

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第2期

Vol.38 No.2

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京大气颗粒物和重金属铅干沉降通量及季节变化	姚利, 刘进, 潘月鹏, 田世丽, 王振波, 韦霞, 张国忠, 周保华, 王跃思 (423)
海西城市群 PM _{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价	陈衍婷, 杜文娇, 陈进生, 徐玲玲 (429)
峨边地区大气 PM _{2.5} 中汞形态污染及其与碳组分的关系	程娜, 钱冠磊, 段炼, 赵梦飞, 修光利 (438)
泰山夏季 PM _{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的分子组成及来源	孟静静, 侯战方, 刘晓迪, 邢继钊 (445)
南京北郊大气 BTEX 变化特征和健康风险评估	张玉欣, 安俊琳, 王健宇, 王俊秀, 师远哲, 刘静达, 梁静舒 (453)
长株潭城市群人为源 VOCs 排放清单及其对环境的影响	尤翔宇, 罗达通, 刘湛, 苏艳蓉 (461)
南京城市交通甲烷排放特征	张雪, 胡凝, 刘寿东, 王淑敏, 高韵秋, 赵佳玉, 张圳, 胡勇博, 李旭辉, 张国君 (469)
2003~2014 年东北三省气溶胶光学厚度变化分析	张宸赫, 赵天良, 王富, 徐祥德, 苏航, 程兴宏, 谭成好 (476)
基于增强回归树的城市 PM _{2.5} 日均值变化分析: 以常州为例	葛跃, 王明新, 孙向武, 齐今笛 (485)
重庆市燃煤电厂汞排放特征及排放量	张成, 张雅惠, 王永敏, 王定勇, 徐凤, 杨熹, 何秀清 (495)
几种可能来源对广东某地空气中二噁英的影响	付建平, 韩静磊, 于晓巍, 杨艳艳, 尹文华, 冯桂贤, 张素坤, 黄锦琼, 任明忠 (502)
养鸡场空气中抗性基因和条件致病菌污染特征	高敏, 仇天雷, 秦玉成, 王旭明 (510)
百年来滇池沉积物中不同形态氮分布及埋藏特征	吴亚林, 李帅东, 江俊武, 沈胤胤, 黄昌春, 黄涛, 杨浩, 余艳红, 罗玉 (517)
岩溶地下河补给的地表溪流溶解无机碳及其稳定同位素组成的时空变化	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶 (527)
三峡水库大宁河支流浮游植物演变过程及其驱动因素	张佳磊, 郑丙辉, 刘德富, 王丽婧, 谭纤茹 (535)
分层型水库夏季水质对极端厄尔尼诺事件的响应	邱晓鹏, 黄廷林, 曾明正, 史建超, 曹占辉 (547)
淹水-落干与季节性温度升高耦合过程对消落带沉积物氮矿化影响	林俊杰, 刘丹, 张帅, 于志国, 何立平, 余顺慧 (555)
湖泊水体中铁(III)-草酸络合物驱动有机磷光解释放磷酸根	蒋永参, 彭云霄, 刘广龙, 周易勇, 朱端卫 (563)
高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO 的制备及除磷机制	王卫东, 郝瑞霞, 张晓娴, 万京京, 钟丽燕 (572)
改性沸石湿地脱氮除磷效能及机制	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 梁奇奇, 沈耀良 (580)
几种水陆交错带植物对底质氮磷释放的抑制作用	姚程, 胡小贞, 卢少勇, 耿荣妹 (589)
模拟三峡库区消落带优势植物根系低分子量有机酸对土壤中铅的解吸动力学	何沅洁, 刘江, 江韬, 黄京晶, 成晴, 陈宏 (600)
TiO ₂ /膨润土复合材料对 Hg ²⁺ 的吸附性能研究	唐兴萍, 周雄, 张金洋, 张成, 王定勇 (608)
氨氮及 H ₂ O ₂ 对溴酸盐和消毒副产物控制的影响	王永京, 杜旭, 金萌, 冯思捷, 杨凯, 张明露, 于建伟 (616)
配水管网细菌活性影响因素	王晓丹, 赵新华 (622)
施氏矿物的化学合成及其对含 Cr(VI) 地下水吸附修复	朱立超, 刘元元, 李伟民, 牟海燕, 王婉玉, 石德智, 王涛 (629)
臭氧-混凝耦合工艺污水深度处理特性及其机制	侯瑞, 金鑫, 金鹏康, 王晓昌 (640)
单级和多级 A/O 工艺中氮的去除效果及 N ₂ O 的产生特性	郭昌梓, 张凤燕, 刘富宇, 朱超, 裴立影 (647)
有机碳源作用下厌氧氨氧化系统的脱氮效能	管勇杰, 于德爽, 李津, 齐泮晴, 魏思佳 (654)
完全混合式曝气系统运行特性及微生物群落结构解析	王硕, 徐巧, 张光生, 李激 (665)
颗粒+絮体污泥 CANON 工艺的启动与 SRT 影响研究	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (672)
游离氨调控对污泥高含固厌氧消化反应器性能的影响	戴晓虎, 何进, 严寒, 李宇, 丁月玲, 董滨, 戴翎翎 (679)
利用卷枝毛霉成球特性高效收获微藻	顾琼, 金文标, 陈远清, 郭仕达, 万超凡 (688)
零价铁对污泥高温厌氧消化过程中四环素抗性基因及第一类整合子的消减影响	魏欣, 薛顺利, 杨帆, 李响, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (697)
沈抚新城不同土地利用类型多环芳烃含量、来源及人体健康风险评价	王静, 刘明丽, 张士超, 鲁垠涛, 姚宏 (703)
河南某市驾校地表灰尘多环芳烃组成、来源与健康风险	陈轶楠, 马建华, 段海静, 魏林恒 (711)
外源微生物对植物根系修复十溴联苯醚污染底泥的强化作用	杨雷峰, 尹华, 彭辉, 李跃鹏 (721)
微生物修复油污土壤过程中氮素的变化及菌群生态效应	叶茜琼, 吴蔓莉, 陈凯丽, 李炜, 袁婧 (728)
沼泽红假单胞菌 PSB06 对辣椒根际微生物群落结构的影响	罗路云, 金德才, 左晖, 张卓, 谭新球, 张德咏, 卢向阳, 刘勇 (735)
再生水补水对河道底泥细菌群落组成与功能的影响	邱琰茗, 王广煊, 黄兴如, 郭逍宇 (743)
矿区不同植被复垦模式对土壤细菌群落结构的影响	贺龙, 李艳琴, 李彬春, 李君剑 (752)
稻田土壤固碳功能微生物群落结构和数量特征	刘琼, 魏晓梦, 吴小红, 袁红朝, 王久荣, 李裕元, 葛体达, 吴金水 (760)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤腐殖物质组成及性质的影响	赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 杨艳, 张霞, 王旭东, 张阿凤 (769)
复合菌剂秸秆堆肥对土壤碳氮含量和酶活性的影响	聂文翰, 戚志萍, 冯海玮, 孙玉静, 支月娥, 张进忠, 张丹 (783)
秸秆/生物炭施用对关中地区小麦-玉米轮作系统净增温潜势影响的对比分析	成功, 陈静, 刘晶晶, 张阿凤, 王旭东, 冯浩, 赵英 (792)
1 株氨基高效降解菌的分离鉴定及降解特性	叶杰旭, 林彤晖, 骆煜昊, 陈东之, 陈建孟 (802)
1 株异养反硝化硫细菌的分离鉴定及代谢特性	谭文勃, 马晓丹, 黄聪, 陈川, 王爱杰 (809)
连续施用污泥堆肥土壤剖面中重金属积累迁移特征及对小麦吸收重金属的影响	孙娜, 商和平, 茹淑华, 苏德纯 (815)
施氮对小麦(Ⅵ)吸收、转运和分配的影响	陈玉鹏, 彭琴, 梁东丽, 宋卫卫, 雷凌明, 喻大松 (825)
长期暴露下纳米二氧化钛对典型淡水藻体增殖与生物转化的影响	李金丽, 王振红, 严雅萌, 黄兵, 罗专溪 (832)
不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用	马锋锋, 赵保卫 (837)
《环境科学》征稿简则(526) 《环境科学》征订启事(720) 信息(678, 696, 844)	

湖泊水体中铁(Ⅲ)-草酸络合物驱动有机磷光解释放磷酸根

蒋永参¹, 彭云霄¹, 刘广龙^{1,2,*}, 周易勇², 朱端卫¹

(1. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070; 2. 中国科学院水生生物研究所, 淡水生态与生物技术国家重点实验室, 武汉 430072)

摘要: 湖泊水体中的有机磷光解释放无机磷对水柱中磷水平具有重要的影响。为了解湖泊水体中的有机磷光解释放无机磷对水柱中磷水平的影响, 本文以广泛使用的草甘膦为对象, 探讨了自然湖水中草甘膦在Fe(Ⅲ)-草酸络合物光化学作用下的形态转化过程, 并研究了水环境因素如铁、草酸盐浓度配比、溶液pH和底物浓度对释放无机磷的影响。结果表明, 紫外光和太阳光照射下, Fe(Ⅲ)-草酸络合物均可以实现草甘膦转化为无机磷。紫外光照射60 min和太阳光照射720 min后, 反应体系中的磷酸根浓度分别增至0.25 mg·L⁻¹和0.18 mg·L⁻¹。磷酸根释放量随着草甘膦浓度的升高而增大, 且增加反应体系中的Fe(Ⅲ)或草酸盐的浓度都可以提高磷酸根的释放量, 但反应体系pH的升高则显著抑制这一过程。在反应体系中添加异丙醇, 降低了磷酸根的释放量, 证实羟基自由基(·OH)是Fe(Ⅲ)-草酸络合体系中的主要活性氧物种。采用以香豆素为·OH分子探针, 确定了紫外光/Fe(Ⅲ)-草酸体系和太阳光/Fe(Ⅲ)-草酸体系中·OH的产生速率分别为0.52 × 10⁻² μmol·(L·min)⁻¹和0.03 × 10⁻² μmol·(L·min)⁻¹, 其稳态浓度分别为4.74 × 10⁻¹⁶ mol·L⁻¹和0.27 × 10⁻¹⁶ mol·L⁻¹。

关键词: 有机磷; 草甘膦; Fe(Ⅲ)-草酸络合物; 光解; 羟基自由基

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)02-0563-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201607035

Photo-induced Phosphate Release from Organic Phosphorus Decomposition Driven by Fe(Ⅲ)-oxalate Complex in Lake Water

JIANG Yong-can¹, PENG Yun-xiao¹, LIU Guang-long^{1,2,*}, ZHOU Yi-yong², ZHU Duan-wei¹

(1. College of Resources & Environment, Huazhong Agriculture University, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)

Abstract: The phosphate released from organic phosphorus photo-decomposition has a significantly influence on the phosphorus levels in the water column in lakes. In order to reveal the effect of organic phosphorus photo-decomposition on phosphate level in lake water, the phosphate released from organic phosphorus photo-decomposition driven by Fe(Ⅲ)-oxalate complex under UV-Vis and sunlight irradiation was investigated in natural lake water using glyphosate as the model organic phosphorus. The effects of pH and initial concentration of Fe(Ⅲ), oxalate and glyphosate on the phosphate released from glyphosate photolysis were studied. The results showed that phosphate could be released from glyphosate degradation by Fe(Ⅲ)-oxalate complex under UV-Vis and sunlight irradiation. The concentration of phosphate reached 0.25 mg·L⁻¹ and 0.18 mg·L⁻¹ under UV-Vis and sunlight irradiation for 60 and 720 min, respectively. The amount of phosphate released increased with the increase of the initial concentration of Fe(Ⅲ), as well as the increasing oxalate and glyphosate concentration in lake water. However, the increase of pH could significantly inhibit this process in the reaction system. The concentration of phosphorus decreased with the addition of isopropanol, which indicated that the hydroxyl radical (·OH) was one of the main active oxygen species of Fe(Ⅲ)-oxalate complex. The rates of ·OH production for Fe(Ⅲ)-oxalate/UV-Vis and Fe(Ⅲ)-oxalate/sunlight systems were 0.52 × 10⁻² μmol·(L·min)⁻¹ and 0.03 × 10⁻² μmol·(L·min)⁻¹, respectively. The steady-state concentrations of hydroxyl radical (·OH) for the Fe(Ⅲ)-oxalate/UV-Vis conditions were 4.74 × 10⁻¹⁶ mol·L⁻¹ and 0.27 × 10⁻¹⁶ mol·L⁻¹ for the Fe(Ⅲ)-oxalate/sunlight system.

Key words: organic phosphorus; glyphosate; Fe(Ⅲ)-oxalate complex; photolysis; hydroxyl radicals

湖泊富营养化导致浮游植物过量生长、蓝藻水华频发、水质恶化、生物多样性下降、水生态系统失衡, 严重威胁了人类饮用水安全, 已成为目前最为严重的水环境问题之一^[1]。一般而言, 过量的磷输入是导致湖泊富营养化的关键因素^[2]。作为湖泊中磷的主要组成部分, 有机磷在水环境中起着十分重要的作用, 在局部水体中甚至成为营养物质的主要

组分^[3,4]。同时, 有机磷可以转化为无机磷, 故将成

收稿日期: 2016-07-05; 修订日期: 2016-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41230748, 41401547); 霍英东青年教师基金项目(151078); 中央高校基本科研业务费专项(2662016PY061); 中国博士后科学基金项目(2013M540619, 2015T80855); 淡水生态与生物技术国家重点实验室开放课题项目(2015FB04)

作者简介: 蒋永参(1990~), 男, 硕士, 主要研究方向为浅水湖泊富营养化, E-mail: 1029553704@qq.com

* 通信作者, E-mail: liugl@mail.hzau.edu.cn

为潜在的可被生物利用的重要营养源,作为参与湖泊磷循环的主体,其含量在很大程度上决定了水体初级生产力水平^[5,6]。最近研究表明,光化学分解是水体中营养盐来源的重要途径之一^[7]。湖泊水体中的有机磷可以在光照条件下释放溶解态无机磷。由于该反应发生于湖泊水体表层,因此反应产生的溶解态反应磷(SRP)可以快速参与水体循环,对水体富营养化进程具有重要影响^[8,9]。然而,相关研究对参与反应的有机磷形态及其驱动力缺乏系统研究。

Fe(Ⅲ)在湖泊水体磷循环方面起着极为重要的作用。一方面,Fe(Ⅲ)可以与SRP反应生成不溶复合物而沉积大量的SRP;另一方面,Fe(Ⅲ)在水体中形成羟基氧化铁胶体也可以吸附一定量的SRP^[10]。但是值得注意的是,自然条件下,Fe(Ⅲ)易与广泛存在的有机物形成络合物,其能在紫外和太阳光辐射下,会发生一系列的光化学反应,进而影响水体中元素循环^[11]。在早期的研究中就已经发现,腐殖质-磷-Fe(Ⅲ)络合物,能够在紫外光照射下释放出溶解态磷酸盐^[12],但以往的研究却未对其机制进行深入阐明。自然水体中Fe(Ⅲ)-草酸络合物体系在光照条件下能否实现水体中有机磷向无机磷的转化,从而影响水体中磷水平尚不得知。

草甘膦(GLY)是一种磷酸酯形态的有机磷农药,其低毒性和稳定性使其在农业生产中得以广泛应用,可以随地表径流等途径而进入湖泊水体^[13]。因此,本文以草甘膦为有机磷代表,在对比研究了不同的氧化体系下草甘膦光解释放无机磷过程的基础上,重点分析了太阳光和紫外光照射下自然湖泊中

草甘膦在Fe(Ⅲ)-草酸络合物光化学作用下向磷酸根转化的过程,同时考察了环境因素如草酸盐、Fe(Ⅲ)不同浓度配比、pH和草甘膦初始浓度对磷酸根释放过程的影响,并采用活性氧分子探针验证了Fe(Ⅲ)-草酸络合物光化学反应体系中的活性氧物种及其稳态浓度。本研究将有助于系统认识湖泊水体磷素循环,以期为调控水体关键营养元素提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂

草甘膦为标准品,购自Sigma-Aldrich(美国);氯化铁、盐酸、氢氧化钠、草酸盐钠、抗坏血酸、钼酸铵、磷酸二氢钾、异丙醇均为分析纯,购买自国药集团(上海)。实验用的纯水由优普系列超纯水机(UPI-40L)提供,湖水为武汉市南湖水。

1.2 实验装置

光降解实验在PhchemⅢ型旋转式光化学反应仪(北京纽比特科技有限公司)中进行。反应器主要由一个双层石英冷阱与周围12支石英管构成,光源分别选用500 W的氙灯和300 W的高压汞灯置于石英冷阱内,12支装有反应溶液的具塞石英管(200 mm×φ50 mm,75 mL)垂直固定在冷阱外侧,将配制好的溶液置于石英反应管中,按照不同要求进行光照实验。光照实验分别使用500 W氙灯和300 W汞灯模拟太阳光和紫外光(UV-Vis)光源,其辐照光谱如图1所示,氙灯辐照光谱范围为200~1 000 nm,汞灯辐照光谱范围为200~600 nm。

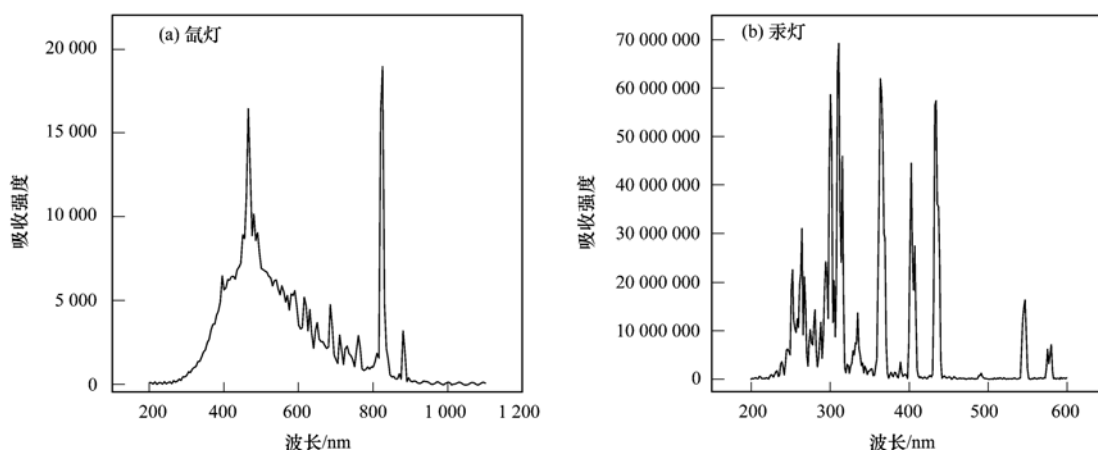


图1 氙灯和汞灯辐照光谱

Fig. 1 Spectral irradiance of xenon lamp and mercury lamp

1.3 实验方法

为研究自然湖水中的Fe(Ⅲ)-草酸络合物光化

学活性对草甘膦形态转化过程的影响,本实验采取武汉市南湖表层水,经多处取样混合后,用0.7 μm

滤膜过滤以去除浮游植物和颗粒物后使用. 其背景值如表 1 所示,由于南湖属于城市湖泊,水质受污严重,因降雨等因素影响,总磷、磷酸根等含量变化较大. 基于研究目的,分别设置湖水、湖水 + Fe(Ⅲ)、湖水 + Fe(Ⅲ)-Oxa、湖水 + 草甘膦、湖水 + 草甘膦 + Fe(Ⅲ)和湖水 + 草甘膦 + Fe(Ⅲ)-Oxa 这 6 个体系. 为便于对比,实验设定湖水中草甘膦初始浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Fe(Ⅲ)浓度分别为 0、5、10、20、50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,草酸盐浓度分别为 0、20、100、200、400 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;溶液最初 pH 设定为 4.0、6.0、8.0 和

10.0,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 调节 pH;不同底物浓度为 0.5、1.0、2.0、4.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 为进一步验证Fe(Ⅲ)-草酸络合物对湖水中有有机磷光氧化降解解释放磷酸根过程的影响,在湖水 + 草甘膦 + Fe(Ⅲ)-草酸体系中添加 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂异丙醇,异丙醇添加量为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 紫外光光照时间为 60 min,每隔 10 min 取样一次,太阳光照射时间为 720 min,每 60 min 取样一次,每个时间点的样品至少设 3 个重复,采用钼蓝分光光度法测定样品中的磷酸根浓度.

表 1 南湖上覆水基本理化指标

Table 1 Physicochemical indexes of overlying water of Nanhu Lake						
pH	TP/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TIP/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TOP/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe(Ⅲ)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
8.32	0.14~0.27	9.23~10.50	0.04~0.15	0.10~0.12	0.03~0.09	0.01~0.34

1.4 活性物种稳态浓度的测定方法

$\cdot\text{OH}$ 是环境中有机物间接光解的主要活性物种之一^[14]. 本研究以香豆素作为 $\cdot\text{OH}$ 分子探针,测定体系中 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度,香豆素可以与 $\cdot\text{OH}$ 形成具有荧光性很强的七-羟基香豆素(7-HOC)^[15]. 根据 Louit 等^[16]的报道,纯水条件下,测定 7-HOC 的产率为 28.6%,由此通过测定 7-HOC 的荧光强度,即可换算出羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的稳态浓度. 取过滤南湖水配制Fe(Ⅲ)浓度和草酸浓度分别为 $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $400\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,香豆素浓度为 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,将混合液转移至反应管中,分别在紫外和太阳光照下,每间隔 5 min 取样 5 mL,至少 3 次平行. 采用荧光光度计测定其荧光强度,激发波长: 332 nm;发射波长: 455 nm;扫描波长: 300~600 nm.

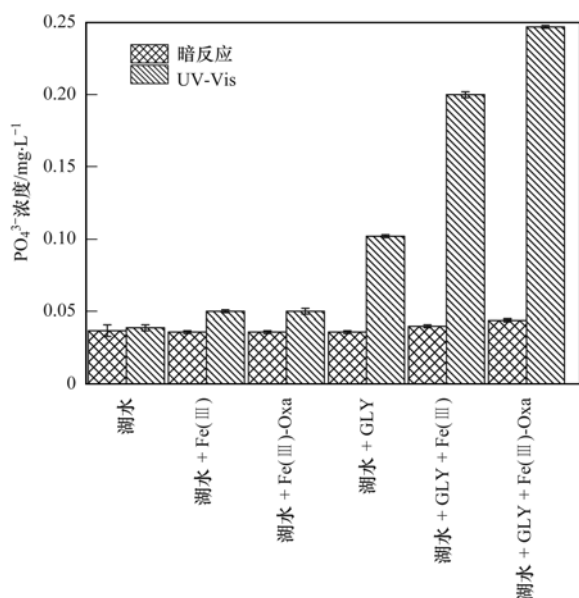
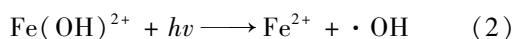
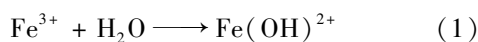
超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)也是环境中重要的活性氧物种之一^[17],其能够实现众多有机物的形态转化. 本研究以氯化氮蓝四唑(NBT)为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 分子探针,其能够与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 反应生成不溶物单甲腊和二甲腊,因此可以通过测定 NBT 的降解速率来测定水体中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的稳态浓度^[18]. 取过滤南湖水配制Fe(Ⅲ)浓度和草酸浓度分别为 $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $400\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,氯化氮蓝四唑浓度为 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合液,将混合液转移至反应管中,分别在紫外和太阳光照下,每间隔 10 min 取样 2 mL 于比色管中,稀释样品溶液至 10 mL,采用紫外分光光度计在 258 nm 条件下进行测量其吸光值,实验结果至少 3 组平行,在反应体系中均加入异丙醇 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,以消除 $\cdot\text{OH}$ 的影响.

2 结果与讨论

2.1 不同驱动力对湖泊水体中有机磷释放磷的影响

本文首先在室内模拟紫外光(UV-Vis)条件下,分别研究了不同处理下有机磷光解对水体中磷水平的贡献. 如图 2 所示,在暗反应 60 min 后,湖水处理中磷酸根含量基本不变,表明生物矿化过程对水体中磷水平不明显. 经 UV-Vis 照射 60 min 后,处理中磷酸根的含量相比暗反应增至 $0.039\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其主要是湖水中的有机磷经光照分解释放无机磷所致. 湖泊水体中的有机磷可以在生物矿化和化学分解作用下转化为无机磷^[19,20],其与水体中的环境因素及有机磷形态具有直接相关性. 部分有机磷可以直接光解转化为无机磷,部分有机磷则在水体中的天然光敏物质如 NO_3^- 、Fe(Ⅲ)、溶解性有机碳(DOM)等作用下,发生间接光解而释放磷酸根^[21]. 在湖水 + Fe(Ⅲ)/湖水 + Fe(Ⅲ)-Oxa 实验组中,由于外源添加光敏物质产生更多活性氧物质,使湖水中释放的无机磷达到了 $0.050\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由于湖水样品中有机磷的含量有限,因此,外源添加光敏物质对水体中有机磷光解释放磷酸根的贡献不大. 在湖水 + 草甘膦处理中,随着体系草甘膦的添加,光照 60 min 后,体系中磷酸根浓度增加至 $0.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这表明水体中有机磷浓度增加对其光解磷酸根具有重要影响,有机磷含量的增加可以显著提升水体磷酸根水平. 在湖水 + 草甘膦 + Fe(Ⅲ)处理中,经光照反应后,磷酸根的含量为 $0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,高于湖水 + 草甘膦处理,证明天然光敏物质可以加速有机磷向无机磷的转化速率. 事实上,Fe(Ⅲ)可以与磷酸根反应

生成不溶沉淀从而沉积磷酸根^[10],然而,在紫外光照射下,Fe(Ⅲ)存在的主要形态 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 可以光解生成 Fe(Ⅱ) 和 $\cdot\text{OH}$, 提供了有机磷光解驱动力—— $\cdot\text{OH}$ ^[22],也抑制了 Fe(Ⅲ) 与磷酸根反应而沉积磷的过程. 在自然湖水中,Fe(Ⅲ) 更易与水体中的大量小分子有机酸结合生成络合物,在光照条件下,可以快速发生光化学反应,从而影响水体中部分物质的形态转化过程^[23]. 以相同含 Fe(Ⅲ) 浓度的 Fe(Ⅲ)-草酸络合物取代 Fe(Ⅲ) 的处理中,经 60 min 光照反应后,磷酸根的含量为 $0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,高于其他对照处理,证明自然水体中的 Fe(Ⅲ)-草酸络合物对自然水体中磷的形态转化过程及水体磷水平的贡献率具有较大影响.

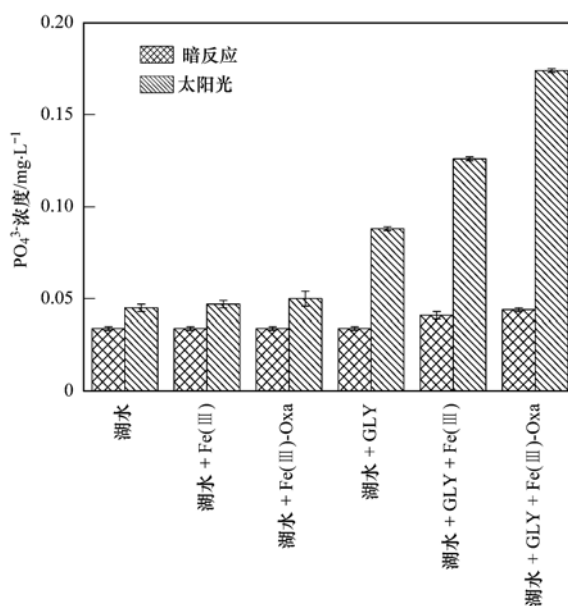


草甘膦浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe(Ⅲ) 浓度为 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
草酸盐浓度为 $400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图2 不同驱动力对湖水体中草甘膦光解释放磷的影响
Fig. 2 Influence of different driving forces on photochemical release of phosphate under UV-Vis irradiation

Fe(Ⅲ) 和 Fe(Ⅲ)-草酸络合物的光响应范围较宽,可以吸收和利用可见光而产生活性氧物种,进而氧化降解水体中的有机物,影响物质的迁移转化^[24]. Zhao 等^[25]的研究结果表明,Fe(Ⅲ)-草酸络合物可以吸收可见光而降解水体中的碘帕醇,但其降解速率低于紫外光. 然而由于紫外光只占太阳光的 5%,Fe(Ⅲ)-草酸络合物能否吸收和利用太阳光并在短时间内实现水体中有机磷向无机磷的转化及其释放速率尚未可知,因此,本文进一步研究了太阳

光照射下不同反应体系中磷酸根的释放情况. 研究体系设置与紫外光反应相同,光照时间延长为 720 min. 从图 3 可以看出,在湖水处理中,经太阳光照射 720 min 后,湖水、湖水 + Fe(Ⅲ)、湖水 + Fe(Ⅲ)-Oxa、湖水 + GLY、湖水 + GLY + Fe(Ⅲ) 及湖水 + GLY + Fe(Ⅲ)-Oxa 体系中,磷酸根浓度分别为 0.045 、 0.047 、 0.050 、 0.088 、 0.13 和 $0.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均高于暗反应处理,表明光照可以提升水体中磷酸根的释放量. 此外,湖水 + GLY + Fe(Ⅲ)-Oxa 体系中磷酸根的释放量高于其他对照处理,证明太阳光照射下 Fe(Ⅲ)-草酸络合物光化学活性对水体磷的释放具有非常重要的影响.



草甘膦浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe(Ⅲ) 浓度为 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
草酸盐浓度为 $400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图3 太阳光下不同驱动力对草甘膦光解释放磷的影响

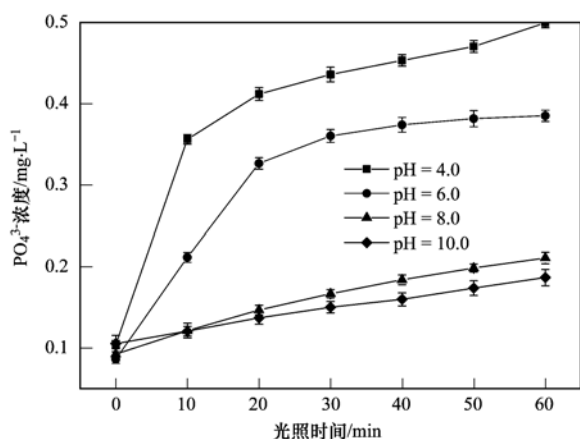
Fig. 3 Influence of different driving forces on photochemical release of phosphate under Sunlight irradiation

2.2 环境因素对 Fe(Ⅲ)-草酸络合物驱动草甘膦释放磷酸根的影响

环境因素对 Fe(Ⅲ)-草酸络合物光化学反应活性具有极为重要的影响. 因此,本研究分别探讨了草酸盐/Fe(Ⅲ) 不同浓度配比、pH 和草甘膦初始浓度对 Fe(Ⅲ)-草酸络合物驱动草甘膦光解释放磷酸根释放过程的影响. 由于紫外光照射条件下,磷酸根释放速率显著高于太阳光,因此,本研究重点探讨了紫外光照射下上述环境因素的影响. 此外,由于实验采用的自然湖水,而水中磷酸根的初始浓度变化较大,在进行环境因素的影响实验时,磷酸根的初始浓度为 $0.07 \sim 0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

水体 pH 对有机物的光化学转化过程具有重要影响,其主要通过改变有机物分子和活性物质在水溶液中的存在形态,从而影响其吸收光谱特性,最终影响光化学转化过程^[26]. 本实验首先探究了水体初始 pH 对草甘膦光解释放磷酸根的影响. 在 $[\text{GLY}] = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})] = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Oxalate}] = 400 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,分别测定体系 pH 为 4.0、6.0、8.0 和 10.0 时的磷酸根含量变化. 实验结果如图 4 所示. 经 UV-Vis 照射 60 min 后, pH 为 4.0 时,体系内磷酸根的浓度最高,达到了 $0.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 随着体系 pH 的增大,磷酸根的释放量逐渐降低. 一方面, pH 可以影响草甘膦的直接光解. 已有研究表明,升高体系的 pH 可以显著促进草甘膦光解转化为无机磷^[27]. 但是,另一方面,在 Fe(Ⅲ)-草酸络合体系中, pH 可以影响 Fe(Ⅲ) 及 Fe(Ⅲ)-草酸络合物的存在形态. 当 pH 过高时, Fe(Ⅲ) 易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,在降低了 Fe(Ⅲ) 光化学活性的同时,易吸附固定水体产生的磷酸根. 且水体中 Fe(Ⅲ)-草酸络合物主要以 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}^{2+}$ 形态存在,不同的络合物具有不同的光吸收特性和光化学活性^[28,29]. 当 pH 为 2 ~ 5 时,随 pH 升高, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 的含量逐渐减少,而 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的含量逐渐增多;当 pH 大于 6 时,随 pH 升高, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的含量逐渐减少^[30],进而抑制了 Fe(Ⅲ)-草酸络合物的光化学活性,降低了体系中磷酸根的释放量.

在 $\text{pH} = 6.0$, $[\text{GLY}] = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})]$

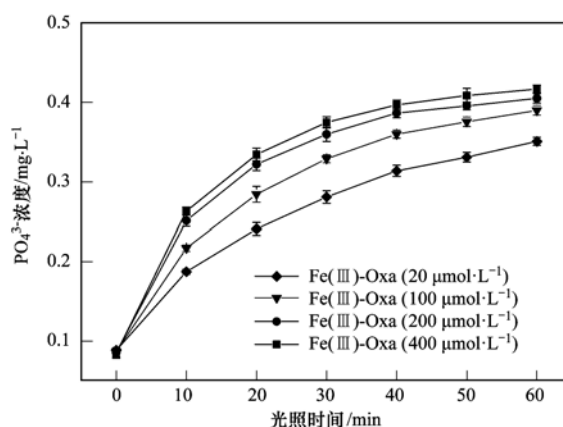


草甘膦浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})]$ 浓度 $20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
草酸盐浓度为 $400 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 初始 pH 值对湖水体中草甘膦光解释放磷的影响

Fig. 4 Influence of initial pH value on photochemical release of phosphate under UV-Vis irradiation

$= 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,研究了草酸盐浓度变化对草甘膦光解释放磷酸根过程的影响. 草酸盐浓度分别为 20、100、200 和 $400 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实验结果见图 5. 经过 UV-Vis 光照 60 min 后,草酸盐浓度为 20、100、200 和 $400 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe(Ⅲ)-草酸络合物体系中,磷酸根浓度分别为 0.32、0.35、0.38 和 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,表明随着草酸盐浓度的升高,体系中磷酸根的释放量也随着增大. 随草酸盐浓度的增加, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的数量增加^[31]. 在 UV-Vis 照射下,即可产生更多的活性氧基团,从而促进了草甘膦向磷酸根的形态转化. 此外,随着草酸盐浓度的增大, Fe(Ⅲ) 的配位数也随着增大, Fe(Ⅱ) 的产量也明显增多. 由于体系中活性氧基团的产量与 Fe(Ⅱ) 的含量具有直接相关性,也就有更多的磷酸根产生. 在 Zou 等^[32] 的报道中,当体系中的草酸含量进一步增大时,会抑制 Fe(Ⅲ)-草酸络合物的光化学活性,其主要是由于对活性氧物质的竞争所致.



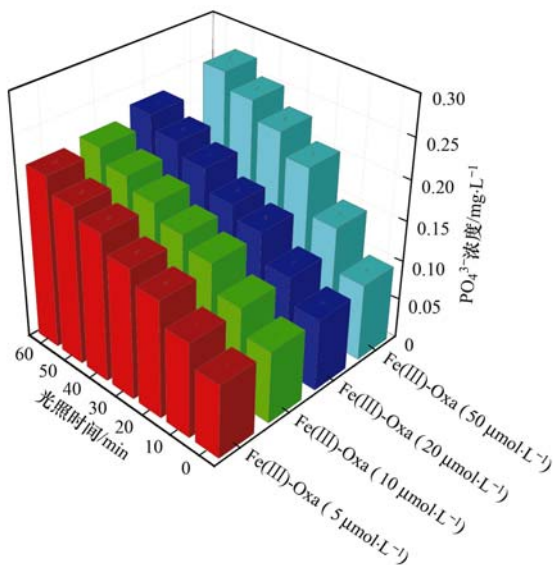
草甘膦浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{Ⅲ})]$ 浓度 $20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 草酸盐浓度对湖水体中草甘膦光解释放磷的影响

Fig. 5 Influence of oxalate concentration on photochemical release of phosphate

Fe(Ⅲ)/磷比对湖泊水体中磷的存在形态具有极为重要的影响. 早期报道已经表明,间隙水中 Fe(Ⅲ) 与磷的量比大于 2.0 时,溶液中的溶解态无机磷则会与 Fe(Ⅲ) 反应而被吸附固定不能进入水体^[33]. 在水柱表层中,溶液中的 Fe(Ⅲ) 可以光解产生 Fe(Ⅱ)^[12]. 一方面,该过程可以抑制 Fe(Ⅲ) 与磷的沉淀反应过程;另一方面,随着反应体系中 Fe(Ⅱ) 含量的增多,其可以消耗反应产生的 $\cdot\text{OH}$,从而抑制磷的释放效率^[34]. 因此,为探明 Fe(Ⅲ) 浓度对 Fe(Ⅲ)-草酸络合物光解草甘膦释放磷酸根过程的影响,本研究采用 Fe(Ⅲ) 浓度分别为 5、10、20 和 $50 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,草酸浓度为 $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,进行了

草甘膦在Fe(Ⅲ)-草酸络合体系中的磷释放量过程研究. 结果如图6所示,UV-Vis照射60 min后,在草酸盐浓度一定的情况下,随Fe(Ⅲ)浓度的增多,磷酸根浓度逐渐增加,Fe(Ⅲ)浓度为 $50\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,紫外光照60 min磷酸根浓度为 $0.28\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 这一结果表明Fe(Ⅲ)-草酸络合体系中,Fe(Ⅲ)浓度的增加,可以提升草甘膦光解转化为磷酸根的速率.



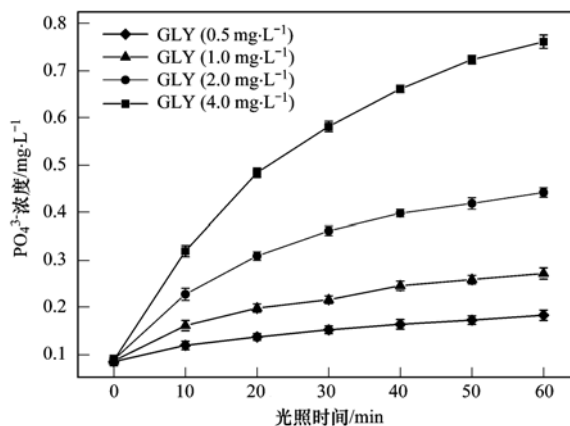
草甘膦浓度为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,草酸盐浓度为 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图6 铁离子浓度对湖水体中草甘膦光解释放磷的影响

Fig. 6 Influence of Fe(Ⅲ) concentration on photochemical release of phosphate

湖泊水体中有机磷通过直接光解和间接光解释放磷酸盐,其浓度直接关系其光解对水体中磷的贡献水平^[35]. 在UV-Vis照射, $\text{pH}=6.0$, $[\text{Fe(Ⅲ)}]=20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Oxalate}]=400\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的体系中,不同草甘膦浓度对其光解释放磷酸根的影响见图7所示. 但是经光照反应后,反应体系中磷酸根浓度显著提升. 紫外光照射60 min后,草甘膦的初始浓度为 0.50 、 1.0 、 2.0 和 $4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系中,磷酸根浓度分别为 0.15 、 0.25 、 0.42 和 $0.75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即草甘膦浓度越高,经光照直接分解产生的磷酸根含量也就越多. 在自然湖泊上覆水中溶解态有机磷的含量一般较低,但是在湖泊沉积物再悬浮过程中将会有大量的有机磷和大量的光敏物质进入上覆水,在太阳光照下将快速释放出无机磷,且对浅水湖泊而言,当发生再悬浮过程时,其上覆水中有机磷的含量急剧增大,对上覆水无机磷负荷将产生重大影响. 这部分溶解态有机磷光解释放磷酸根过程尚未见报

道,值得深入研究.



Fe(Ⅲ)浓度 $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,草酸盐浓度为 $400\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图7 草甘膦初始浓度对湖水草甘膦光解释放磷的影响

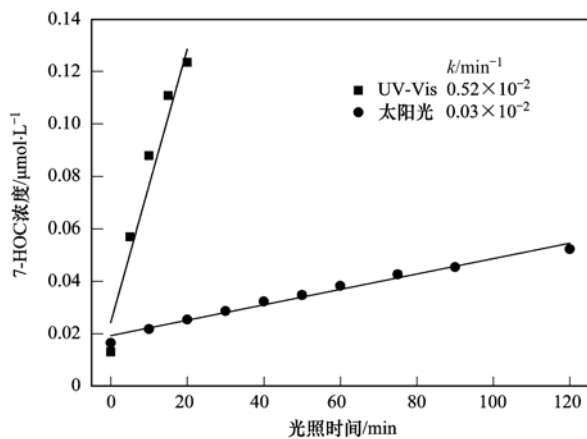
Fig. 7 Influence of initial glyphosate concentration on photochemical release of phosphate under UV-Vis irradiation

2.3 Fe(Ⅲ)-草酸络合物驱动草甘膦光解释放磷酸根的机制研究

Fe(Ⅲ)-草酸络合物可能发生的光化学反应如公式(3)~(9)所示^[36,37],其主要的活性物种为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$). 由于自然水中含有大量的溶解性有机碳、碳酸根、卤离子等物质,对这两种活性氧物质的产量及含量具有极为重要的影响. 因此,测定Fe(Ⅲ)-草酸络合物在光诱导下产生的活性氧基团的含量对了解自然水中Fe(Ⅲ)-草酸络合物驱动草甘膦光解释放磷酸根的内在机制具有极为重要的意义. 本研究先以香豆素为 $\cdot\text{OH}$ 分子探针,测定体系中 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度. 在本实验条件下,虽然自然湖水中成分复杂,但仍可以采用此方法粗略评估一下不同光照条件下Fe(Ⅲ)-草酸络合物体系中自然水中的 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度. 如图8,在紫外和太阳光下,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的产生速率可经七-羟基香豆素(7-HOC)的生成速率进行换算,当香豆素的浓度为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,仅有6.1%羟基自由基($\cdot\text{OH}$)被捕获生成7-HOC^[38]. 由以下公式计算:

$$R_{\cdot\text{OH}} = 0.286 \times k_{[\text{coumarin}]} \cdot [\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} \times [\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} \times [\text{coumarin}]$$

式中, $R_{\cdot\text{OH}}$ 为羟基自由基产生速率 $[\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}]$, $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$ 为羟基自由基稳态浓度 $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$, $[\text{coumarin}]$ 为反应体系中香豆素浓度 $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$, $k_{[\text{coumarin}]} \cdot [\cdot\text{OH}] = 6.4 \times 10^9\text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[39,40]为羟基自由基与香豆素的形成速率.



香豆素浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度 $20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
草酸盐浓度为 $400 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 8 紫外和太阳光照下 7-羟基香豆素的产率

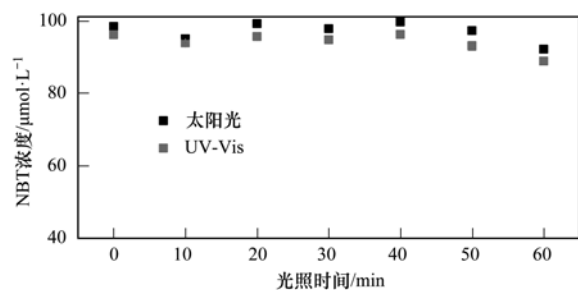
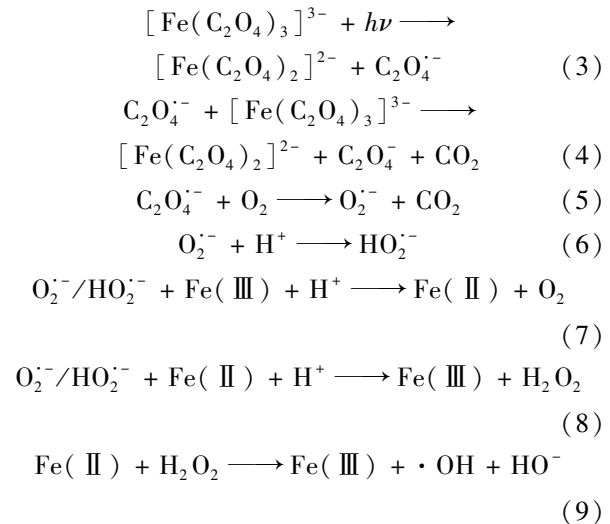
Fig. 8 Formation rate of 7-hydroxycoumarin under
UV-Vis and sunlight irradiation

通过对 7-HOC 荧光强度的测定,证实羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络合物中的主要活性物种之一. 紫外和太阳光下 7-HOC 的生成速率分别为 $0.52 \times 10^{-2} \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $0.03 \times 10^{-2} \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的稳态浓度分别为:紫外光下 $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} = 4.74 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;太阳光下 $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} = 0.27 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

根据 Liu 等^[18]的报道, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 也是 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络合物体系中一种重要的活性氧物质. 由公式(3), $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络合物可以光解产生 $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ 可以与 O_2 反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 同样可以降解有机物,使其形态结构发生改变. 本研究以氯化氮蓝四唑(NBT)为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 分子探针,由以下公式计算:

$$R_{\text{O}_2^{\cdot-}} = k_{\text{NBT}+\text{O}_2^{\cdot-}} \times [\text{NBT}][\text{O}_2^{\cdot-}]$$

式中, $R_{\text{O}_2^{\cdot-}}$ 生成速率 $[\mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}]$, $[\text{NBT}]$ 为氯化氮蓝四唑浓度 $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $[\text{O}_2^{\cdot-}]$ 为超氧阴离子自由基浓度 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $k_{\text{NBT}+\text{O}_2^{\cdot-}} = 5.88 \times 10^4 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[41] 为氯化氮蓝四唑降解速率. 通过测定 NBT 的降解速率,来测定体系中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的含量,结果如图 9 所示. 在紫外光和太阳光照射 60 min 后,紫外光照射下 NBT 的降解速率略高于太阳光体系. 但是,就总体结果而言,紫外光和太阳光照射下,自然水中 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络合体系中 NBT 均未发生明显的降解,表明 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络合体系在自然水中经光照产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的稳态浓度较低. 这一结果与 Zhao 等^[25]测定 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络合体系中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的含量结果不同,可能是由于湖水多种猝灭剂所导致的.



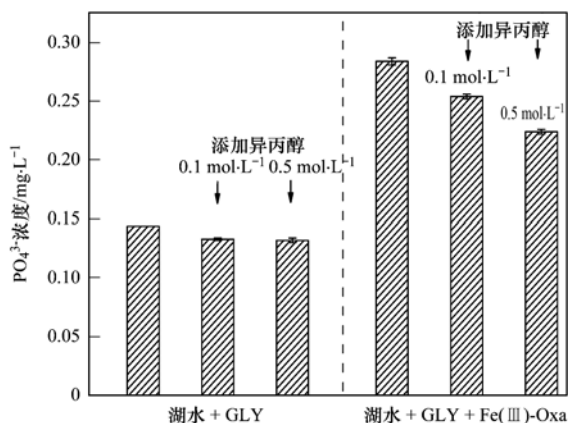
氮蓝四唑浓度为 $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度 $20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
草酸盐浓度为 $400 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 9 紫外和太阳光下氯化氮蓝四唑的降解过程

Fig. 9 Degradation of NBT under UV-Vis and sunlight radiation

根据活性氧物质稳态浓度的测定结果, $\cdot\text{OH}$ 是 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸盐光诱导有机物降解的主要活性氧基团. 为进一步探讨 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸盐对湖泊有机磷光解释放磷酸根的影响,本文以异丙醇为 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂,研究了紫外光照射条件下添加猝灭剂前后湖水+草甘膦体系与湖水+草甘膦+ $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸盐体系中磷酸根的释放情况,异丙醇的初始浓度分别为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 从图 10 可以看出,在湖水+草甘膦体系,添加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 异丙醇光照 60 min 后,磷酸根浓度由 $0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随着异丙醇浓度的提升,磷酸根浓度并未发生显著变化,表明部分磷酸根是由于水体中的草甘膦直接光解所致. 就天然湖泊而言,尽管水样中同样含有 Fe^{3+} 、 NO_3^- 等天然光敏物质,其可以在光诱导下产生活性氧基团. 然而,水体中的碳酸根、腐殖质等又竞争消耗了产生的自由基,导致了湖水+草甘膦体系中外源添加异丙醇后磷酸根释放量抑制不明显. 在湖水+草甘膦+ $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸盐体系加入异丙醇,光照 60 min 后,添加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 异丙醇处理,磷酸根浓度由 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 0.25

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,随着异丙醇浓度增加至 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,磷酸根浓度进一步降低至 $0.22\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,添加异丙醇对 Fe(III) -草酸的光催化释放磷酸根有明显的抑制作用,这一结果证明,光照条件下, Fe(III) -草酸络合物在有机磷光解释放磷酸根的过程中起着极为重要的作用。



草甘膦浓度为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe(III) 浓度 $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
草酸盐浓度为 $400\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 10 异丙醇对湖水中草甘膦光解释放磷酸根的影响

Fig. 10 Influence of isopropanol on photochemical release of phosphate under UV-Vis irradiation in lake water

3 结论

(1) 本文研究了 Fe(III) -草酸络合物驱动有机磷光解释放磷酸根的过程。结果表明紫外和太阳光下, Fe(III) -草酸络合物增大湖水中磷酸根的释放量。且这一过程显著受到环境因素的影响,一定浓度条件下增大 Fe(III) 和草酸盐的浓度均可以加速这一过程。

(2) $\cdot\text{OH}$ 是湖水中 Fe(III) -草酸络合物光化学反应的主要活性物种,紫外和太阳光照射下, $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度分别为 $4.74 \times 10^{-16}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.27 \times 10^{-16}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以异丙醇为 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂,进一步证明 Fe(III) -草酸络合物在湖水中起着重要作用。

参考文献:

- [1] Yin H B, Kong M, Fan C X. Batch investigations on P immobilization from wastewaters and sediment using natural calcium rich sepiolite as a reactive material[J]. Water Research, 2013, **47**(13): 4247-4258.
- [2] 郑西来, 张俊杰, 陈蕾. 再悬浮条件下沉积物内源磷迁移-转化机制研究进展[J]. 水科学进展, 2013, **24**(2): 287-295.
Zheng X L, Zhang J J, Chen L. Advances in the study of migration and transformation mechanisms of endogenous phosphorus via sediment resuspension[J]. Advances in Water Science, 2013, **24**(2): 287-295.
- [3] 霍守亮, 李青芹, 胥逢宇, 等. 我国不同营养状态湖泊沉积物有机磷形态分级特征研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(4): 1000-1007.
Huo S L, Li Q Q, Zan F Y, et al. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes, China[J]. Environmental Science, 2011, **32**(4): 1000-1007.
- [4] 熊强, 焦立新, 王圣瑞, 等. 滇池沉积物有机磷垂直分布特征及其生物有效性[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4118-4126.
Xiong Q, Jiao L X, Wang S R, et al. Characteristics and bioavailability of organic phosphorus from different sources of sediments in Dianchi Lake[J]. Environmental Science, 2014, **35**(11): 4118-4126.
- [5] Bai X, Ding S, Fan C, et al. Organic phosphorus species in surface sediments of a large, shallow, eutrophic lake, Lake Taihu, China[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(8-9): 2507-2513.
- [6] 左乐, 吕昌伟, 何江, 等. 微生物对冰封期湖泊沉积物中有机磷降解释放的影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4501-4508.
Zuo L, Lv C W, He J, et al. Impacts of microorganisms on degradation and release characteristics of organic phosphorus in lake sediments during freezing season [J]. Environmental Science, 2015, **36**(12): 4501-4508.
- [7] Kieber R J, Whitehead R F, Skrabal S A. Photochemical production of dissolved organic carbon from resuspended sediments[J]. Limnology and Oceanography, 2006, **51**(5): 2187-2195.
- [8] Southwell M W, Kieber R J, Mead R N, et al. Effects of sunlight on the production of dissolved organic and inorganic nutrients from resuspended sediments [J]. Biogeochemistry, 2010, **98**(1-3): 115-126.
- [9] Southwell M W, Mead R N, Luquire C M, et al. Influence of organic matter source and diagenetic state on photochemical release of dissolved organic matter and nutrients from resuspendable estuarine sediments[J]. Marine Chemistry, 2011, **126**(1-4): 114-119.
- [10] Peng J F, Wang B Z, Song Y H, et al. Adsorption and release of phosphorus in the surface sediment of a wastewater stabilization pond[J]. Ecological Engineering, 2007, **31**(2): 92-97.
- [11] Garrido-Ramírez E G, Theng B K G, Mora M L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review[J]. Applied Clay Science, 2010, **47**(3-4): 182-192.
- [12] Francko D A, Heath R T. UV-sensitive complex phosphorus: association with dissolved humic material and iron in a bog lake [J]. Limnology and Oceanography, 1982, **27**(3): 564-569.
- [13] 郭强, 田慧, 毛潇萱, 等. 珠江河口水域有机磷农药水生生态系统风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 1029-1034.
Guo Q, Tian H, Mao X X, et al. Ecological risk assessment of organophosphorus pesticides in aquatic ecosystems of pearl river estuary[J]. Environmental Science, 2014, **35**(3): 1029-1034.
- [14] Thakur R S, Chaudhary R, Singh C. Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: a review[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2010, **2**(4): 042701.
- [15] Fang X W, Mark G, von Sonntag C. OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions part I: the chemistry underlying

- the terephthalate dosimeter [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996, **3**(1): 57-63.
- [16] Louit G, Foley S, Cabillic J, *et al.* The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, **72**(2-3): 119-124.
- [17] Gamaley I A, Klyubin I V. Roles of reactive oxygen species: signaling and regulation of cellular functions[J]. *International Review of Cytology*, 1999, **188**: 203-255.
- [18] Liu G M, Zheng S R, Xing X L, *et al.* Fe(Ⅲ)-oxalate complexes mediated photolysis of aqueous alkylphenol ethoxylates under simulated sunlight conditions[J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(4): 402-408.
- [19] Van Moorleghe C, Schutter N D, Smolders E, *et al.* Bioavailability of organic phosphorus to *Pseudokirchneriella subcapitata*, as affected by phosphorus starvation: an isotope dilution study[J]. *Water Research*, 2013, **47**(9): 3047-3056.
- [20] Zhou Y Y, Song C L, Cao X Y, *et al.* Phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in sediments of a large eutrophic Chinese lake (Lake Taihu)[J]. *Hydrobiologia*, 2008, **599**(1): 119-125.
- [21] Chen Y, Wu F, Lin Y X, *et al.* Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **148**(1-2): 360-365.
- [22] Li D P, Huang Y, Fan C X, *et al.* Contributions of phosphorus on sedimentary phosphorus bioavailability under sediment resuspension conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **168**(3): 1049-1054.
- [23] 欧晓霞, 王崇, 张凤杰, 等. 三价铁及其络合物光化学行为的研究进展[J]. *环境保护科学*, 2010, **36**(4): 33-35.
- Ou X X, Wang C, Zhang F J, *et al.* Review of photochemical behavior of Fe(Ⅲ) and their complexes [J]. *Environmental Protection Science*, 2010, **36**(4): 33-35.
- [24] Gulshan F, Yanagida S, Kameshima Y, *et al.* Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution[J]. *Water Research*, 2010, **44**(9): 2876-2884.
- [25] Zhao C, Arroyo-Mora L E, DeCaprio A P, *et al.* Reductive and oxidative degradation of iopamidol, iodinated X-ray contrast media, by Fe(Ⅲ)-oxalate under UV and Visible light treatment [J]. *Water Research*, 2014, **67**: 144-153.
- [26] Silva M R A, Trovó A G, Nogueira R F P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **191**(2-3): 187-192.
- [27] Romero V, Acevedo S, Marco P, *et al.* Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the β -blocker metoprolol [J]. *Water Research*, 2016, **88**: 449-457.
- [28] Zhou D N, Wu F, Deng N S. Fe(Ⅲ)-oxalate complexes induced photooxidation of diethylstilbestrol in water [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(4): 283-291.
- [29] Hislop K A, Bolton J R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-Vis/Ferrioxalate/ H_2O_2 system[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(18): 3119-3126.
- [30] 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.
- [31] Matykiewiczová N, Kurková R, Klánová J, *et al.* Photochemically induced nitration and hydroxylation of organic aromatic compounds in the presence of nitrate or nitrite in ice [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **187**(1): 24-32.
- [32] Zuo Y G, Hoigne J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (Ⅲ)-oxalate complexes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, **26**(5): 1014-1022.
- [33] Chang Y H, Ou C C, Yeh H W, *et al.* Photo-catalytic selectivity of anthranilic acid over iron oxide incorporated titania nanoparticles: influence of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ratio of iron oxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, **412**: 67-77.
- [34] Maranger R, Pullin M J. Elemental complexation by dissolved organic matter in lakes: implications for Fe speciation and the speciation and the bioavailability of Fe and P[A]. In: Findlay S E G, Sinsabaugh R L (Eds.). *Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter* [M]. San Diego: Academic Press, 2003.
- [35] Gardolinski P C F C, Worsfold P J, McKelvie I D. Seawater induced release and transformation of organic and inorganic phosphorus from river sediments[J]. *Water Research*, 2004, **38**(3): 688-692.
- [36] Lee J, Kim J, Choi W. Oxidation of aquatic pollutants by ferrous-oxalate complexes under dark aerobic conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **274**: 79-86.
- [37] Monteagudo J M, Durán A, López-Almodóvar C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of orange II aqueous solutions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **83**(1-2): 46-55.
- [38] Katsumata H, Koike S, Kaneco S, *et al.* Degradation of reactive yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(9): 1455-1461.
- [39] Zhang J, Nosaka Y. Quantitative detection of OH radicals for investigating the reaction mechanism of various Visible-light TiO_2 photocatalysts in aqueous suspension[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(3): 1383-1391.
- [40] Singh T S, Rao B S M, Mohan H, *et al.* A pulse radiolysis study of coumarin and its derivatives [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **153**(1-3): 163-171.
- [41] Bielski B H J, Shiue G G, Bajuk S. Reduction of nitro blue tetrazolium by CO_2^- and O_2^- radicals[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1980, **84**(8): 830-833.

CONTENTS

Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Particulate Matter and Lead in Urban Beijing	YAO Li, LIU Jin, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (423)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} and Their Human Health Risks Among the Coastal City Group Along Western Taiwan Straits Region, China	CHEN Yan-ting, DU Wen-jiao, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (429)
Correlation of Speciated Mercury with Carbonaceous Components in Atmospheric PM _{2.5} in Shengsi Region	CHENG Na, QIAN Guan-lei, DUAN Lian, <i>et al.</i> (438)
Compositions and Sources of Summertime Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Mt. Taishan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, LIU Xiao-di, <i>et al.</i> (445)
Variation Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Atmosphere of Northern Suburb of Nanjing	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jian-yu, <i>et al.</i> (453)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from Anthropogenic Source in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LUO Da-tong, LIU Zhan, <i>et al.</i> (461)
Characteristics of Methane Emission from Urban Traffic in Nanjing	ZHANG Xue, HU Ning, LIU Shou-dong, <i>et al.</i> (469)
Variations in Aerosol Optical Depth over Three Northeastern Provinces of China, in 2003-2014	ZHANG Chen-he, ZHAO Tian-liang, WANG Fu, <i>et al.</i> (476)
Variation Analysis of Daily PM _{2.5} Concentrations Based on Boosted Regression Tree: A Case Study in Changzhou	GE Yue, WANG Ming-xin, SUN Xiang-wu, <i>et al.</i> (485)
Characteristics of Mercury Emissions from Coal-fired Power Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (495)
Possible Sources of PCDD/Fs in Atmosphere of a Certain District in Guangdong	FU Jian-ping, HAN Jing-lei, YU Xiao-wei, <i>et al.</i> (502)
Sources and Pollution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Conditional Pathogenic Bacteria in Concentrated Poultry Feeding Operations	GAO Min, QIU Tian-lei, QIN Yu-cheng, <i>et al.</i> (510)
Distribution and Burial Characteristics of Nitrogen Forms in Sediment of Dianchi Lake During Last Century	WU Ya-lin, LI Shuai-dong, JIANG Jun-wu, <i>et al.</i> (517)
Temporal and Spatial Variations of Dissolved Inorganic Carbon and Its Stable Isotopic Composition in the Surface Stream of Karst Groundwater Recharge	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (527)
Succession Pattern of Phytoplankton of Daning River in the Three Gorges Reservoir and Its Driving Factors	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU De-fu, <i>et al.</i> (535)
Response of the Water Quality of a Stratified Reservoir to an Extreme El Niño Event During Summer	QIU Xiao-peng, HUANG Ting-lin, ZENG Ming-zheng, <i>et al.</i> (547)
Effect of Coupling Process of Wetting-Drying Cycles and Seasonal Temperature Increasing on Sediment Nitrogen Minerization in the Water Level Fluctuating Zone	LIN Jun-jie, LIU Dan, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (555)
Photo-induced Phosphate Release from Organic Phosphorus Decomposition Driven by Fe(III)-oxalate Complex in Lake Water	JIANG Yong-can, PENG Yun-xiao, LIU Guang-long, <i>et al.</i> (563)
Preparation and Phosphorus Removal Mechanism of Highly Efficient Phosphorus Adsorbent Mg/Al-LDO	WANG Wei-dong, HAO Rui-xia, ZHANG Xiao-xian, <i>et al.</i> (572)
Efficiency and Mechanism of Nitrogen and Phosphorus Removal in Modified Zeolite Wetland	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (580)
Repression of Nitrogen and Phosphorus Release from Lakeshore Sediment by Five Littoral-zone Plants	YAO Cheng, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong, <i>et al.</i> (589)
Simulated Desorption Kinetics of Lead by the Dominant Plant Roots Released Low Molecular Weight Organic Acids from the Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	HE Yuan-jie, LIU Jiang, JIANG Tao, <i>et al.</i> (600)
Experimental Research of Hg ²⁺ Removal by TiO ₂ /Bentonite Composite	TANG Xing-ping, ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, <i>et al.</i> (608)
Impact of Ammonia and H ₂ O ₂ on Bromate and Disinfection By-products Control	WANG Yong-jing, DU Xu, JIN Meng, <i>et al.</i> (616)
Influencing Factors of Bacterial Activity in Water Distribution Networks	WANG Xiao-dan, ZHAO Xin-hua, <i>et al.</i> (622)
Adsorptive Remediation of Cr(VI) Contaminated Groundwater with Chemically Synthesized Schwertmannite	ZHU Li-chao, LIU Yuan-yuan, LI Wei-min, <i>et al.</i> (629)
Characteristics and Mechanism of Hybrid Ozonation-Coagulation Process in Wastewater Reclamation	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (640)
Nitrogen Removal Effect and Conversion Characteristics of Nitrous Oxide in Single-stage and Multi-stage A/O Processes	GUO Chang-zi, ZHANG Feng-yan, LIU Fu-yu, <i>et al.</i> (647)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX with Different Organic Carbon Sources	GUAN Yong-jie, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (654)
Operational Performance and Microbial Community Structure in a Completely Mixed Aeration System	WANG Shuo, XU Qiao, ZHANG Guang-sheng, <i>et al.</i> (665)
Start-up of Combined Floc-granule CANON Process and the Effects of SRT on Reactor Performance	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (672)
Effects of Free Ammonia Regulation on the Performance of High Solid Anaerobic Digesters with Dewatered Sludge	DAI Xiao-hu, HE Jin, YAN Han, <i>et al.</i> (679)
Highly Efficient Bioflocculation of Microalgae Using <i>Mucor circinelloides</i>	GU Qiong, JIN Wen-biao, CHEN Yuan-qing, <i>et al.</i> (688)
Effect of Zero Valent Iron on the Decline of Tetracycline Resistance Genes and Class 1 Integrins During Thermophilic Anaerobic Digestion of Sludge	WEI Xin, XUE Shun-li, YANG Fan, <i>et al.</i> (697)
Concentration, Sources and Ecological Risks of PAHs of Different Land Use Types in Shenfu New City	WANG Jing, LIU Ming-li, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (703)
Compositions, Sources and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dusts from Driving-schools in a City of Henan Province, China	CHEN Yi-nan, MA Jian-hua, DUAN Hai-jing, <i>et al.</i> (711)
Remediation of Decabromodiphenyl Ether Contaminated Sediment Through Plant Roots Enhanced by Exogenous Microbes	YANG Lei-feng, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (721)
Impacts of Bioremediation on Microbial Communities and Different Forms of Nitrogen in Petroleum Contaminated Soil	YE Xi-qiong, WU Man-li, CHEN Kai-li, <i>et al.</i> (728)
Effects of <i>Rhodopseudomonas palustris</i> PSB06 on Pepper Rhizosphere Microbial Community Structure	LUO Lu-yun, JIN De-cai, ZUO Hui, <i>et al.</i> (735)
Effect of Reclaimed Water on Bacterial Community Composition and Function in Urban River Sediment	DI Yan-ming, WANG Guang-xuan, HUANG Xing-ru, <i>et al.</i> (743)
Effects of Different Vegetation Types and Reclamation Years on Soil Bacterial Community Structure in Reclaimed Mine Areas	HE Long, LI Yan-qin, LI Bin-chun, <i>et al.</i> (752)
Characteristic of Abundances and Diversity of Carbon Dioxide Fixation Microbes in Paddy Soils	LIU Qiong, WEI Xiao-meng, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (760)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components: Influence on the Composition and Properties of Humic Substances	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (769)
Straw Composts with Composite Inoculants and Their Effects on Soil Carbon and Nitrogen Contents and Enzyme Activity	NIE Wen-han, QI Zhi-ping, FENG Hai-wei, <i>et al.</i> (783)
Comparative Analysis on Effect of Wheat Straw and Its Biochar Amendment on Net Global Warming Potential Under Wheat-Maize Rotation Ecosystem in the Guanzhong Plain	CHENG Gong, CHEN Jing, LIU Jing-jing, <i>et al.</i> (792)
Isolation and Identification of a Chlorobenzene-degrading Bacterium and Its Degradation Characteristics	YE Jie-xu, LIN Tong-hui, LUO Yu-hao, <i>et al.</i> (802)
Isolation, Identification and Metabolic Characteristics of a Heterotrophic Denitrifying Sulfur Bacterial Strain	TAN Wen-bo, MA Xiao-dan, HUANG Cong, <i>et al.</i> (809)
Effects of Continuous Application of Sewage Sludge Compost on Heavy Metals Accumulation and Mobility Characteristics in Soil Profile and on Heavy Metals Uptake of Wheat	SUN Na, SHANG He-ping, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (815)
Effects of Nitrogen Application on Selenium Uptake, Translocation and Distribution in Winter Wheat	CHEN Yu-peng, PENG Qin, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (825)
Accumulation and Biotransformation in Typical Freshwater Algae Species Influenced by Titanium Dioxide Nanoparticles Under Long-term Exposure	LI Jin-li, WANG Zhen-hong, YAN Ya-meng, <i>et al.</i> (832)
Sorption of <i>p</i> -Nitrophenol by Biochars of Corn cob Prepared at Different Pyrolysis Temperatures	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, <i>et al.</i> (837)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2017年2月15日 第38卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 2 Feb. 15, 2017

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人

ISSN 0250-3301



9 770250 330172