

专论与综述

氯氟烃替代物大气化学研究*

陈忠明 李金龙

唐孝炎

(北京大学技术物理系, 北京 100871) (北京大学环境科学中心, 北京 100871)

摘要 大气平流层臭氧(大气臭氧层)由于能够吸收太阳辐射中的高能紫外线,对人类和生物起着非常重要的保护作用.氯氟烃类化合物(CFCs)已被认为是造成大气平流层臭氧耗损的主要原因,淘汰CFCs和使用替代物日趋紧迫.目前,最有应用前景的替代物是含氢氯氟烃类化合物(HCFCs)和氢氟烃类化合物(HFCs),其中有些已投入工业使用.本文总结了HCFCs和HFCs在大气中的光化学降解机制及其产物,以及产物对环境的影响.

关键词 CFCs, 大气化学, 反应机制, HCFCs, HFCs.

自从1985年南极臭氧空洞被发现以来^[1],大气平流层臭氧耗损已经成为当今人们最关注的全球性问题之一.大量用作致冷剂、喷雾剂、发泡剂和清洗剂的氯氟烃类化合物(CFCs)以及用作灭火剂的哈龙类化合物(Halons)已被认为是造成平流层臭氧耗损的主要原因.近年来的大规模观测研究结果表明,中纬度地区和北极地区的平流层也出现了严重的臭氧耗损现象.因此,人们对禁止使用CFCs和Halons的要求越来越迫切,全面使用替代物已是大势所趋.在广泛使用替代物前,有必要搞清楚它们排放入大气后的光化学反应机制和产物以及产物对环境的影响.

1 氯氟烃替代物

目前国际上正致力于开发CFCs替代物,有些替代物已投入工业使用.一些含氢的卤代烃HCFCs和HFCs可用作替代物(表1)^[2,3].由于HCFCs仍含有氯原子,它们排放到大气后,少部分或它们的部分中间产物仍可能到达平流层,释放出氯原子而破坏臭氧.显然,不含氯的替代物如HFCs等将更加理想,它们即使进入平流层后无氯放出.含3个碳的HFCs和HFEs(含氟醚类化合物)也被认为是极有潜力的替代物^[4].目前,HCFC22已被广泛用作家用空调的致冷剂,HFC134a已被国外普遍采用作

为家用冰箱和汽车空调的致冷剂,世界上HFC134a的产量正在急剧上升,并已成为使用最普遍的致冷剂替代物.

表1 一些CFCs替代物的分类及用途

替代物	分子结构式	主要用途	沸点/
HCFCs	22 CHClF ₂	致冷	-40.8
	123 CHCl ₂ CF ₃	发泡、致冷	27.8
	124 CHClF ₂ CF ₃	掺用	-12
	141b CH ₃ CCl ₂ F	发泡	32
	142b CH ₃ CClF ₂	致冷	-9.2
	225ca CHCl ₂ CF ₂ CF ₃	清洗	
	225cb CHClF ₂ CF ₂ CClF ₂	清洗	
HFCs	32 CH ₂ F ₂		-51.6
	125 CHF ₂ CF ₃		-48.6
	134a CH ₂ F ₂ CF ₃	致冷	-26.5
	143a CH ₃ CF ₃		-47.3
	152a CH ₃ CHF ₂	致冷、发泡、掺用	-24.7
HFEs		发泡	

对于替代物的选择,除了考虑其物理参数应达到和接近原CFCs的相应参数外,它们在大气中的化学行为,及其化学产物对于对流层和平流层的环境影响则是需要着重考虑的一个方面.

2 氯氟烃替代物大气去除反应

2.1 对流层

* 国家自然科学基金资助项目
收稿日期: 1997-01-05

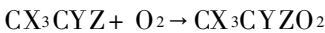
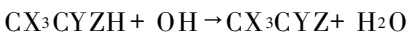
HCFCs 和 HFCs 排放进入大气中后,即与大气中的活性物种进行反应.在对流层,最主要的去除反应是与 OH 自由基的反应.由于 HCFCs 和 HFCs 是饱和卤代烃,因而与 NO₃^[5]和 O₃^[6]等氧化剂的反应非常慢,对去除 HCFCs 和 HFCs 不重要.干沉降或湿沉降等物理去除也不重要^[7]. HCFCs 和 HFCs 与 Cl 原子反应的速率常数和与 OH 自由基反应的速率常数大致上是同一量级^[2,8-13],但是对流层中 Cl 原子浓度不到 OH 自由基浓度的 1%,因而与 Cl 原子反应最多只占与 OH 自由基反应的百分之几,对 HCFCs 和 HFCs 去除的贡献不大.此外,与 Cl 原子反应的产物和与 OH 自由基反应的产物相类似.

2.2 平流层

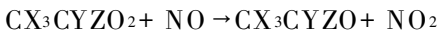
在平流层,HCFCs 和 HFCs 除了与 OH 自由基反应外,还能与 O(¹D)反应;对于 HCFCs,紫外光解也很重要.一些 HCFCs 和 HFCs 与 O(¹D)反应的速率常数已有报道^[8,9],紫外吸收截面也有报道^[7,14].总的来说,对于大气寿命长达几十年的化合物,O(¹D)反应才显得重要;对于 HCFCs,化合物分子中含有 2 个以上 Cl 原子,紫外光解反应才能与 OH 反应竞争.

3 氯氟烃替代物大气对流层降解反应机制

在对流层大气中,含氢卤代化合物 CX₃CYZH(X,Y,Z= F, Cl, H)由 OH 自由基氢摘取反应生成卤代烷基自由基,该自由基立即与 O₂ 结合生成卤代烷基过氧自由基^[7,15]

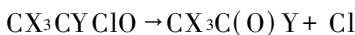


由于 CX₃CYZO₂ 与 HO₂ 和 NO₂ 的反应是可逆反应,所以 NO 与 CX₃CYZO₂ 反应是最主要的,生成卤代烷氧自由基 CX₃CYZO

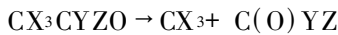


CX₃CYZO 接下去的反应,决定了 HCFCs 和 HFCs 大气降解产物的生成^[7,15-17].CX₃CYZO 自由基有 3 种可能反应途径:

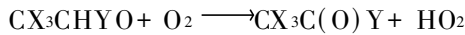
C—Cl 键断裂:



C—C 键断裂:



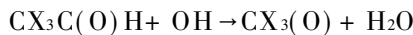
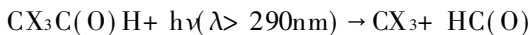
H 摘取反应(Z= H):



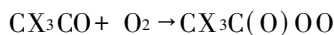
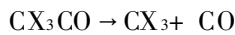
实际的反应途径和羰基类产物取决于 X, Y, X 的性质.对流层中 HCFCs 和 HFCs 降解生成的羰基化合物及 CF₃ 自由基总结在表 2 中^[2,16,18].

3.1 卤代醛类

在对流层,卤代醛类 CX₃CHO 主要去除反应是与 OH 自由基反应或发生光解



生成的 CX₃CO 既能热分解也能与 O₂ 结合生成 CX₃C(O)OO^[19,20]



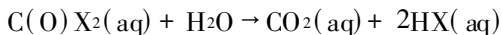
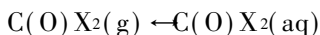
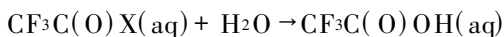
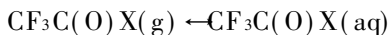
在 298K 和大气压下,随着 CCl_xF_{3-x}CO 自由基中 Cl 原子数的增加,分解的趋势越明显.在大气条件下,只有 CF₃CO,CF₂ClCO 和 CFCl₂CO 与 O₂ 结合显得重要.CX₃C(O)OO 与 NO 或 HO₂ 反应生成 CX₃CO₂,CX₃CO₂ 再分解成 CX₃ 自由基和 CO₂.CX₃ 进一步反应将生成单卤代甲醛或双卤代甲醛.

表 2 HCFCs 和 HFCs 在对流层大气中降解反应产生的羰基化合物

HCFC 或 HFC	化学式	羰基化合物或 CF ₃
HCFC22	CHF ₂ Cl	C(O)F ₂
HCFC123	CF ₃ CHCl ₂ \ = C F ₃ C(O)Cl	
HCFC124	CF ₃ CHFCl	C F ₃ C(O)F
HCFC141b	CFCl ₂ CH ₃	C FCl ₂ CHO
HCFC142b	CF ₂ ClCH ₃	C F ₂ ClCHO
HCFC225ca	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	C F ₃ CF ₂ C(O)Cl
HCFC225cb	CF ₂ ClCF ₂ CHFCl	C F ₂ ClCF ₂ C(O)F
HFC23	CHF ₃	CF ₃
HFC32	CH ₂ F ₂	C(O)F ₂
HFC125	CHF ₂ CF ₃	C(O)F ₂ + CF ₃
HFC134	CHF ₂ CHF ₂	C(O)F ₂
HFC134a	CH ₂ FCF ₃	C F ₃ C(O)F, HC(O)F+ CF ₃
HFC143a	CH ₃ CF ₃	C F ₃ CHO
HFC152a	CH ₃ CHF ₂	C(O)F ₂ , CHF ₂ CHO
HFC227ea	CF ₃ CHFCF ₃	C F ₃ C(O)F+ CF ₃

3.2 卤代羰基化合物的非均相去除

羰基卤化物($\text{C}(\text{O})\text{F}_2$, $\text{HC}(\text{O})\text{F}$, $\text{C}(\text{O})\text{FCl}$)和乙酰基卤化物($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$)都易溶于水,在水相中它们发生水解生成卤代有机酸或卤化氢和 CO_2

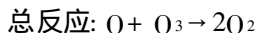
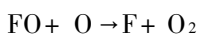
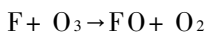


因此,在对流层,卤代羰基化合物可以通过雨去除和云水或气溶胶表面水的水解反应等非均相过程而去除。卤代羰基化合物的水解去除速率取决于气-液相的转移速率,液相中溶解亨利常数以及水解速率。三氟乙酸 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (TFA)是由 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ 和 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 水解的产物,它的大气去除主要是雨除^[21, 22]。TFA的环境归宿还不太清楚^[23-26],有证据表明有些生物能降解TFA^[27]。TFA将来可能会对湿地生态环境造成危害^[28, 29],HFC134a、HCFC123及HCFC124在大气中都将产生TFA,因而它们的工业应用前景还有待于深入研究。

4 氯氟烃替代物降解产物对大气平流层臭氧的影响

4.1 平流层F原子的释放对 O_3 的影响

某些大气寿命长的HCFCs和HFCs能进入平流层,它们在平流层中能降解产生F原子,例如 CF_3O 和 $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ 自由基与NO反应能产生的FNO在290–340nm波长范围内有强吸收^[30],能迅速光解产生F原子。实际上,HCFCs也能在平流层的降解过程中产生F原子。F原子与 O_3 反应比Cl原子与 O_3 反应快得多^[8, 9],FO与O原子反应也很快



以上催化循环过程非常快。但是F原子与 CH_4 或 H_2O 反应生成化学性质非常稳定的HF,能同F+ O_3 反应竞争,因而F原子催化循环的反

应链不可能很长,不会造成 O_3 的破坏。

4.2 CF_3O_x 和 $\text{FC}(\text{O})\text{O}_x$ 对平流层臭氧的影响

CF_3O_x 自由基(CF_3O 和 CF_3O_2)是含有 CF_3 基团的HCFCs和HFCs大气化学反应的中间产物,能在平流层参加 O_3 催化破坏过程^[31, 32],破坏机理类似于 HO_x 自由基^[33]。 CF_3O 与 O_3 反应速率常数小于 $5 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (298K)^[34-40]。估计 CF_3O_2 与 O_3 反应速率常数上限为 $1 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (298K)^[34-38]。 CF_3O 与NO反应生成 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ 和FNO^[41, 42],该反应是 CF_3O 的永久性汇。根据动力学常数和平流层微量气体浓度值,可以估计出 CF_3O_x 对 O_3 的破坏并不重要,永久性汇机制的存在更进一步降低了 CF_3O_x 破坏 O_3 的有效性。

在平流层,HC(O)F及 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ 能少量地光解生成 $\text{FC}(\text{O})$ 自由基。 $\text{FC}(\text{O})$ 与 O_2 迅速结合生成 $\text{FC}(\text{O})\text{O}_2$ 自由基^[43, 44], $\text{FC}(\text{O})\text{O}_2$ 与 O_3 反应生成 $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ 。 $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ 也能参与 O_3 破坏反应^[45],其反应速率常数上限为 $6 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (298K)^[45]。 $\text{FC}(\text{O})\text{O}_2$ 及 $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ 又能很快地与NO反应。 $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ 与NO反应生成 CO_2 和FNO,该反应是 $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ 的永久性汇。根据速率常数和平流层中NO及 O_3 浓度值,可以估算出 $\text{FC}(\text{O})\text{O}_x$ 自由基对 O_3 的破坏不重要。

5 氯氟烃替代物的ODP和GWP

表3列出了最新的一些CFCs及替代物的ODP和GWP值^[16]。与此往的数据相比,表3中有些化合物的大气寿命根据新的大气反应速率常数作了修正,从而用模式计算出了新的ODP和GWP;另外,表3中还给出了新的候选替代物的ODP和GWP值。从表3中可以看出:①与CFCs相比,HCFCs含有氢原子,其大气寿命缩短到几a到十几a,但由于分子中含有氯原子,它们仍然有一定的ODP,例如HCFC22的ODP值高达0.05。有些HCFC化合物的GWP值,如HCFC22和HCFC142b分别为4300和4200(20a),几乎与CFCs相当。②HFCs由于不含有氯原子,其ODP为0或很小

(含有 CF₃ 基团的 HFCs 由于在平流层释放 CF₃ 自由基而引起 < 10⁻⁴ 的 ODP), 但 GWP 与大气寿命和分子的结构有关, 因而造成有些 HFCs 的 GWP 较高, 而有些较低. 例如 HFC134a 的 GWP 较高, 为 3300(20a)、1300(100a) 和 420(500a), 可以同 CFCs 相比; 而 HFC152a 的 GWP 较低, 为 460(20a)、140(100a) 和 44(500a), 平均只有 HFC134a 的 1/8. 在筛选替代物时, 应该同时考虑其 ODP 和 GWP 值将对环境造成影响的大小.

表 3 CFCs, HCFCs 及 HFCs 类化合物的大气寿命, ODP 和 GWP¹⁾

化合物	化学式	大气寿命 /a	ODP		GWP/a		
			二维模式	半经验式	20	100	500
CFC11	CFCl ₃	50	1.0	1.0	6000	4000	1400
CFC12	CF ₂ Cl ₂	102	0.82	0.9	7900	8500	4200
HCFC22	CF ₂ HCl	13.3	0.04	0.05	4300	1700	520
HCFC141b	C ₂ FH ₃ Cl ₂	9.4	0.10	0.1	1800	630	200
HFC142b	C ₂ F ₂ H ₃ Cl ₂	19.5	0.05	0.066	4200	2000	630
HCFC123	C ₂ F ₃ HCl ₂	1.4	0.014		300	93	29
HCFC124	C ₂ F ₄ HCl	5.9	0.03		1500	480	150
HCFC225ca	C ₃ F ₅ HCl ₂	2.5	0.02	0.025	550	170	52
HCFC225cb	C ₃ F ₅ HCl ₂	6.6	0.02	0.03	1700	530	170
HFC23	CHF ₃	250	< 4 × 10 ⁻⁴		9200	12100	9900
HFC32	CH ₂ F ₂	6.0			1800	580	180
HFC43-10mee	C ₄ H ₂ F ₁₀	20.8			3300	1600	520
HFC125	C ₂ HF ₅	36	< 3 × 10 ⁻⁵		4800	3200	1100
HFC134	CHF ₂ CHF ₂	11.9			3100	1200	370
HFC134a	CH ₂ FCF ₃	14	< 1.5 × 10 ⁻⁵		3300	1300	420
HFC152a	CH ₃ CHF ₂	1.5		< 5 × 10 ⁻⁴		460	140
HFC143	CHF ₂ CH ₂ F	3.5			950	290	90
HFC143a	CF ₃ CH ₃	55			5200	4400	1600
HFC227ea	C ₃ HF ₇	41			4500	3300	1100
HFC236fa	C ₃ H ₂ F ₆	250			6100	8000	6600
HFC245ca	C ₃ H ₃ F ₅	7			1900	610	190

1) ODP 以 CFC11 为参考物种, GWP 以 CO₂ 为参考物种

参 考 文 献

1 Farman J C et al. . Nature, 1985, **315**: 207

2 陈忠明. 长光路 FTIR 研究氯氟烃替代物大气化学行为. 北京大学博士学位论文, 1995: 6

3 唐孝炎等. 人类共同的责任. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 28

4 Cooper D L et al. . Atmos. Environ. , 1993, **27A**(1): 117

5 Haahr N et al. . STEP-HALOCSIDE/ AFEAS Workshop, Dublin: AFEAS, May 14-16, 1991: 27

6 Atkinson R et al. . Chem. Rev. , 1984, **84**: 437

7 WMO. Global Ozone Reseach and Monitoring Project, Geneva: World Meteorological Organization, 1990, **20**(): 165

8 DeMore W B et al. . NASA/Jet Propulsion Laboratory Publication, 1992, **92-20**: 1

9 Atkinson R et al. . J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992, **21**: 1125

10 Tuazon E C et al. . Intern. J. Chem. Kinet. , 1992, **24**: 639

11 Wallington T J et al. . Chem. Phys. Lett. , 1992, **189**: 437

12 Sawersyn J P et al. . Chem. Phys. Lett. , 1992, **198**: 197

13 Warren R F et al. . Intern. J. Chem. Kinet. , 1993, **25**: 833

14 Kaye J et al. . NASA Reference Publication No. 1339, 1994

15 WMO. Global Ozone Reseach and Monitoring Project, Geneva: World Meteorological Organization, 1992, **25**: 1

16 WMO. Global Ozone Reseach and Monitoring Project, Geneva: World Meteorological Organization, 1995, **37**: 1

17 Wallington T J et al. . Environ. Sci. Technol. , 1994: **28**: 320A

18 陈忠明, 唐孝炎等. 环境科学学报, 1996, **16**(3): 258

19 Barnes I et al. . STEP-HALOCSIDE/ AFEAS Workshop, Dublin: AFEAS, March 23- 25, 1993: 157

20 Tuazon E C et al. . Environ. Sci. Technol. , 1994, **28**: 2306

21 Ball J C et al. . J. Air Waste Manage. Assoc. , 1993, **43**: 1260

22 Rodriguez J M et al. . STEP -HALOCSIDE / AFEAS Workshop, Dublin: AFEAS, March 23- 25, 1993: 104

23 Edney E O et al. . AFEAS Workshop Proceedings, Brussels: AFEAS, 22 September, 1992: 86

24 Franklin J. Chemosphere, 1993, **27**: 1565

25 AFEAS. Workshop on Decomposition of TFA in the Environment, Washington: AFEAS Administrative Organization, February 8- 9, 1994: 1

26 AFEAS. Workshop on the Environmental Fate of Trifluoroacetic Acid, Miami Beach: AFEAS Administrative Organization, March 3- 4, 1994: 1

27 Viisscher P T et al. . Nature, 1994, **369**: 729

28 Tromp T K et al. . Nature, 1995, **376**: 327

29 Schwarzbach S E et al. . Nature, 1995, **376**: 297

30 Johnston H S et al. . J. Mol. Spectrosc. , 1959, **3**: 683

31 Francisco J S et al. . Chem. Phys. Lett. , 1987, **140**: 531

32 Biggs P et al. . STEP-HALOCSIDE/ AFEAS Workshop, Dublin: AFEAS, March 23- 25, 1993: 104

33

Ko M K W et al. . Geophys. Res. Lett. , 1994, **21**: 101

34

Nielsen O J et al. . Chem. Phys. Lett. , 1993, **213**: 433

35

Maricq M M et al. . Chem. Phys. Lett. , 1993, **213**: 449

36

Fockenberg C H et al. . Chem. Phys. Lett. , 1994, **218**: 21

37

Ravishankara A R et al. . Science, 1994, **263**: 71

38

Meller R et al. . J. Photochem. photobiol. , 1995, **86**: 15

39

Turnipseed A A et al. . J. Phys. Chem. , 1994, **98**: 4594

40

Wallington T J et al. . Chem. Phys. Lett, 1993, **213**: 442

41

Bevilacqua T J et al. . J. Phys. Chem. , 1993, **97**: 3750

42

Sehested J et al. . Chem. Phys. Lett. , 1993, **206**: 369

43

Maricq M M et al. . J. Chem. Phys. , 1993, **98**: 9522

44

Wallington T J et al. . J Phys. Chem. , 1994, **98**: 2346

45

Francisco J S et al. . J. Phys. Chem. , 1990, **94**: 4791

被引次数最多的 100 种中国科技期刊

名次	被引刊名	1989—1995 年 被引次数	历年被引 总次数	名次	被引刊名	1989—1995 年 被引次数	历年被引 总次数
1	分析化学	1497	2110	51	中华消化杂志	209	288
2	科学通报	1227	1865	52	石油化工	208	372
3	高等学校化学学报	932	1165	53	遗传学报	204	507
4	中国科学 B	636	950	54	环境化学	203	316
5	分析试验室	540	703	54	中国激光	203	290
6	植物学报	520	1034	54	中华微生物学和免疫学杂志	203	299
7	化学学报	436	787	57	数学学报	201	426
8	理化检验化学分册	429	590	57	中华放射学杂志	201	327
9	物理学报	408	638	59	计算机学报	190	242
10	植物生理学通讯	372	807	60	高能物理与核物理	189	238
11	冶金分析	364	438	60	解剖学报	189	330
12	光学学报	362	480	62	中国药理学通报	187	225
13	中华医学杂志	356	779	63	中华结核和呼吸杂志	186	246
14	中华内科杂志	347	647	64	硅酸盐学报	185	307
15	中国科学 A	344	550	64	机械工程学报	185	272
16	中华外科杂志	319	672	64	生物化学杂志	185	245
17	中华血液学杂志	315	479	67	华中理工大学学报	184	215
18	中国中药杂志	313	315	68	中成药	183	191
19	药学报	304	635	69	大气科学	182	277
20	中国免疫学杂志	295	396	69	中华医学检验杂志	182	277
21	化学通报	283	463	71	园艺学报	181	347
22	中草药	281	549	72	中华流行病学杂志	180	246
23	化学试剂	274	421	73	营养学报	176	290
24	环境科学	263	415	74	中国药理学报	175	323
25	中华心血管病杂志	260	387	75	催化学报	174	277
26	物理化学学报	258	307	76	第四纪研究	173	176
27	中华肿瘤杂志	253	452	77	中国超声医学杂志	171	199
28	光谱学与光谱分析	248	292	77	中国环境科学	171	284
28	中国农业科学	248	546	79	中国药学杂志	171	175
30	地球物理学报	247	466	80	海洋学报	170	318
31	中华妇产科杂志	243	366	81	生物物理学报	169	205
32	生物化学与生物物理进展	236	445	81	土壤学报	169	439
33	高分子材料科学与工程	232	253	83	金属热处理	168	320
33	植物生理学报	232	577	83	力学学报	168	272
33	作物学报	232	446	83	色谱	168	224
36	岩矿测试	228	272	83	中医杂志	168	391
37	金属学报	226	377	87	化工学报	167	242
37	中西医结合杂志	226	553	88	病毒学报	166	216
39	应用化学	224	276	88	钢铁	166	241
39	中华骨科杂志	224	411	90	中华整形烧伤外科杂志	160	203
41	中国病理生理杂志	223	256	91	海洋与湖泊	157	340
42	上海免疫学杂志	220	356	92	环境科学学报	156	257
43	生物化学与生物物理学报	219	367	93	水利学报	155	275
44	中华病理学杂志	218	330	93	有机化学	155	219
45	自动化学报	217	281	95	中药材	154	194
46	药物分析杂志	216	328	96	北京医科大学学报	153	205
47	食品科学	215	304	97	半导体学报	150	182
48	中国地方病学杂志	214	311	97	中华神经外科杂志	150	209
49	电子学报	212	286	99	中国医药工业杂志	149	162
49	高分子学报	212	247	99	中国中西医结合杂志	149	154

Three standards of ecological evaluation were established. Ecological evaluation of the Songshan Conservation Region have been done by giving indeces and weighted average in this paper. The results showed that the protection value Songshan Conservation Region is higher. Area, structure and management of the Songshan Conservation Region can satisfy sustainable development requirement at present.

Key word: Songshan Conservation Region, ecological evaluation, index, weighted average method.

Effects of Arsenic on Algae Communities

Structure. Gao Shirong and Xiu Ruiqin et al. (Institute of Environmental Health and Engineering, CAPM, Beijing 100050): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 79—80

In this study, a simulated test of As^{3+} toxicity was carried out according to the PFU method reported by Cairns in order to approach the effects of arsenic on algae communities structure as well as to evaluate the quality of the water. The results showed that the algae communities decrease with the arsenic ion concentration increasing, and the diversity index decline distinctly with As^{3+} concentration increasing. The moving speed of algae communities reduces, but their disappearing speed quickenes with the prolongation of time. The lowest observed effect concentration (LOEC) and the no observed effect concentration (NOEC) of As^{3+} for algae communities structure were 32 or 56mg/L and 1mg/L, respectively.

Key words: arsenic pollution, algae communities, water quality evaluation.

Studies on Separating of Lignin from Pulping

Black Liquor and Lignin as a Rubber Reinforcing Agent. Jiang Tingda, Huang Wenhai and Zhang Chunping (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Envi-*

ron. Sci., **18**(4), 1997, pp. 81—82

The Lignin was recovered from basic pulping black liquor with 3 precipitating agent. Chemical modifier was selected for lignin. The modified lignin may be used as a rubber reinforcing agent.

Key words: pulping black liquor, lignin, rubber reinforcing agent, wastewater treatment.

Toxicity of Tributyltin to *Radix plicatula*.

Song Zhihui, Chen Tianyi et al. (Dept. of Environ. Sci., Nankai University, Tianjin 300071): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 83—84

The toxicity of tributyltin (TBT) to *Radix plicatula* was reported. The results showed that the 96 hours LC_{50} of TBT to *R. plicatula* was $1.17\mu\text{g/L}$. The EC_{50} (40days) of TBT to egg production was $0.10\mu\text{g/L}$, the LC_{50} of TBT to egg hatching rates was $0.17\mu\text{g/L}$.

Key words tributyltin, *Radix plicatula*, toxicity.

The Study of Atmospheric Chemistry of CFC

Substitutes. Chen Zhongming, Li Jinlong (Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871), Tang Xiaoyan (Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 85—89

Chlorofluorocarbons (CFCs) have been regarded as the main course for the depletion of stratospheric ozone. To protect the stratospheric ozone layer, the phaseout of the CFCs and the use of CFC substitutes are being implemented. At present, hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) and hydrofluorocarbons (HFCs) are the most hopeful substitutes, and some of them have been used in the industry. This paper reviews mechanisms and products of photochemical degradation of HCFCs and HFCs in the atmosphere, and the environmental effect of products.

Key words: CFC substitutes, atmospheric chemistry, reaction mechanism, products.