粉作为指示生物,测试 PRO 水溶液在光解过程中的毒性变化^[11].每个样品均进行 3 次平行,同时设置空白对照.

1.2.3 分析方法

PRO 采用高效液相色谱仪(HPLC)测定,色谱条件:色谱柱为 Hypersil ODS 柱($4.6 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$);流动相是乙腈, pH 3.0 的磷酸缓冲溶液(30:70,体积比);检测器为光电二极管阵列检测器,检测波长为 213 nm;流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量为 $10 \mu\text{L}$;柱温为 40°C .

FFA 采用 HPLC 法测定,色谱条件:流动相为甲醇:水(用稀磷酸调至 pH 4.0) = (20:80,体积比),检测波长 220 nm.其它色谱条件同 PRO 测定.

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对 PRO 光降解的影响

PRO 初始浓度(c_0)对其光解动力学的影响如图 1 所示,PRO 的光解符合准一级动力学.在 c_0 为 $1 \sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,PRO 的光解速率常数随着 c_0 增加而减小,光解半衰期随之延长,1、5、10、15、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PRO 溶液的光解半衰期分别为 2.38、2.99、4.04、4.61、5.36 min.相关分析表明,光解速率常数与 c_0 呈显著负相关,相关系数 $r^2 \geq 0.95$.这与报道的许多药物的光降解表现一致,如甲磺霉素和氟甲磺霉素^[20],氯贝酸和卡马西平^[21]、萘普生^[11]、双氯芬酸等.

关于 c_0 与光解速率常数的负相关关系机制,一些研究认为这是由于在光解过程中^[11,20],光源强度不变,光子量不变,随着光解物质初始浓度

的增加,单位光解物质分得的光子量减少,从而导致光解速率常数下降,而这些研究也认为除此

之外,还有一个原因是由于自敏化光解的参与导致.

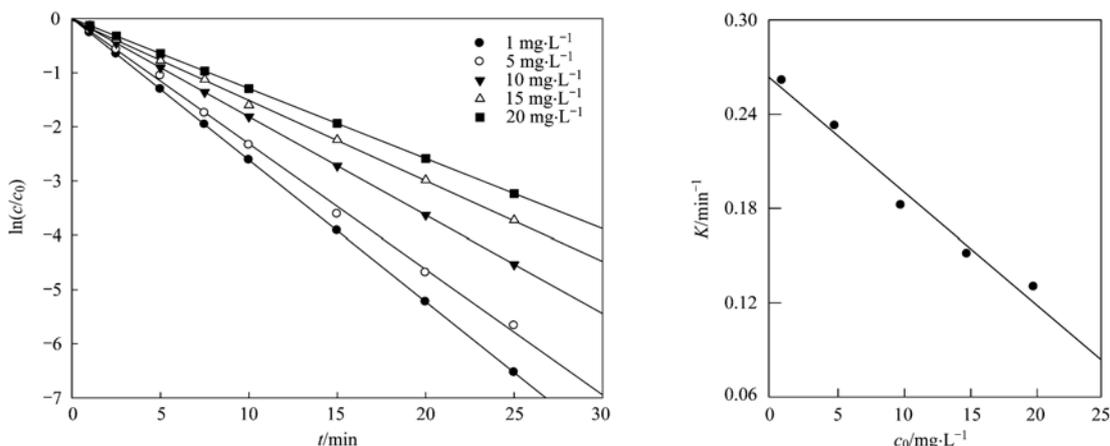


图1 初始浓度对 PRO 光解动力学的影响

Fig. 1 Effects of initial concentrations on PRO photodegradation kinetics

2.2 初始 pH 对 PRO 光降解的影响

PRO 溶液初始 pH 对光解动力学的影响如图 2 所示. 从中可以看出,光解随着溶液 pH 的升高而加快,pH 9 时的光解速率常数为 pH 5 时的 2.81 倍. 在不同 pH 条件下以不同形式存在的药物,其光解动力学显著受 pH 影响,如磺胺类、四环素类、喹诺酮类抗生素^[19,22,23]. PRO 的 pK_a 为 9.53^[24],当溶液 pH 从 5.0 升高至 9.0 时,质子化形态 PRO 的比率从 100% 下降致 75%,而去质子化 PRO 则升高至 25%. Chen 等^[25,26] 在研究腐殖酸光敏化降解胺类化合物时,认为随着 pH 的升高,去质子化氨基上未配对 N 电子的可利用性提高,这个 N 电子可快速转移至激发三重态腐殖酸,失去电子的胺类化合物从而迅速降解. 本研究中尽管不存在光敏剂,但 PRO 如果在 UV 光照射下产生激发三重态($^3\text{PRO}^*$),则

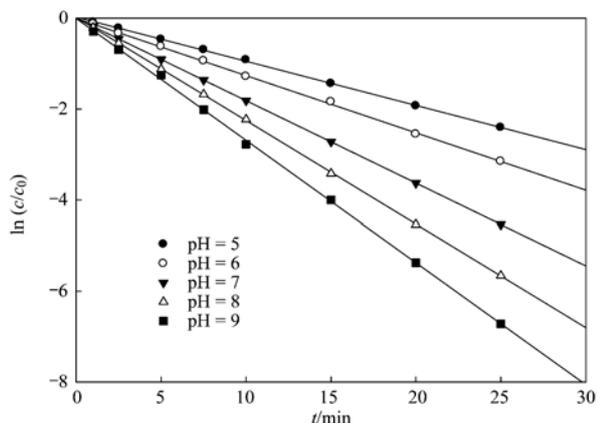


图2 初始 pH 对 PRO 光解动力学的影响

Fig. 2 Effects of initial solution pH on PRO photodegradation kinetics

在较高 pH 条件下部分 PRO 可将 N 电子转移给 $^3\text{PRO}^*$ 从而快速降解.

2.3 光解机制

为解释初始浓度和初始 pH 对 PRO 光解动力学的影响,采用猝灭实验探讨了 PRO 的光解机制,结果如图 3 所示. 从中可以看出,与 PRO 光解速率常数相比,添加异丙醇、叠氮化钠和山梨酸的 PRO 光解速率常数分别下降了 25.8%、70.8% 和 77.2%. 考虑不同猝灭剂的猝灭能力,通过式(3)~(5)计算得出, $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $^3\text{PRO}^*$ 直接光解的贡献率分别为 25.8%、32.2% 和 45.0%.

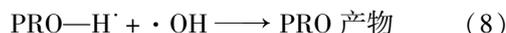
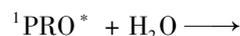
$$R_{\cdot\text{OH}} = \frac{k - k_{\text{异丙醇}}}{k} \quad (3)$$

$$R_{^1\text{O}_2} = \frac{k - k_{\text{NaN}_3}}{k} - R_{\cdot\text{OH}} \quad (4)$$

$$R_{^3\text{PRO}^*} = \frac{k - k_{\text{山梨酸}}}{k} - R_{^1\text{O}_2} \quad (5)$$

式中, $R_{\cdot\text{OH}}$ 、 $R_{^1\text{O}_2}$ 、 $R_{^3\text{PRO}^*}$ 分别为 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $^3\text{PRO}^*$ 对 PRO 光解的贡献率; k 、 $k_{\text{异丙醇}}$ 、 k_{NaN_3} 、 $k_{\text{山梨酸}}$ 分别为 PRO 在纯水中以及纯水中添加了异丙醇、 NaN_3 和山梨酸时的光解速率常数(min^{-1}).

这说明 PRO 的光解过程中存在着 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 参与的自敏化光解和 $^3\text{PRO}^*$ 参与的直接光解,光解路径如式(6)~(11)所示.



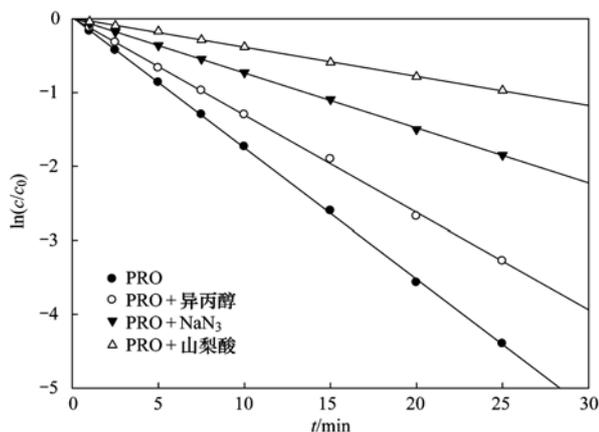


图3 异丙醇、叠氮化钠、山梨酸对 PRO 光解动力学的影响

Fig. 3 Effects of isopropanol, NaN_3 and sorbic acid on the photodegradation kinetics of PRO



简单描述 PRO 在纯水中的光降解路径为: PRO 吸收紫外光子后,生成激发单重态(${}^1\text{PRO}^*$), ${}^1\text{PRO}^*$ 可继续反应生成 PRO 产物[式(6)],或将能量传递给水分子生成 $\cdot\text{OH}$ 促进 PRO 的光解[式(8)、式(9)],或经系间窜跃生成 ${}^3\text{PRO}^*$. ${}^3\text{PRO}^*$ 可直接光解生成产物[式(7)],或将能量传递给溶解氧,生成 ${}^1\text{O}_2$ 促进 PRO 的光解[式(10)、式(11)].

为探讨不同溶液条件 PRO 的光解速率常数差异原因,比较了 pH 为 5、7、9 的 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PRO 溶液以及 pH 为 7 的 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PRO 溶液中 $\cdot\text{OH}$ 、 ${}^1\text{O}_2$ 和 ${}^3\text{PRO}^*$ 直接光解对光解的贡献率,结果如表 1 所示.

表 1 不同溶液条件 $\cdot\text{OH}$ 、 ${}^1\text{O}_2$ 自敏化光解和 ${}^3\text{PRO}^*$ 直接光解对 PRO 光解的贡献率Table 1 Contribution of $\cdot\text{OH}$, ${}^1\text{O}_2$ and ${}^3\text{PRO}^*$ for PRO photolysis

处理	光解速率常数 k/min^{-1}	${}^3\text{PRO}^*$ 直接光解贡献率/%	自敏化光解贡献率/%	
			$\cdot\text{OH}$	${}^1\text{O}_2$
$1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 7.0	0.261 2	63.1	23.3	16.6
$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 7.0	0.181 5	45.0	25.8	32.2
$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 5.0	0.095 7	37.8	21.3	43.9
$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 9.0	0.268 6	73.1	23.0	6.9

可以看出,不同溶液条件光解过程中,直接光解和自敏化光解的贡献率存在明显差异. 直接光解占比越高,PRO 的光解速率常数越大,说明 PRO 的直接光解速率常数大于自敏化光解速率常数,自敏化光解的发生不利于 PRO 的光解. 这与 Ge 等^[20]认为自敏化光解的存在降低了光解速率常数的结论一致. 在自敏化光解中, $\cdot\text{OH}$ 的贡献率基本保持不变,为 21.3% ~ 25.8%,而 ${}^1\text{O}_2$ 的贡献率随处理变化较大,可以看出 PRO 浓度越高, pH 越低, ${}^1\text{O}_2$ 贡献率越大.

为进一步验证 ${}^1\text{O}_2$ 对 PRO 光解的作用,利用 FFA 作为 ${}^1\text{O}_2$ 探针,测定了以上 4 个处理中的 ${}^1\text{O}_2$ 稳态浓度,结果如图 4 所示. 其中表明, pH 5 的 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PRO 溶液中 FFA 的光解速率常数最大,经计算,其 ${}^1\text{O}_2$ 的稳态浓度为 $4.05 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7 的 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PRO 溶液中 FFA 光解速率常数最小,其 ${}^1\text{O}_2$ 的稳态浓度为 $3.15 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 由此可以得出, ${}^1\text{O}_2$ 产生量越大, PRO 的光解速率常数越小. 因此,进一步证明了 ${}^1\text{O}_2$ 参与的自敏化光解的发生对 PRO 光解的抑制作用.

2.4 产物毒性

运用发光菌毒性测定方法监测母体化合物及其

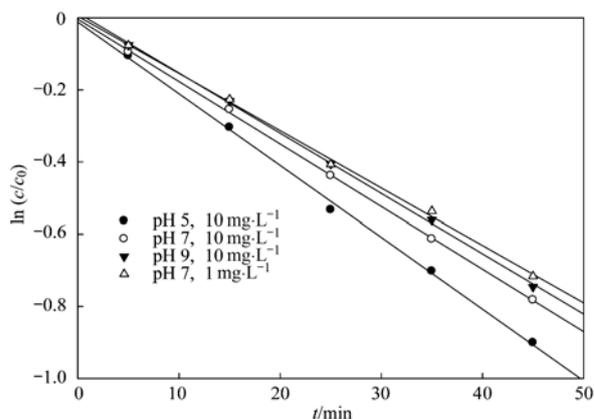


图4 FFA 在不同溶液条件 PRO 溶液中的光解动力学

Fig. 4 FFA photodegradation kinetics in PRO solution under different treatments

产物的联合毒性的变化,毒性大小用发光抑制率表示,结果如图 5 所示. 可以看出,母体化合物对发光菌的发光抑制率约为 16.8%. 光解后,发光抑制率发生变化,随着光解的进行,抑制率先降低,在光解 10 min 时达到最高值,对发光菌的发光抑制率达到 22.9%,随后下降,在 25 min 时又升高,对发光菌的发光抑制率约为 20.6%.

图 6 是 PRO 的光解产物的液相色谱图,可以看出,在 UV 照射下,PRO 主要产生 7 个中间产物,出

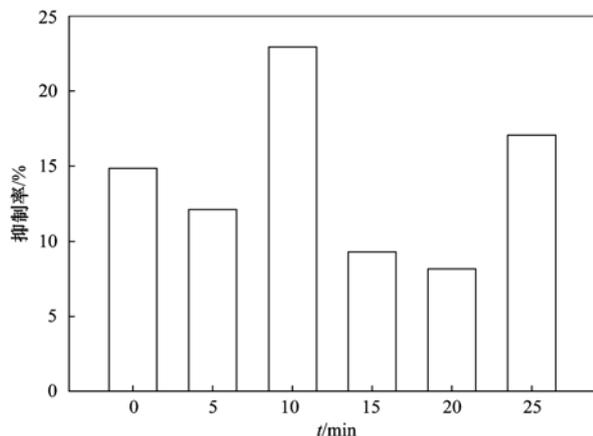
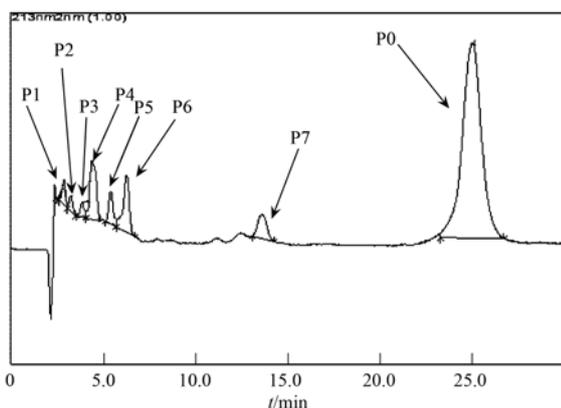


图5 PRO光解对发光菌的抑制率

Fig. 5 Bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri* by the photodegradation of PRO

峰时间都早于 PRO, 即极性要强于 PRO, 这与 PRO 在太阳光下光解产物的表现基本一致^[15]. 图 7 是 PRO 母体化合物及其产物的峰面积变化, 可以看出 PRO 的峰面积随着光解时间的延长而迅速下降.



P0: PRO, P1 ~ P7: PRO 的 7 个主要光解产物

图6 PRO及其光解产物的液相色谱图

Fig. 6 HPLC spectrum of PRO and its photoproducts

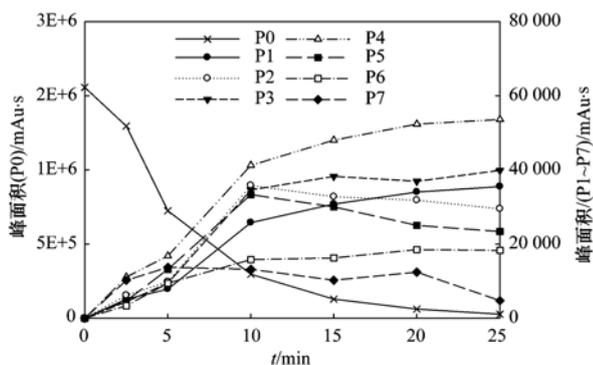


图7 PRO及其产物峰面积变化趋势

Fig. 7 Appearance/disappearance kinetics of PRO and its photoproducts

对照图 5 和图 7 可以看出, 光解 10 min 时, PRO 已降解了 80% 左右, 而反应体系对发光菌的毒性则达到了最大; 光解进行到 25 min 时, PRO 的残余浓度大约只有其起始浓度的 1.6%, 但体系仍然保持有较高的毒性, 且毒性大于 PRO 降解前的毒性.

从图 7 可以看出, 在 PRO 发生光解的 25 min 时段内, 产物浓度也在发生变化, P1、P3、P4、P6 浓度随时间增长而增大; P2、P5 浓度在 10 min 时达到最大, 其后又逐渐变小; 而 P7 浓度则是在 5 min 时达到最大, 5 ~ 20 min 区间内浓度基本稳定, 20 min 后又迅速下降.

由此可见, PRO 光解过程中产生了多种光解产物, 且产物浓度又在不断发生变化, 因此 PRO 光解过程中的反应体系是一个成分复杂体系, 各种产物对体系毒性的贡献还不清楚. 但从整体来看, 可以推测 PRO 母体化合物在降解过程中, 生成了毒性比 PRO 自身更强的中间产物. 因此在采用 UV 光解 PRO 时, 应考虑这一问题.

3 结论

(1) 在 UV 光照下, PRO 可以迅速被光降解, 光解速度随初始浓度的减小和溶液 pH 的升高而加快.

(2) 光解过程包括³PRO* 参与的直接光解和·OH、¹O₂ 参与的自敏化光解. 直接光解贡献率越高, ¹O₂ 参与的自敏化光解贡献率越低, ¹O₂ 稳态浓度越低, 光解速度越快.

(3) PRO 光解过程中产生了 7 个主要光解产物, 其中有些产物对发光菌的毒性比 PRO 的毒性更强.

参考文献:

- [1] Black J W, Stephenson J S. Pharmacology of a new adrenergic beta-receptor-blocking compound (Nethalide) [J]. The Lancet, 1962, 2(7251): 311-314.
- [2] Toda N. Vasodilating β -adrenoceptor blockers as cardiovascular therapeutics [J]. Pharmacology & Therapeutics, 2003, 100(3): 215-234.
- [3] Huggett D B, Brooks B W, Peterson B, et al. Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (b-blockers) on aquatic organisms [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, 43(2): 229-235.
- [4] Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(3): 205-209.
- [5] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Properties of fluorescent

- dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(6): 706-719.
- [6] Owen S F, Giltrow E, Huggett D B, *et al.* Comparative physiology, pharmacology and toxicology of β -blockers; Mammals versus fish[J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, **82**(3): 145-162.
- [7] Yong C, Feng W. Environmental photochemistry: Theory and application[J]. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2011, **15**(2): 1-2.
- [8] Yuan F, Hu C, Hu X X, *et al.* Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂[J]. *Water Research*, 2009, **43**(6): 1766-1774.
- [9] 邵萌, 杨佳朋, 张洪海, 等. 水体中氧氟沙星的光化学降解研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 476-480.
- [10] Chen Y, Liu Z Z, Wang Z P, *et al.* Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **194**: 202-208.
- [11] 马杜鹃, 刘国光, 吕文英, 等. 水中萘普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1782-1789.
- [12] Ge L K, Chen J W, Wei X X, *et al.* Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(7): 2400-2405.
- [13] Wenk J, von Gunten U, Canonica S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(4): 1334-1340.
- [14] 葛林科, 李凯, 杨凯, 等. UV-vis 光照下喹类抗菌药氟康唑的光化学反应类型[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3132-3136.
- [15] Piram A, Salvador A, Verne C, *et al.* Photolysis of β -blockers in environmental waters[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(8): 1265-1271.
- [16] Dantas R F, Rossiter O, Teixeira A K R, *et al.* Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **158**(2): 143-147.
- [17] Liu Q T, Willimas H E. Kinetics and degradation products for direct photolysis of-blockers in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(3): 803-811.
- [18] Xu H M, Cooper W J, Jung J, *et al.* Photosensitized degradation of amoxicillin in natural organic matter isolate solutions [J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 632-638.
- [19] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups: Identification of an SO₂ extrusion photoproduct[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(10): 3630-3638.
- [20] 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.
- [21] Doll T E, Frimmel F H. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light[J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(10): 1757-1769.
- [22] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(14): 3933-3940.
- [23] Werner J J, Arnold W A, McNeill K. Water hardness as a photochemical parameter: Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7236-7241.
- [24] Kibbey T C G, Paruchuri R, Sabatini D A, *et al.* Adsorption of beta blockers to environmental surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(15): 5349-5356.
- [25] 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.
- [26] 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.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propranolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytic Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrozoobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

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