

水环境腐殖质的光化学研究进展

The photochemical reaction of humic substance in water

薛志欣^{1,2}, 杨桂朋², 夏延致¹

(1. 青岛大学 纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266071; 2. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术实验室, 山东 青岛 266003)

中图分类号: Q644.16

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)11-0074-06

1 腐殖质的研究概况

腐殖质是动植物残体在水体、土壤中经过长期的物理、化学、生物作用等过程转化而成的一种高分子化合物,是存在于海底或湖底淤泥中有机物的主要形式。据估计,腐殖质占天然水体系统中溶解有机碳(DOC)的50%~90%^[1]。一般说来,腐殖质是无定型,棕色或黑色,呈酸性和多分散性,其分子质量从几百到几万^[2]。

关于腐殖质的研究,最初是从研究土壤中腐殖质开始的。1786年,Achard^[3]首次用碱从泥碳块中提取物质;1804年,Saussure^[4]首先提出用“腐殖质”(Humic substance)这个名字命名土壤中的棕色有机物质;1822年,Dobereiner^[5]认为腐殖质主要组分呈现酸性特征,并称之为腐殖酸。

而对于水体中的腐殖质则曾经在很长一段时间内未被识别出来,直到1938年,Kalle等^[6]认为“黄色物质(Gelbstoff)”是海水中产生颜色的物质,海水中腐殖质的研究才开始引起科研工作者的关注;1968年,Ghassemi等^[7]认为腐殖化合物的荧光性可作为海水体系中腐殖质的特性之一进行测定;1974年Stuermer等^[8]首次对海岸边的腐殖质和海中的腐殖质进行了区分。

根据在酸和碱中的溶解度,腐殖质主要分为三类^[9]:溶于碱而不溶于酸的腐殖酸(humic acid),既溶于酸又溶于碱的富里酸(fulvic acid),既不溶于酸又不溶于碱的胡敏素(humin)。这些分类是根据它们在不同的pH下在水中的溶解性来定义的,用于区分腐殖质的分离组分,并没有明确的化学上的定义。由官能团的测定可知^[10],腐殖质含有酚羟基、羧基、醇羟基、烯醇基、磺酸基、胺基、醌基、羰基、甲氧基等多种基团,由于这些活性基团的存在,决定了腐殖质具有酸性、亲水性、离子交换性、络合能力和较高的吸附能力,各物质间通过键合、氢键、吸附等化学物理作用纠缠在一起。关于腐殖质的化学结构至

今仍不清楚,各国科研工作者在大量研究所积累的资料、数据的基础上,对腐殖质的结构提出了很多设想和模型,其中多数人认可的是Haworth在1971年提出设想。Haworth^[11]认为腐殖质的骨架是一个或数个不太大的芳核通过醚键、亚胺键、羧基、较短的烷烃桥键随机连接起来组成的。在这些芳核和桥键上,随机分布着羧基、羟基、羰基等官能团。芳核通常由2~5个环缩合而成,其中可能包括5元和6元的芳杂环,少量的肽键残片、糖基残片、烷烃基、金属离子等通过共价键或配位键连接在芳核或官能团上,几个相似的这种单元结构之间可以通过氢键、金属离子键、电荷转移络合等缔合成巨大的复合体。

水生体系中的腐殖质有两个来源:源于植物和土壤的陆生来源(外来物质),水生体系自身生物活动产生的物质(自生物质)。在覆盖地球大部分面积的海洋中,腐殖质-黄色物质更多的来源于海水中低等生物的残体转化;淡水中河流淋洗和冲刷以及河流上游水土流失是河流腐殖质的重要来源部分。

关于腐殖质的研究主要集中在对其分离、含量、分布和作为金属离子配体方面^[12~14],而对腐殖质的光化学研究则大多集中在最近几十年,是伴随着海洋光化学的发展而逐渐发展起来的。实际上,腐殖质作为一种含有发色团的大分子化合物,能够吸收紫外和可见光而发生光化学反应,并能将所吸收的光能转化为化学能,引起自身降解,或将能量转移给合适的受体,引起受体发生化学变化。腐殖质的光化学反应在有机污染物降解、改变金属离子形态、对碳和氮等物质循环以及影响水体性质改变方面起着举足轻重的作用。

收稿日期: 2008-02-01; 修回日期: 2008-05-20

基金项目: 山东省“泰山学者建设工程”专项经费资助项目(JS200510016), 青岛大学青年科研基金资助项目

作者简介: 薛志欣(1973-), 女, 山东海阳人, 博士, 讲师, 研究方向为海洋天然产物, 电话: 13969776528, E-mail: xuezhi xin92@yahoo.com.cn

2 腐殖质的光化学反应研究

水环境和腐殖质结构的复杂性决定了腐殖质的光化学反应机理非常复杂。目前腐殖质的光化学研究主要包括两个方面:研究腐殖质自身的光化学反应;以腐殖质作为光敏化剂,研究水体中典型有机污染物、金属离子等的变化。

2.1 腐殖质的自身光化学反应

2.1.1 直接光解

腐殖质难以被生物降解,但它在紫外辐射或自然光照下所发生的降解过程却是非常迅速,腐殖质由于分子结构中含有大量的发色团,能够直接吸收光子能量,形成不稳定的激发态(单线态或三线态),通过断裂与重排生成其它小分子化合物(直接光解);此外海水中存在多种光敏化剂(包括腐殖质),能在光辐射的作用下生成活性中间体(ROS),如 e_{aq}^- 、 $\cdot OH$ 、 1O_2 、 H_2O_2 等,这些活性中间体具有很高的能量,能够将腐殖质分子中的化学键打断,从而形成小分子(间接光解),腐殖质直接光解与间接光解的示意图见图 1。

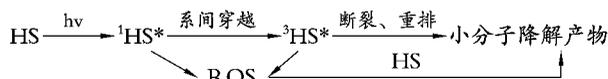


图 1 腐殖质光解示意图

在测定 HS 的降解时文献通常采用的方法有: TOC(总有机碳)或 DOC(溶解有机碳)^[15]、COD(化学耗氧量)^[16]、UV-Vis(紫外-可见)光谱^[17]、荧光光谱法^[18]。另外,也有用 E2/E3(250 nm/365 nm)和 E4/E6(465 nm/665 nm)来估算腐殖质的浓度。表 1 列举了利用腐殖质的光谱特性估算水中有机物浓度的情况。

表 1 水生腐殖质的测定过程中用来表征水中有机物的波长与相关特征^[19]

波长(nm)	相关特征
250, 330, 350	DOC, TOC
285	DOC
254	DOC, TOC, COD, BOD
272, 280	芳香度、分子质量
250/365 (E2/ E3)	芳香度、分子质量
465/ 665 (E4/ E6)	腐殖度、分子质量、芳香碳的缩合度

注:DOC 为溶解有机碳;TOC 为总有机碳;COD 为化学耗氧量;BOD 为生物耗氧量

根据研究,腐殖质的光解可能有两种机制^[19]:光

脱羧机制,即矿化作用,也叫无机化作用,是有机物质转化为简单矿物质成分的过程,最终形成简单的无机化合物,如 CO_2 、碳酸盐等。通常有机物质通过矿化作用后,才能使所含的营养要素释放出来重新被植物利用,是自然界有机物质循环的一种基本过程;脱色机制,即光漂白,组成腐殖质的生色团被破坏。

腐殖质的降解程度与辐射能量、光照时间和腐殖质的类型有关,Goldstone 等^[20]采用 γ -射线作为光源,发现腐殖质可与反应产生的羟基自由基反应生成不溶于水的二氧化碳直至完全矿化,而楼涛等^[21]采用 1000W Xenon 灯(模拟太阳光)做光源,发现腐殖质的平均分子量随光照时间的延长而呈准指数方式下降,表明无论如何延长光照时间都不能使 DOM 完全矿化;Kulovaara^[22]用波长 254 nm 的紫外光照射天然湖水及水溶液中的腐殖质,发现随着紫外光辐射剂量的增加,腐殖质在 254 nm 处的吸光度逐渐减少,通过气相色谱-质谱技术检测到在辐射初期即有几种芳香酸与脂肪酸的小分子类物质进入了溶液,在较低剂量的辐射下,芳香酸与醇醛类有机物的浓度增加,随着辐照时间的延长,其浓度有所降低,而脂肪酸的浓度则持续增加;很多研究^[21, 23]均表明富里酸腐殖酸更容易发生光降解,这可能是由于富里酸比腐殖酸分子中含有更多的氧原子(主要以羧基形式存在),吸光性和水溶性更好一些。

腐殖质的另外一个特性是其荧光性,由于荧光光谱的灵敏性,可直接用来检测自然浓度的水生样品。O'Sullivan 等^[24]研究了腐殖质的荧光特性,发现从水中分离的含有烷基、羟基、酯基取代的单芳环,通常其荧光吸收峰出现在 293~308 nm 之间,当取代或共轭程度增大或多个芳香体系使得荧光吸收波长增大。近年来,有不少研究采用荧光光谱法来测定腐殖质的光解^[23, 25]。研究发现 HA 溶液的相对荧光强度随着光照时间的增加而逐步增加,原因可能是:在光照过程中,部分具有荧光效应的基团降解而进入溶液;HA 在降解过程中,分子结构重排使得具有刚性和共平面性结构增加,HA 分子与溶剂和其它溶质分子的相互作用减少,使外转移能量损失减少,从而有利于荧光的发射。

2.1.2 间接光解

腐殖质降解过程中,活性氧物种(e_{aq}^- 、 $\cdot OH$ 、 1O_2 、 H_2O_2)对腐殖质的降解影响很大。通常把腐殖质在活性物种存在下的光解称为间接光解。实际上,由于腐殖质在降解过程中,自身也有产生活性氧物种的能力,使得腐殖质的直接降解和间接降解并没有严格的界限。

O'Sullivan 等^[24]还研究了海水有机物吸收紫外照射光解的情况,发现所有表层水样的发色溶解有机物(CDOM)的吸收都随波长的增大而呈指数下降,CDOM 光照后产生 H₂O₂ 和有机过氧化物。海水表面 H₂O₂ 的产量更多的是依赖于 CDOM 的光吸收。CDOM 吸收紫外照射产生激发单线态,通过系间穿越产生激发三线态,三线态与分子氧反应产生过氧化物和其共轭酸,过氧化物产生过氧化氢和氧气。光化学产生的有机自由基参与类似的反应,就产生小分子链有机过氧化物,如甲基过氧化氢。

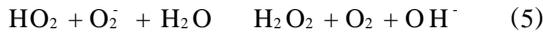
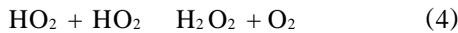
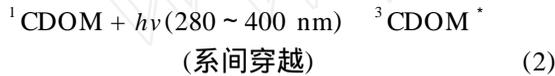


图 2 腐殖质光解产生过氧化氢的机理^[23]

Goldstone 等^[20]研究了腐殖质与羟基自由基的反应。用 γ -射线照射水,含有标准腐殖质的水中就产生羟基自由基,其数量与光照时间有关,速率常数随羟基自由基的增多而减少,羟基自由基与腐殖质的反应产生不溶于水的二氧化碳,其速率常数为 0.3 molCO₂/mol·OH,该速率常数在氧化起始阶段大致稳定,直到 DOM 彻底矿化。

2.1.2 光催化光解

在研究腐殖质的光解过程,常常采用加入催化剂的方法,即光催化氧化法。光催化氧化主要通过羟基实现对有机物的氧化,其机理为^[26]:置于水体中的半导体催化剂,当用能量大于禁带宽度的光照射时,其满带上的电子被激发,跃过禁带进入导带,满带上产生空穴夺取半导体颗粒表面的有机物或水体中的电子,使不吸收入射光的物质被活化氧化。半导体表面上的水分子失去电子,生成氧化能力极强的羟基自由基,羟基自由基可以氧化各种有机物并使之矿化。在具有光催化活性的半导体材料中,TiO₂的带隙能为 3.2 eV,光波长为 380 nm,催化活性最好。

Al-Radwan 等^[27]以 TiO₂粉末为催化剂,中等压力的汞灯作光源,考察了人工海水环境下腐殖质的光催化分解情况,发现人工海水中腐殖质催化氧化大致遵循 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型,由阿累尼乌斯公式得到的反应活化能为 17 kJ/mol ± 0.6 kJ/mol。高盐度水中的 HA 降解速度比低盐度的慢,这种效应主要因为盐离子在催化剂表面的吸附和盐离子清除电子抑制光化学降解的特性。

2.2 腐殖质的光敏化反应

许多难以化学或生物降解的有机污染物,可以在光照下发生直接或间接光分解反应,这对改变有机污染物在水体中的保留时间,改善水体质量起着非常重要的作用。水体接受的辐射主要部分可由水中的腐殖质吸收从而引发水中污染物发生复杂的变化。这种光敏化反应极大地加速了水中痕量物质的转化。

2.2.1 对有机物的光敏作用

HS 在有机污染物光解过程中的光敏作用依赖于 HS 的来源、浓度和水中的共存成分。展满军等^[27]以中压汞灯模拟太阳光源辐照,通过双酚 A (BPA)在去离子水中的直接光解和在 4 种腐殖质中光敏化降解实验得到光降解动力学,BPA 在腐殖质中光敏化降解明显快于其直接光解。且 BPA 在富里酸中的降解速率比在腐殖酸中快,高光敏活性的 NOFA 比 NOHA 具有更低的分子质量和更小的分子尺寸,能更能有效地诱导 BPA 和 2,4,6-三甲基苯酚^[23]的光化学反应。

腐殖质对污染物除了起促进作用外,还有起抑制作用的情况。Sakkas 等^[28]研究了不同水体中腐殖质对 irgarol 1051 光降解的影响,发现在经过滤的水体中加入腐殖质会加速该有机物的降解,而在海水中腐殖质则会抑制其降解;Vasilios 等^[29]研究在不同的天然水(海水、河水和湖水)和蒸馏水中加入腐殖质对百菌清的光解反应,DOM 的出现,除海水外都加快了光解反应。

腐殖质对不同有机污染物光解速率影响的不同可能是由于腐殖质的不同性质之间对有机物光解存在着竞争效应,腐殖质的来源、浓度、吸附性等会对活性中间体和体系中的能量转移产生较大影响,从而使得溶液中各物种的形态不同于单一有机污染物体系,并改变了污染物的光解速率。此外水体中还存在着各种无机离子、悬浮物等,它们的存在可改变水体中活性氧的分布和能量转移方式,从而改变了水体中有机污染物的降解速率。

2.2.2 对金属离子的光敏作用

天然水中的腐殖质能还原过渡金属,吸收光后,能把吸收的能量转移给合适的电子受体,其还原能力增强。腐殖质对金属离子的作用一般体现在与金属离子络合和由于腐殖质的光解产生单线态氧(¹O₂),从而引起金属离子的氧化还原反应。

Costa 等^[30]研究了取自北海的海水样品在实验室条件下和腐殖质存在下汞的光化学还原反应,观察到在不同的腐殖质浓度和不同的光照条件下,

Hg^{2+} 、 Hg^0 还原反应都能够发生。反应速率随腐殖质浓度的增加和光照而增大。在黑暗和没有腐殖质存在的条件下,反应速度接近零,在光照和 DOC 质量浓度为 5 mg/L 时,其反应速率大约为 0.02/h。在实验初期反应速率很快,随着反应的进行,反应速率逐渐降低,在溶解有机物数量较多的情况下,这种效应更为明显。这可能是由于减少的腐殖质的还原容量造成的—由于漂白或其他形式的化学老化—两种情况都有可能导致腐殖质向 Hg^{2+} 转移电子的容量降低。

Bettina^[31]研究了在 $-\text{FeOOH}$ 对腐殖质的光降解具有催化作用,认为可能的机理为腐殖质将 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ 与腐殖质形成络合物促进了腐殖质对可见光辐射范围的吸收。另外,由腐殖质光敏作用产生的 H_2O_2 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 是 Fenton 体系的主要成分,与天然水所形成的体系称为光 Fenton 体系,有研究者^[24]认为光 Fenton 体系是腐殖质得以降解的主要原因。

2.3 含氮腐殖质的光化学反应

早在 1933 年,科学家就发现土壤光化学反应可以释放氨^[32],许多最新的研究证实,天然水体系经日光照射,经光转换后的氮由生物利用可导致产生氨和氨基酸。

Tarr 等^[33]使用人工模拟日光照射溶解性的富里酸,结果观察到游离态氨基酸的释放,且随着光照时间的增加氨基酸浓度有上升趋势。研究表明^[34]含氮腐殖质在光照下可以释放 N_2 ,供生物利用和参与化学反应得到氨,当光照时间小于 10 h,产氨量与在 350 nm 褪色之间呈一级线性关系。 NH_3 的光化学产量在低 pH 时的产率比高 pH 增加 3 倍,但线性关系仍然成立。光—暗循环实验表明,停止光照后, NH_3 仍然释放,直到停止光照很长时间被吸收殆尽,计算得到的白天从天然水表面释放的 NH_3 为 0.33 ~ 1.9 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$,相当于每天总有机氮的 9% ~ 20% 经过光反应转化为 NH_4^+ 。

光照 DOM 导致大量难以降解的 DON 转化为 NH_4^+ ,并且伴随游离氨基酸的产生,这与光化学脱酰胺得到氨基酸,氨基酸又进一步光解得到 NH_4^+ 相一致。 NH_4^+ 的释放至少应包括两步其中包含一个或多个暗反应的光化学反应,在此过程中可能存在两种机制^[34]:光照过程中产生羟基自由基等活性中间产物,暗反应中则依靠光照过程中产生的低浓度的 H_2O_2 化学分解生成的羟基自由基,这个机制在暗反应中仍然有效;天然水中 DOM 在光敏化氨基酸会产生氨。

2.4 腐殖质光化学行为对生物地球化学的影响

由于腐殖质在光照过程中会发生不同程度的降解,原来组成中有机碳可被矿化为无机碳 CO_2 和 CO 的形式,那些原来比较难以被微生物分解利用的组成物质经过光解后转化为微生物赖以生长的碳源和氮源,因而水中 DOM 的光解行为已经影响到基本生命物质在全球生命化学循环中的进程。近年来由于臭氧层破坏引起全球性 UV-B 的增强现象引起了科学家的关注,对湖水和海水中 CDOM 的观察表明随着紫外辐射的增加,水中 CDOM 浓度降低,因此进入水中的紫外辐射强度出现增强的趋势。由于紫外辐射增强引起水中 CDOM 物质的光化学降解,大量有机物分解为结构与分子质量较小的有机物,相对而言,这些物质更容易被微生物利用。

海洋生态环境下,异生菌是普遍存在的,主要以分解有机物为生,因此它们是碳循环中的重要组成部分,对能量和营养物质在食物链中的流动有着深远的影响。在天然水体中,总 DOM 贮库中只有一小部分可以直接被异生菌所利用,并且,这种可被利用的 DOM 贮库能通过光化学反应得到增加。这种促进效应首先归结于小分子有机化合物的产生。但由于光化学过程在诱导平均分子质量的降低的同时,也改变了高分子质量 DOM 的组成。Benner 等^[35]发现光照可使来自于墨西哥湾的贫营养海域的深水 DOM 生物利用性增加,而光照在同一地点的表层水,可生物利用的 DOM 贮库则减少。这表明,DOM 的组成在光照对 DOM 的生物利用方面起着重要的作用。在对地中海和加勒比海的研究中也发现了类似的结果^[36]。在海藻细胞残骸^[37]、具有很高生物量的湖泊^[38]中则发现光照抑制细菌的生长。海藻来源的 DOM 光照后不易被生物利用,可能是光照时存在脂肪酸的缩聚反应或交联反应,从而掩盖了光照产生的低分子有机化合物的作用。

3 光氧化产物

随着分析手段的进步与成熟,可以通过质谱等技术更清楚的研究腐殖质的降解产物。在水相中腐殖质经过紫外线照射后一般可分解为小分子质量的产物。Schnitzer^[39]研究发现光解富里酸的主要产物是羧酸和酚酸;Chin 等^[40]得到光解腐殖质的产物主要为苯、一元至六元的羧酸及 C_{16} 的脂肪酸;分裂产生的小分子物质包括:CO、 CO_2 、醛、酮等。反应产物的测定方法:高效液相色谱(HPLC)、气相色谱—质谱联用(GS-MS)、核磁共振(NMR)等;中间产物的

测定可采用分子探针、瞬时荧光光谱和电子顺磁共振(ESR)等。

4 光反应动力学

光反应动力学是光化学反应的重要内容,在腐殖质光降解研究中,光化学反应动力学也是主要的研究内容之一。目前的研究表明,大部分腐殖质的降解都遵循光照与浓度呈一级反应或准一级反应^[20,27,30]。当然,腐殖质的光化学反应受其他多种因素的影响,如腐殖质的来源、溶液的pH、温度等都可能影响腐殖质光化学反应的历程。

5 前景与展望

腐殖质是一种成分复杂的高分子聚合物,其对环境及生态系统等都产生重要影响,控制腐殖质的生成与降解是改善生态环境、改善人类生存条件及保证人类健康发展的基础。对腐殖质的研究,尤其是其光化学反应具有非常重要的意义,在今后的研究中应受到更多的重视,并将在以下几个方面有所突破:

(1) 腐殖质的成分复杂,目前对其形成、组成、结构、性能的认定还有很多工作需要做;

(2) 目前的研究大多关注操作参数对动力学的影响,虽然已提出了一些基本的光化学反应步骤,但对于腐殖质光解的机理研究依然有待全面深入,以后应在已取得的大量模拟实验成果的基础上,更多地与现场实际相结合,将理论应用于实践;

(3) 研究海水中腐殖质的光化学有助于从环境化学角度认识水体有机物发生的一系列(光)化学反应机制及其对外源化学品环境归趋的影响,腐殖质在光化学作用下分解成不同的产物,产物的组成、结构、去向以及与环境的作用等问题同样也应受到进一步的研究;

(4) 对反应级数、动力学参数(如降解速率、半衰期等)的确定,是评价光反应的关键,所以反应动力学仍然是主要的研究方向之一;

(5) 海水环境中存在的各种条件对光反应的影响,也是不可忽视的问题,变换不同的实验条件,来探讨腐殖质最佳的光降解条件是很重要的。

针对上述问题,今后一方面应继续积极开展腐殖质环境行为的基础研究,如腐殖质的结构变化规律、活性氧的生成与作用机制、腐殖质在典型污染物光解机理中的作用、水体颗粒物对有机物光化学过程的影响,等等;另一方面,应重点加强研究腐殖质与共存金属促进水体有机污染物降解的应用技术,特别是应发展饮用水处理工艺中对腐殖质、有机污

染物以及色度的光化学处理技术。

参考文献:

- [1] Haye M H B, Mac C P, Malcolm R L, *et al.* Humic Substances: in Search of Structure [M]. New York: John Wiley and Sons, 1989.
- [2] Janos P. Separation methods in the chemistry of humic substances [J]. *J of Chrom A*, 2003, 983:1-18.
- [3] Achard F K. Chemische Untersuchung des Torfs [J]. *Crells Chem Ann*, 1786, 2:391-403.
- [4] Saussure T. de Recherches chimiques sur la vegetation [M]. Paris: Nyon, 1804.
- [5] Sarir M S, Ilyas D M. Utilization of natural resources for increase crop production [J]. *Journal of Agricultural and Biological Science*, 2006, 1(2):16-18.
- [6] Kalle K. The problem of Gelbstoff in the sea [J]. *Oceanogr Mar Biol Annu Rev*, 1938, 4:91-104.
- [7] Ghassemi M, Christman R F. Properties of the yellow organic acids of natural waters [J]. *Limnol Oceanogr*, 1968, 3:583-597.
- [8] Stuermer D H, Harvey G R. Humic substances from seawater [J]. *Nature*, 1974, 250:480-481.
- [9] 霍夫里特 M, 斯泰因比歇尔 A 主编, 郭圣荣主译. 生物高分子() [M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [10] Pena-Mendez E M, Havel J, Patocka J. Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine [J]. *J Appl Biomed*, 2005, 3: 13-24.
- [11] 蒋展鹏, 孟廖钧. 腐殖质及其在环境污染控制中的作用 [J]. *环境污染与防治*, 1990, 12(3): 24-28.
- [12] El-Rehaili A M, Weber J W J. Correlation of humic substance trihalomethane formation potential and adsorption behavior to molecular weight distribution in raw and chemically treated waters [J]. *Water Research*, 1987, 21(5):573-582.
- [13] Campanella L, Cosma B, Degli I N, *et al.* Humic compounds in seawater and marine sediments from Antarctica [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1994, 55(1):61-75.
- [14] Li Z Q, Zheng Z G, Xu M C. Distribution characteristics of humic substances and ethanol soluble substances in the offshore oil exploration waters of northern south China sea [J]. *Reda Haiyang*, 1992, 11(3): 17-23.
- [15] Bekbolet M, Ozkosemen G. A Preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid [J]. *Water Sci Technol*, 1996, 33(6):189-194.
- [16] Eggins B R, Palmer F L, Byrne J A. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water [J]. *Water Res*, 1997, 31(5):1 223-1 226.

- [17] Rulin B, Watanabe Y, Tambo N, *et al.* Removal of humic substances by UF and NF membrane systems [J]. **Water Sci. Technol**, 1999, **40**(9):121-129.
- [18] Motheo A J, Pinheiro L. Electrochemical degradation of humic acid. Sci [J]. **Total Environ**, 2000, **256**(1): 67-76.
- [19] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [20] Goldstone J V, Pullin M J, Bertilsson S, *et al.* Reactions of hydroxyl radical with humic substances: bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates [J]. **Environ Sci & Technol**, 2002, **36**(3): 364-372.
- [21] Lou T, Xie H X. Photochemical alteration of the molecular weight of dissolved organic matter [J]. **Chemosphere**, 2006, **11**:2 333-2 342.
- [22] Kulovaara M, Corin N, Bachlund P, *et al.* Impact of UV254-radiation on aquatic humic substances [J]. **Chemosphere**, 1996, **33**(5): 783-790.
- [23] 展漫军, 杨曦, 杨洪生, 等. 天然水体腐殖质对双酚 A 光降解影响的研究 [J]. 环境科学学报, 2005, **25**(6): 816-820.
- [24] O'Sullivan D W, Neale P J, Coffin R B, *et al.* Photochemical production of hydrogen peroxide and methylhydroperoxide in coastal waters [J]. **Marine Chemistry**, 2005, **97**:14-33.
- [25] Fukushima M, Tatsumi K, Nagao S. Degradation characteristics of humic acid during photo-fenton processes [J]. **Environ Sci & Technol**, 2001, **35**(18): 3 683-3 690.
- [26] 张述林, 罗启芳. 水生腐殖酸净化技术研究进展 [J]. 城市环境, 2002, **16**(6):7-9.
- [27] Al-Rasheed R, Cardin D J. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air flow [J]. **Chemosphere**, 2003, **51**:925-933.
- [28] Sakkas V A, Larnbropoulou D A, Albanis T A. Photochemical degradation study of irgarol 1051 in natural waters: influence of humic and fulvic substances on the reaction [J]. **J Photochem Photobiol A Chem**, 2002, **147**:135-141.
- [29] Vasilios A S, Dimitra A L. Albanis study of chlorothalonil photodegradation in natural waters and in the presence of humic substances [J]. **Chemosphere**, 2002, **48**:939-945.
- [30] Costa M, Liss P S. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for HgO air sea fluxes [J]. **Marine Chemistry**, 1999, **68**: 87-95.
- [31] Bettina M. V, Francois M M, Barbara S. Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light [J]. **Environ Sci. & Technol**, 1997, **31**(4): 1 004-1 011.
- [32] Dhar N R, Bhattacharya A K, Biswas N N. Influence of light on nitrification in soil [J]. **J Indian Chem Soc**, 1933, **10**:699-712.
- [33] Tarr M A, Wang W W, Bianchi T S, *et al.* Mechanisms of ammonia and amino acid photoproduction from aquatic humic and colloidal matter [J]. **Water Research**, 2001, **35**(15):3 688-3 696.
- [34] Tarr M A, Wang W W, Bianchi T S, *et al.* Ammonium photoproduction from aquatic humic and colloidal matter [J]. **Aquatic Geochemistry**, 2000, **6**:275-292.
- [35] Benner R, Biddanda B. Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: effects on bacterial growth [J]. **Limnology and Oceanography**, 1998, **43**:1 373-1 378.
- [36] Obernosterer I, Reitner B, Herndl G J. Contrasting effects of solar radiation on dissolved organic matter and its bioavailability to marine bacterioplankton [J]. **Limnology and Oceanography**, 1999, **44**:1 645-1 654.
- [37] Tranvik L, Kokalj S. Decreased bioavailability of algal DOC due to interactive effects of UV radiation and humic matter [J]. **Aquatic Microbial Ecology**, 1998, **14**: 301-307.
- [38] Tranvik L J, Bertilsson S. Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth [J]. **Ecology Letters**, 2001, **4**:458-463.
- [39] Seriesi N, Chen Y, Schnitzer M. The electron and irradiation of humic substances [J]. **Fuel**, 1977, **56**(2):171-176.
- [40] Chin Y P, Alken I G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. **Environ Sci & Technol**, 1994, **28**(11):1 853-1 856.

(本文编辑:康亦兼)