

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.05.002

水环境中有机滤光剂的光降解研究进展

林秋红^{1,2}, 陆光华^{1,2}, 吴东海^{1,2}, 闫振华^{1,2}, 刘建超^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要:综述了水环境中有机滤光剂的光降解行为,着重阐述了其光降解动力学、光降解过程的影响因素、降解产物及其毒性以及可能的降解途径和机理。建议未来应加强对复杂水体因素影响规律和光解产物生态毒理学效应等方面的研究。

关键词:有机滤光剂;光降解;动力学;水环境;降解机理

中图分类号:X592

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2014)05-0009-05

A review of photodegradation of UV filters in aqueous environment

LIN Qiuhong^{1,2}, LU Guanghua^{1,2}, WU Donghai^{1,2}, YAN Zhenhua^{1,2}, LIU Jianchao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: This paper presents a review of photodegradation of UV filters in an aqueous environment. Focuses are placed on the photodegradation kinetics, impact factors, toxicity of degradation products, and possible degradation pathways and mechanisms. It is suggested that further study should emphasize the rules of impact factors in complex aqueous environments and the toxicity of photodegradation products.

Key words: UV filters; photodegradation; kinetics; aqueous environment; degradation mechanisms

有机滤光剂(UV filters)广泛应用于护肤、护发、织物处理及洗涤剂等产品,属于个人护理用品(personal care product, PCPs)。随着有机滤光剂使用量不断增加,已造成“假”持久性的环境污染现状,全球范围内地表水和地下水体中均有检出,甚至一些水生生物体内也发现了该类化合物^[1-3]。许多有机滤光剂类化合物已被证明具有雌激素效应,进入水体后难挥发,能在水环境中富集和长期存在,对生态安全和人类健康有巨大的潜在危害^[4]。有机滤光剂作为一类新兴污染物所引起的环境问题日益显露。

有机滤光剂在水环境中会发生一系列降解反应,光降解是非常重要的降解途径之一。有机滤光剂能吸收、反射或散射波长在290~400 nm之间的

紫外线,从而保护人体皮肤和健康^[5]。但有研究表明,有机滤光剂进入水体后能发生光降解,且降解产物可能会对生物体产生一定的毒性作用,包括DNA损伤和内分泌干扰效应等^[6-8]。因此,研究此类化合物在水环境中的光降解行为具有重要的意义。

本文将对目前有机滤光剂在水环境中的光降解动力学、光降解过程的影响因素、降解产物及其毒性、可能的降解途径和机理等研究成果进行综述介绍,以期深入了解有机滤光剂的光降解行为,进而为该类污染物的环境归趋和生态风险评价提供科学依据。

1 有机滤光剂的光解动力学

由于有机滤光剂能够吸收特定波长的紫外光,

基金项目:国家自然科学基金(51279061);江苏省自然科学基金(BK20130835);河海大学中央高校基本科研业务费(2013B13020026)

作者简介:林秋红(1989—),女,硕士研究生,研究方向为环境毒理学。E-mail:46225369@qq.com

通信作者:陆光华,教授。E-mail:ghlu@hhu.edu.cn

因此大部分有机滤光剂在水环境中都能发生光化学转化,主要分为直接光解和自敏化光解。直接光解是指污染物分子吸收光子后生成激发态物质而发生的一系列光化学分解反应。Rodil 等^[9]用卤素灯作为光源,在光合有效辐射为 350 μmol/m² 的条件下研究了反-4-甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯(反-OMC)、N,N-二甲基对氨基苯甲酸乙基己酯(OD-PABA)、4-甲基苯亚甲基樟脑(4-MBC)、二苯酮-3(BP-3)和奥克立林(OCT)在水中的直接光降解行为。研究发现,OD-PABA 和反-OMC 在 72 h 内均能发生明显的光降解,并遵循一级反应动力学,光解速率常数分别为 0.034 2 h⁻¹ 和 0.032 7 h⁻¹。相比较而言,BP-3、4-MBC和 OCT 在水中具有较强的光稳定性,72 h 内几乎不发生光降解。Zhou 等^[10]利用稳态实验法,用 1 000 W 的氙灯作为光源研究了 PABA 在水中的光降解行为。结果表明,PABA 在水中的直接光解动力学符合一级反应动力学,光解速率常数为 0.045 2 h⁻¹。

激发态物质除了能发生直接分解外,也可以光敏化溶解氧生成活性氧物种(ROS),从而引发该污染物发生自敏化光解,是一种特殊的直接光解行为。目前的研究表明,苯并咪唑类衍生物能发生自敏化光解。Inbaraj 等^[11]在 2-苯基-苯并咪唑-5-磺酸(PBSA)的光解溶液中检测到了 O₂ ·⁻ 和 O₂¹。Ji 等^[12]利用闪光激光光解实验证实了 PBSA 的激发态物质 PBSA * 在水中能发生 O₂ ·⁻ 引发的自敏化光解,并遵循一级反应动力学。还有一些有机滤光剂能在水中能产生活性氧自由基等活性自由基,但是否会发生自敏化光解仍待进一步研究^[13-14]。

表 1 总结了几种有机滤光剂的分子结构、最大吸收波长,以及它们在 25℃ 自然水体(九月中旬,北

纬 35° ~ 45° 地区)中的直接光解半衰期^[14]。从表 1 中可以看出,不同类型的有机滤光剂在水中的半衰期差别较大,这主要由于化合物本身的结构所导致的。肉桂酸酯类有机滤光剂反-OMC 分子中存在不饱和和共轭体系,吸收光子后能迅速发生互变异构,生成顺-OMC,所以其在水中的半衰期相对较短。BP-3 苯环上的羟基氢和相邻的羰基氧之间形成的分子内氢键具有很高的能量,因此该物质不易发生光降解^[15]。

综上,PABA、OD-PABA、反-OMC、PBSA 和 BMDM 在水环境中主要发生明显的直接光降解反应,符合一级反应动力学。分子结构内含有不饱和和共轭体系的 BP-3 和 OCT 在水环境中光降解率较慢,具有较高的光稳定性。

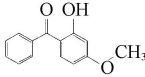
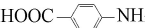
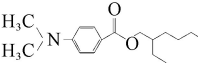
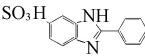
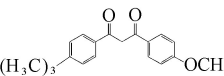
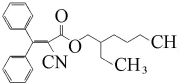
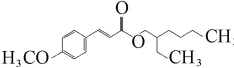
2 影响有机滤光剂光解的因素

根据 Grothus-Draper 定律,光降解反应的先决条件是化合物的吸收光谱要与太阳发射光谱在水环境中的可利用部分相适应。因此,化合物的光降解行为依赖于多种环境因素。目前的研究表明,环境 pH 值、溶解性有机质、无机离子和光强是影响有机滤光剂在水环境中的光降解主要环境因素。

2.1 pH 值

水环境中的 pH 值主要影响有机酸或有机碱在水中的解离形式,不同的解离形式可能有不同的光化学活性^[16]。因此,对于分子中含有酸碱解离基团的有机滤光剂,pH 值可以显著影响其光降解行为。文献[10]比较了 PABA 在不同 pH 值的水溶液中的直接光降解行为,发现 PABA 在不同 pH 值时有不同解离形式(PABA,PABAH⁺,PABAH⁻),并且该化合物的光解速率常数随着 pH 值降低而逐渐减小。

表 1 有机滤光剂的分子结构、最大波长和在水环境中的直接光解半衰期

名 称	结 构	最大吸收 波长/m	半衰期/h
二苯酮 3(BP-3)		290	实验周期(150 h) 内不发生降解
对氨基苯甲酸(PABA)		282	5.2
N,N-二甲基对氨基苯甲酸 乙基己酯(OD-PABA)		310	31
2-苯基-苯并咪 唑-5-磺酸(PBSA)		300	101
阿伏苯宗(BMDM)		358	17
奥克立林(OCT)		300	>150
反-4-甲氧基肉桂酸-2-乙 基己酯(反-OMC)		305	1.3

当 pH>7 时, PABAH⁻ 离子在水溶液中占主导地位, 这表明了 PABAH⁻ 离子比中性离子和正离子更容易发生光解。这可能是由于带负电的羧酸盐基团使苯环的电子云密度增加, 从而提高其光反应活性^[17]。

对于自敏化光解, pH 值能影响 ROS 的生成速率。Zhang 等^[18] 研究表明, PBSA 在碱性环境中下比中性环境更容易发生光解反应。在 pH 值分别为 1、7 和 14 的水溶液中, PBSA 的存在形态分别是 PBSA、PBSA-H 和 PBSA-2H, 3 种质子形态的 PBSA 的光解速率常数 k 的关系为: $k(\text{PBSA-2H}) > k(\text{PBSA}) > k(\text{PBSA-H})$ 。这可能是由于 PBSA-2H 最易失去电子, 与水中的溶解氧发生光致电子转移生成 ROS, 因此更容易发生自敏化光解。

2.2 水中溶解性有机质

水中溶解性有机质 (DOM) 会通过猝灭或生成光活性物质、活性氧和氧自由基等影响有机物的光降解过程。其中, 腐殖质是 DOM 的主要组成成分, 具有光化学活性。根据腐殖质的酸碱溶解度可分为腐殖酸、富里酸和腐黑物, 其中腐殖酸和富里酸对光降解行为的影响较为明显。腐殖质对有机滤光剂在水环境中光降解行为的影响包括光屏蔽、光敏化作用等一系列复杂的过程^[19]。

研究表明, 腐殖质对有机滤光剂的光降解存在双重作用。Mao 等^[17] 研究发现, 质量浓度为 10 mg/L 的富里酸明显抑制 PABA 在水溶液中的光解速率; 当富里酸质量浓度为 20 mg/L 时, PABA 的光解速率却有较大的增加。同样, 高浓度腐殖酸对 OD-PABA 光降解的影响也包括光屏蔽和光敏化双重机制^[20]。这可能是由于低浓度腐殖质与有机物对光吸收的竞争作用占主导地位, 从而阻碍了能量转移和电子传递过程; 高浓度腐殖质吸光后把能量传递给有机物或溶解氧生成 ¹O₂ 等光活性物质, 促进有机物的光降解。

腐殖质的种类也会影响有机滤光剂的光降解。不同种类的腐殖质中含有不同浓度发色团, 这些具有光活性的发色团能参与光化学反应。例如富里酸对反-OMC 具有光屏蔽作用, 而腐殖酸却能促进该物质的光降解^[21]。相同浓度的腐殖酸和富里酸, 前者抑制 PABA 的光降解, 后者却促进 PABA 的光降解^[17]。

2.3 无机物质

除了可溶性有机质, 自然水体中还普遍存在 NO₃⁻、HCO₃⁻、Fe²⁺ 等无机离子。这些离子能被光激发生成羟基自由基等活性中间体, 它们之间的相互作用能影响污染物的直接光解^[22]。例如 Fe²⁺ 和 NO₃⁻ 对 PABA 在纯水溶液中和腐殖质溶液中的光解均有明显的促进作用。前者生成光活性物质

FeOH⁺, 后者产生活性自由基 OH· 促进光降解^[17]。溶液中少量 Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 离子也能促进 OD-PABA 的光解, 主要机制也与活性物质的产生有关^[20]。

2.4 光照

一般来说, 用于光降解反应的光源, 光照强度越大, 被照射的有机物质的分子键越容易呈激发态, 从而有利于光化学反应的进行。Sakkas 等^[20] 研究发现, 辐照度为 750 W/cm² 时, OD-PABA 的半衰期是 1.6 h; 当辐照度减小为 6.45 mW/cm² 时, OD-PABA 的半衰期升高至 54.8 h。在自然环境中, 太阳辐射的强度具有季节差异性, 因此有机滤光剂在不同季节的光解行为也具有显著差异。例如, 6—8 月 PBSA 在水体中的半衰期只有 3 d, 而在 12 月其半衰期却延长至 35 d^[18]。

3 有机滤光剂光解产物的毒性

研究表明, 有机滤光剂的某些光降解产物具有毒性效应。Damiani 等^[23] 发现反-OMC 在水中的光解产物包括对羟基苯甲醛、2-乙基己醇及两种环聚物, 这些产物具有比反-OMC 更高的毒性效应。Butt 等^[24] 把未经光照和光照 2 h 后的反-OMC 水溶液用于培育 L5178Y-R 细胞, 发现用光照 2 h 后的反-OMC 水溶液培育的细胞, 死亡率是未经光照的反-OMC 水溶液的 2 倍。Gago-Ferrero 等^[25] 研究表明, BP-3 在含有腐殖质的水溶液中的光解产物主要是 4-羟基二苯甲酮和 4-羟基苯甲酮。这两种物质可与雄激素受体 (AR) 竞争性结合, 阻止生物体内雄激素与 AR 的结合, 从而抑制雄激素活性, 发挥抗雄激素作用^[26-27]。

苯并咪唑类衍生物在光照下生成的 ROS 会对 DNA 等生物大分子造成氧化损伤。Zhang 等^[18] 研究表明, PBSA 在水中光解生成 ¹O₂、PBSA·⁺ 和 O₂·⁻ 等活性自由基。其中 ¹O₂ 能够进攻 DNA 单链, 破坏鸟嘌呤结构, 从而引发 DNA 损伤^[28]。

4 有机滤光剂光降解机理

通过分离提取有机滤光剂光降解产物并对其进行结构鉴定, 推断可能的降解途径和机理, 对研究其光降解行为具有重要的意义。一般来说, 有机滤光剂可能发生的光降解机理主要有光取代、光致异构和光二聚合等。

PABA 的光降解机理主要包括了光取代和光聚合反应。光照产生的羟基自由基·OH 取代苯环上的氨基, 生成对羟基苯甲酸 (PHBA)。由于 PHBA 苯环上羟基是强供电子基团, 使苯环具有较高的电子云密度, 在光照下, PHBA 能迅速转化生成各种活

性自由基。这些自由基之间相互反应最终生成多种聚合物^[10]。

由于苯并咪唑类有机滤光剂含有杂原子 N,能与水中的光敏化产物 $O_2 \cdot^-$ 发生自敏化光解。例如 PBSA 的光解途径包括直接光解反应和自敏化光解反应,如图 1 所示。首先,PBSA 吸收光子生成激发态物质 PBSA*。该激发态物质可以发生直接光解,脱磺酸基生成 2-苯基-苯并咪唑;也可以通过自离子化或与溶解氧发生电子转移反应生成阳离子自由基 PBSA $\cdot^+$ 。随后,PBSA $\cdot^+$ 发生开环反应,生成不稳定的开环产物。这些产物与 $O_2 \cdot^-$ 或 H_2O 反应最终生成稳定的化合物 II ~ VI^[29]。

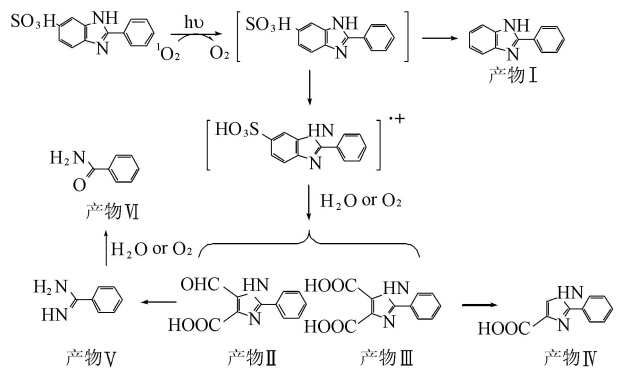


图 1 PBSA 的直接光解机理

BMDM 反-OMC 和 4-MBC 等含有共轭双键的有机滤光剂能在光照下迅速发生异构化反应,如图 2 所示。随后,异构体和母体之间可以发生直接降解或光二聚合反应。BMDM 在水溶液中的光解途径包括异构化、脱氢和氧化反应,最后生成取代苯甲酸、苯偶酰基和联苯甲酰衍生物^[30]。同样,反-OMC 分子结构中的碳碳双键也能使其在顺式构型和反式构型之间相互转化^[31]。反-OMC 在光照下首先发生异构化反应,异构体和母体不仅发生直接光解生成对羟基苯甲醛和 2-乙基己醇,同时也发生[2+2]环加成反应生成两种环聚物^[23]。4-MBC 在光照下也能发生异构化反应,并且在地表水和污水中能同时检测到母体和异构体,但母体和异构体之间能否发生反应尚不明确^[32-33]。

5 展 望

目前对有机滤光剂的研究主要集中在水环境中该类化合物的检测和表征,多数的有机滤光剂在水环境中的光降解行为是未知的。因此,需要在现有的基础上,继续开展水环境中有机滤光剂的光降解行为的研究,主要包括以下几点:

a. 已有研究主要针对水环境中有机滤光剂的直接光解作用,对于其能否发生其他类型的光降解

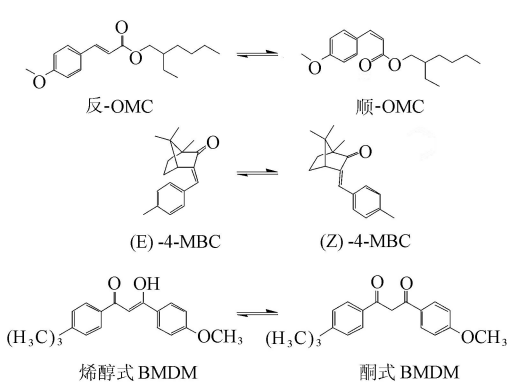


图 2 反-OMC、4-MBC 和 BMDM 的光致异构化

还有待考证和深入。

b. 自然水体中存在多种溶解性物质,仅探索单一物质对有机滤光剂的光降解行为的影响是远远不够的,还要考虑多种物质共存时的复合影响和作用机制。并且,不同的有机滤光剂之间也能相互影响彼此的光降解行为^[34-35]。因此,需要对多种有机滤光剂在水环境中的光降解行为的相互作用机制进行更深入的探索。

c. 现有研究大多数着重于有机滤光剂的光降解产物的结构表征,关于这些物质的毒性研究较少,并且基本仅限于单个主要产物的研究。因此,未来的研究不仅需要加强对有机滤光剂光降解产物的毒性描述,更应深入探讨产物和母体之间的联合毒性效应。

参考文献:

[1] DÍAZ-CRUZ M S,GAGO-FERRERO P,LORCA M,et al. Analysis of UV filters in tap water and other clean waters in Spain [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012,402(7) : 2325-2333.

[2] KAMEDA Y,KIMURA K,MIYAZAKI M. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes [J]. Environmental Pollution,2011,159(6) : 1570-1576.

[3] GAGO-FERRERO P, DIAZ-CRUZ M S, BARCELO D. Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants [J]. Chemosphere,2011,84(8) :1158-1165.

[4] 邹艳敏,吴向阳,仰榴青. 水环境中药品和个人护理用品污染现状及研究进展[J]. 环境监测管理和技术, 2010(6) : 14-19. (ZOU Yanmin, WU Xiangyang, YANG Liuqing. Current situation and research progress on the pollution of pharmaceuticals and personal care products in water environment[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2010 (6) : 14-19. (in Chinese))

[5] SANTOS A J M,MIRANDA M S,ESTEVEZ DA SILVA J C G. The degradation products of UV filters in aqueous

- and chlorinated aqueous solutions [J]. Water Research, 2012, 46(10):3167-3176.
- [6] LIU Y S, YING G G, SHAREEF A, et al. Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant [J]. Environmental Pollution, 2012, 165:225-232.
- [7] BEEL R, LUTKE EVERSLOH C, TERNES T A. Biotransformation of the UV-filter sulisobenzone; challenges for the identification of transformation products [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(13):6819-6828.
- [8] OZÁEZ I, MARTÍNEZ-GUITARTE J L, MORCILLO G. Effects of in vivo exposure to UV filters (4-MBC, OMC, BP-3, 4-HB, OC, OD-PABA) on endocrine signaling genes in the insect *Chironomus riparius* [J]. Science of the Total Environment, 2013, 456:120-126.
- [9] RODIL R, MOEDER M, ALTENBURGER R, et al. Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(5):1513-1524.
- [10] ZHOU L, JI Y, ZENG C, et al. Aquatic photodegradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid in the presence of dissolved organic matter [J]. Water Research, 2013, 47(1):153-162.
- [11] INBARAJ J J, BILSKI P, CHIGNELL C F. Photophysical and photochemical studies of 2-phenylbenzimidazole and UVB sunscreen 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid [J]. Photochemistry and Photobiology, 2002, 75(2):107-116.
- [12] JI Y, ZHOU L, ZHANG Y, et al. Photochemical degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices [J]. Water Research, 2013, 47(15):5865-5875.
- [13] KLIMOVÁ Z, HOJEROVÁ J, PAOUREKOVÁ S. Current problems in the use of organic UV filters to protect skin from excessive sun exposure [J]. Acta Chimica Slovaca, 2013, 6(1):82-88.
- [14] KOCKLER J, OELGEMÖLLER M, ROBERTOS N S, et al. Photostability of sunscreens [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(1):91-110.
- [15] 马英锋, 范林. 防晒剂防晒机理及其应用 [J]. 化学世界, 2007(12):762-765. (MA Yingfeng, FAN Lin. Mechanism and application of sunscreens [J]. Chemical World, 2007(12):762-765. (in Chinese))
- [16] JIAO S, ZHENG S, YIN D, et al. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(7):806-813.
- [17] MAO L, MENG C, ZENG C, et al. The effect of nitrate, bicarbonate and natural organic matter on the degradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid by simulated solar irradiation [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(24):5376-5381.
- [18] ZHANG S, CHEN J, WANG Y, et al. Humic acids decrease the photodegradation of the sunscreen UV filter 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in natural waters [J]. Environmental Chemistry Letters, 2012, 10(4):389-394.
- [19] MINELLA M, ROGORA M, VIONE D, et al. A model approach to assess the long-term trends of indirect photochemistry in lake water; the case of Lake Maggiore (NW Italy) [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(18):3463-3471.
- [20] SAKKAS V, GIOKAS D, LAMBROPOULOU D, et al. Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid; formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1016(2):211-222.
- [21] MACMANUS-SPENCER L A, TSE M L, KLEIN J L, et al. Aqueous photolysis of the organic ultraviolet filter chemical octyl methoxycinnamate [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9):3931-3937.
- [22] GIOKAS D L, VLESSIDIS A G. Application of a novel chemometric approach to the determination of aqueous photolysis rates of organic compounds in natural waters [J]. Talanta, 2007, 71(1):288-295.
- [23] DAMIANI E, ASTOLFI P, GIESINGER J, et al. Assessment of the photo-degradation of UV-filters and radical-induced peroxidation in cosmetic sunscreen formulations [J]. Free Radical Research, 2010, 44(3):304-312.
- [24] BUTT S T, CHRISTENSEN T. Toxicity and phototoxicity of chemical sun filters [J]. Radiation Protection Dosimetry, 2000, 91(1/3):283-286.
- [25] GAGO-FERRERO P, BADIA-FABREGAT M, OLIVARES A, et al. Evaluation of fungal-and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1 [J]. Science of the Total Environment, 2012, 427(15):355-363.
- [26] GIOKAS D L, SALVADOR A, CHISEVERT A. UV filters: from sunscreens to human body and the environment [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(5):360-374.
- [27] FARRE M L, PEREZ S, KANTIANI L, et al. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27(11):991-1007.
- [28] DAMIANI E, BASCHONG W, GRECI L. UV-Filter combinations under UV-A exposure: concomitant quantification of overall spectral stability and molecular integrity [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2007, 87(2):95-104.

- of aquatic macrophytes in saline-alkaline ponds [J]. Bulletin of Botanical Research, 2001, 21(1):140-146. (in Chinese))
- [12] 王海洋, 陈家宽, 周进. 水位梯度对湿地植物生长、繁殖和生物量分配的影响[J]. 植物生态学报, 1999, 23(3):269-274. (WANG Haiyang, CHEN Jiakuan, ZHOU Jin. Influence of water level gradient on plant growth, reproduction and biomass allocation of wetland plant species [J]. Acta Phytocologica Sinica, 1999, 23(3):269-274. (in Chinese))
- [13] LOWE B J, WATTS R J, ROBERTS J, et al. The effect of experimental inundation and sediment deposition on the survival and growth of two herbaceous riverbank plant species[J]. Plant Ecology, 2010, 209(1):57-69.
- [14] 袁桂香, 吴爱平, 葛大兵, 等. 不同水深梯度对 4 种挺水植物生长繁殖的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12):2690-2697. (YUAN Guixiang, WU Aiping, GE Dabing, et al. Effects of water depth on the growth of four emergent macrophytes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(12):2690-2697. (in Chinese))
- [15] 李睿华, 管运涛, 何苗, 等. 河岸芦苇、茭白和香蒲植物带处理受污染河水中试研究[J]. 环境科学, 2006, 27(3):493-497. (LI Ruihua, GUAN Yuntao, HE Miao, et al. Pilot-scale study on riparian phragmites communis, zizania latifolia and typha angustifolia L. zones treating polluted river water [J]. Environmental Science, 2006, 27(3):493-497. (in Chinese))
- [16] 高军侠, 刘蕾, 李庆召. 香蒲修复城市污染缓流水体研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(11):64-67. (GAO Junxia, LIU Lei, LI Qingzhao. Study on remediation of contaminated subcritical flow water by typha [J]. Environmental Pollution & Control, 2012, 34(11):64-67. (in Chinese))
- [17] 郑洁敏, 牛天新, 陈煜初, 等. 三十九种观赏挺水植物应用于人工浮岛水质净化潜力的比较[J]. 北方园艺, 2013(6):72-76. (ZHENG Jiemin, NIU Tianxin, CHEN Yuchu, et al. Comparison of the potential water purification by 39 usually used ornamental emerged plants in the artificial floating island [J]. Northern Horticulture, 2013(6):72-76. (in Chinese))
- [18] 赵联芳, 朱伟, 莫妙兴. 沉水植物对水体 pH 值的影响及其脱氮作用[J]. 水资源保护, 2008, 24(6):64-67. (ZHAO Lianfang, ZHU Wei, MO Miaoxing. Effects of submerged macrophytes on pH values and nitrogen removal [J]. Water Resources Protection, 2008, 24(6):64-67. (in Chinese))
- [19] MARTYUSHEV L M, SELEZNEV V D. Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology [J]. Physics Reports, 2006, 426(1):1-45.
- [20] CHAI L H, SHOJI M. Self-organization and self-similarity in boiling systems [J]. ASME Journal Heat Transfer, 2002, 124(3):507-515.
- [21] 赵帅, 柴立和. 流域水资源丰富度评价的 MFP 模型及应用[J]. 长江流域资源与环境, 2013, 22(6):698-704. (ZHAO Shuai, CHAI Lihe. A MFP model on basin water resources abundance assessment [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2013, 22(6):698-704. (in Chinese))

(收稿日期:2013-12-27 编辑:高渭文)

(上接第 13 页)

- [29] ZHANG S, CHEN J, QIAO X, et al. Quantum chemical investigation and experimental verification on the aquatic photochemistry of the sunscreen 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19):7484-7490.
- [30] YAMAJI M, KIDA M. Photothermal tautomerization of a UV sunscreen (4-tert-Butyl-4-methoxydibenzoylmethane) in acetonitrile studied by steady-state and laser flash photolysis [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(9):1946-1951.
- [31] KIKUCHI A, HATA Y, KUMASAKA R, et al. Photoexcited singlet and triplet states of a UV absorber ethylhexyl methoxycrylene [J]. Photochemistry and Photobiology, 2013, 89(3):523-528.
- [32] BUSER H R, MULLER M D, BALMER M E, et al. Stereoisomer composition of the chiral UV filter 4-methylbenzylidene camphor in environmental samples[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(9):3013-3019.
- [33] MANOVA E, VON GOETZ N, HAURI U, et al. Organic UV filters in personal care products in Switzerland; a survey of occurrence and concentrations[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2012, 216(4):508-514.
- [34] HUONG S P, ROCHER E, FOURNERON J D, et al. Photoreactivity of the sunscreen butylmethoxydibenzoylmethane (DBM) under various experimental conditions[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2008, 196(1):106-112.
- [35] DONDI D, ALBINI A, SERPONE N. Interactions between different solar UVB/UVA filters contained in commercial suncreams and consequent loss of UV protection [J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2006, 5(9):835-843.

(收稿日期:2013-10-08 编辑:高渭文)