



# 天然水中溶解性有机质对有机微污染物光化学转化的影响

郭忠禹<sup>1</sup>, 陈景文<sup>1\*</sup>, 张思玉<sup>2</sup>, 陈曦<sup>1</sup>, 王杰琼<sup>3</sup>, 崔飞飞<sup>1</sup>

1. 大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024;

2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 中国科学院污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110016;

3. 东莞理工学院, 生态环境工程技术研发中心, 东莞 523808

\* 联系人, E-mail: jwchen@dltu.edu.cn

2020-06-28 收稿, 2020-07-30 修回, 2020-08-03 接受, 2020-08-03 网络版发表

国家自然科学基金(21661142001, 21976186)和国家重点研发计划(2018YFE0110700)资助

**摘要** 溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)在天然水环境中广泛存在, 对水中有机微污染物(organic micropollutants, OMPs)的光降解有重要的影响. DOM一方面吸收太阳光生成光生活性中间体(photochemically produced reactive intermediates, PPRIs), 对OMP的降解产生促进作用, 另一方面通过光屏蔽作用和淬灭效应抑制OMP的光降解. DOM对OMP光降解的影响与DOM的来源和OMP的结构密切相关. 本文从DOM光致生成PPRIs机理、不同来源DOM对OMP光降解的影响机制, 以及自然水体中OMP光降解动力学预测模型三方面, 总结评述了目前的研究进展. 重点讨论了淡水、海水DOM对OMP光降解影响存在差异的内在原因, 并提出了对本领域重点发展方向的见解.

**关键词** 溶解性有机质, 有机微污染物, 光降解动力学, 水环境光化学, 预测模型

人类生产生活中大量使用的有机合成化学品, 会不可避免地进入到天然水体, 成为有机微污染物(organic micropollutants, OMPs)<sup>[1,2]</sup>. 这些OMP可对水生生态系统和人体健康造成直接或潜在的危害<sup>[3,4]</sup>. 充分认识OMP在水环境中的行为及归趋, 是对其进行生态风险评价的前提. 环境光化学转化是OMP在天然水体中的一个重要去除途径<sup>[5-8]</sup>. OMP在天然水中的光转化途径不仅与自身结构有关<sup>[9]</sup>, 同时受水中广泛存在的溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)影响<sup>[10,11]</sup>.

DOM可以直接吸收波长范围290~500 nm的太阳光<sup>[12]</sup>, 光致产生多种光生活性中间体(photochemically produced reactive intermediates, PPRIs), 引发OMP的间接光降解<sup>[13]</sup>. 此外, DOM还可通过光屏蔽作用和淬

灭效应阻碍OMP的光降解. DOM对OMP光降解的影响与它的来源密切相关. 由于海水DOM难获取<sup>[14,15]</sup>, 前人研究多以淡水DOM为例, 根据来源分为内源(autochthonous)和外源(allochthonous)DOM. 研究工作主要围绕两方面: (1) DOM光致生成不同的(PPRIs)的机理探究; (2) 不同来源DOM对各类OMP光降解动力学及反应路径的影响. 2018年, Wang等人<sup>[16]</sup>通过电渗析耦合反渗透的方法提取了近岸海水DOM, 研究发现海水DOM与淡水DOM的组成及光化学性质迥异. 近岸海水作为环境中OMP的一个重要的“汇”<sup>[5]</sup>, 讨论海水DOM对OMP光降解的影响机理, 不仅可为全面认识OMP的水环境光降解机理奠定基础, 同时可为评价不同水体中OMP的环境容量、环境光化学持久性提供理论

**引用格式:** 郭忠禹, 陈景文, 张思玉, 等. 天然水中溶解性有机质对有机微污染物光化学转化的影响. 科学通报, 2020, 65: 2786-2803

Guo Z Y, Chen J W, Zhang S Y, et al. Effects of dissolved organic matter on photochemical transformation of organic micropollutants in natural waters (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2786-2803, doi: 10.1360/TB-2020-0791

依据.

本文总结前人在DOM光致生成PPRIs机理方面的研究进展;分析不同来源DOM对OMPs光降解影响的差异,重点讨论导致海水DOM与淡水DOM对OMPs光降解影响产生差异的内在原因;最后介绍用于预测OMPs在天然水中光降解动力学参数的预测模型.

## 1 DOM光致生成PPRIs的过程机理

DOM对OMPs光降解的促进作用指的是,DOM吸光后生成一系列PPRIs,引发OMPs间接光降解;此外,DOM也会通过竞争光吸收、淬灭PPRIs和抑制激发三线态DOM( $^3\text{DOM}^*$ )与OMPs的反应过程对OMPs的降解展现抑制作用. DOM吸光后会首先生成激发单线态DOM( $^1\text{DOM}^*$ ),  $^1\text{DOM}^*$ 的反应性强,但是寿命短(ps或ns)、且稳态浓度低,因此很难直接与环境水体中的OMPs发生反应<sup>[17]</sup>. 然而,  $^1\text{DOM}^*$ 是许多其他重要的PPRIs的前躯体,包括水合电子( $e_{\text{aq}}^-$ )、羟基自由基( $\text{HO}^\cdot$ )、超氧阴离子自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、 $^3\text{DOM}^*$ 和电荷分离态DOM( $\text{DOM}^{+\cdot}/\text{DOM}^{-\cdot}$ )等. PPRIs的生成过程如图1所示. 值得注意的是,DOM光致生成 $\text{HO}^\cdot$ 的路径还未被完全揭示.

### 1.1 水合电子( $e_{\text{aq}}^-$ )

DOM中的芳香基团,如酚及其衍生物(芳香羧酸<sup>[19]</sup>和芳香氨基酸<sup>[20]</sup>)等,吸收光后跃迁至激发单线态,易发射出水合电子 $e_{\text{aq}}^-$ (R1). 由于 $e_{\text{aq}}^-$ 的量子产率( $\Phi_e$ )低,在

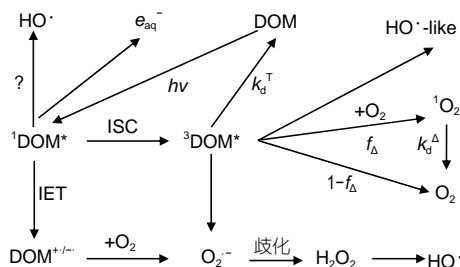


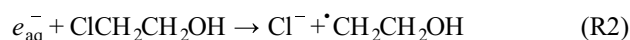
图1 DOM的光激发和光致生成活性中间体的过程<sup>[13,17,18]</sup>.  $f_d$ :  $^3\text{DOM}^*$ 与 $\text{O}_2$ 反应生成 $^1\text{O}_2$ 比例;  $k_d^T$ : 与 $\text{O}_2$ 无关的 $^3\text{DOM}^*$ 失活速率常数;  $k_d^A$ :  $^1\text{O}_2$ 失活生成 $\text{O}_2$ 的速率常数; ISC: 系间窜越; IET: 分子内电子转移;  $\text{HO}^\cdot$ -like: 类 $\text{HO}^\cdot$ ; 其中 $\text{HO}^\cdot$ 的路径尚未被完全揭示,用“?”表示

Figure 1 Photoexcitation of DOM and photoproduction of reactive intermediates<sup>[13,17,18]</sup>.  $f_d$ : formation ratio for  $^1\text{O}_2$  produced from  $\text{O}_2$  and  $^3\text{DOM}^*$ ;  $k_d^T$ : quenching rate constant for  $^3\text{DOM}^*$  independent of  $\text{O}_2$ ;  $k_d^A$ : quenching rate constant for  $^1\text{O}_2$  to form  $\text{O}_2$ ; ISC: intersystem crossing; IET: intramolecular electron transfer; the label “?” represents unknown pathways for producing  $\text{HO}^\cdot$

300~400 nm光照下,  $\Phi_e=10^{-4}\sim 10^{-5}$ <sup>[21,22]</sup>,且多产生于DOM的内部微环境中,绝大多数 $e_{\text{aq}}^-$ 与微环境中的正离子快速结合,因此难以扩散至溶液中与OMPs发生反应<sup>[23]</sup>.



目前的研究发现,某些疏水性强的OMPs,其辛醇-水分配系数( $K_{\text{OW}}$ )较高,易与DOM发生键合, $e_{\text{aq}}^-$ 对其降解可能起到重要作用. 例如, Burns等人<sup>[24,25]</sup>发现 $e_{\text{aq}}^-$ 对 $K_{\text{OW}}$ 为 $10^{6.29}$ 的灭蚊灵(mirex)的降解起了重要作用. 另外, $e_{\text{aq}}^-$ 易与分子中电负性大的原子反应,如与 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 反应生成氯离子( $\text{Cl}^-$ )和烷基自由基<sup>[23]</sup>.

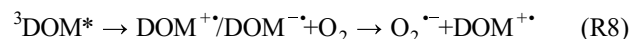
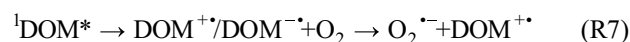
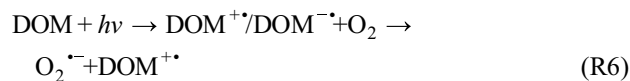
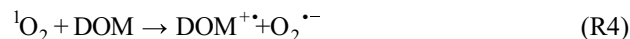


此外,有研究认为 $e_{\text{aq}}^-$ 参与生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,且生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 会进一步通过歧化反应生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[26]</sup>,但是也有研究认为, $e_{\text{aq}}^-$ 对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生的贡献很小,原因是 $e_{\text{aq}}^-$ 在DOM内部微环境产生,扩散到外部溶液环境的量较少<sup>[23]</sup>.

### 1.2 超氧阴离子自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )和过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

$\text{O}_2^{\cdot-}$ 是一种弱的氧化剂( $E^\circ_{\text{NHE}}(\text{O}_2^{\cdot-}/\text{H}_2\text{O}_2)=+0.91\text{ V}$ ),是 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的主要前驱活性物种,可通过催化/非催化的歧化反应被还原成 $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[27]</sup>,因此明确 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的来源,便可知 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的来源. 值得指出的是,并非所有的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 均会转化成 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,近期研究发现约75%的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 淬灭过程不生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,主要与光致生成的 $\text{DOM}^{+\cdot}$ (主要为苯氧基自由基)反应失活<sup>[28]</sup>.  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 同时也是一种温和的还原剂,反应中可被氧化生成 $\text{O}_2$ . 在光照的海水中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 稳态浓度为 $10^{-9}\sim 10^{-11}\text{ mol/L}$ <sup>[29-31]</sup>,对水中溶解态金属的氧化还原形态转变影响显著<sup>[32,33]</sup>.

前人关于DOM光致生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的过程,提出了以下6种可能的反应机理<sup>[34]</sup>:



R(3): DOM光致产生的 $e_{aq}^-$ 被溶解氧( $O_2$ )捕获,产生 $O_2^{\cdot-}$ [23]. 因 $e_{aq}^-$ 多存在于DOM内部微环境,很难扩散到外部溶液中,因此 $e_{aq}^-$ 可能不是 $O_2^{\cdot-}$ 的主要前驱体.

R(4): DOM中的给电子结构将电子传递至 $^1O_2$ 生成 $O_2^{\cdot-}$ [35]. 研究表明,该反应对于 $O_2^{\cdot-}$ 产生的贡献只占很小的比例[35],不是 $O_2^{\cdot-}$ 的主要生成路径.

R(5):  $^1DOM^*$ 或 $^3DOM^*$ 直接转移电子给 $O_2$ 产生 $O_2^{\cdot-}$ [34].  $O_2$ 的氧化还原电势较低,  $E_{NHE}^{\circ}(O_2/O_2^{\cdot-}) = -0.18 V$ [36], 是地表水中占主导地位的氧化剂.  $^1DOM^*$ 、 $^3DOM^*$ 具有还原剂的特性[17], 因此单电子转移还原 $O_2$ 生成 $O_2^{\cdot-}$ , 在理论上是可行的. 然而,  $^1DOM^*$ 的寿命很短(ps或ns), 几乎不可能完成该过程.

关于 $^3DOM^*$ 是否是 $O_2^{\cdot-}$ 的前驱体, 目前的研究结果存在争议. Garg等人[37]提出激发三线态蒽醌二磺酸钠(一种DOM小分子类似物)首先与水形成醌-水激发复合体, 进一步烯醇化后与 $O_2$ 反应生成 $O_2^{\cdot-}$ , 说明 $^3DOM^*$ 可能与 $O_2^{\cdot-}$ 的生成有关. Blough课题组[34]使用 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 淬灭 $^3DOM^*$ , 却发现促进了 $O_2^{\cdot-}$ 歧化产物 $H_2O_2$ 的产生速率; 加入山梨酸淬灭 $^3DOM^*$ , 降低了25%的 $H_2O_2$ 产生速率, 所观测到 $O_2^{\cdot-}$ 的前驱体的寿命(20  $\mu s$ )远低于加入淬灭剂时 $^3DOM^*$ 的理论寿命(56 ns), 表明 $^3DOM^*$ 对 $O_2^{\cdot-}$ 生成的贡献较低, 并非主要前驱体. 该结论得到了后人的认同[28], 同时也排除了R(8)是 $O_2^{\cdot-}$ 主要生成路径的可能性.

R(6): DOM吸光后, 不经过形成激发单线态过程, 直接发生电荷分离生成 $DOM^+/DOM^-$ , 进一步还原 $O_2$ 生成 $O_2^{\cdot-}$ [34]. Zhang等人[34]使用 $NaBH_4$ 还原DOM中的芳香酮类发色团, 使其在紫外和可见光波段的光吸收能力降低. 若根据R(6), DOM光吸收下降, 则 $DOM^+/DOM^-$ 产率下降,  $O_2^{\cdot-}$ 的产率也应随之下降. 然而, Zhang等人[34]却发现 $H_2O_2$ 的量子产率不降反增. 因 $O_2^{\cdot-}$ 是 $H_2O_2$ 的主要前驱体之一, 该结果表明降低DOM吸光后,  $O_2^{\cdot-}$ 并未下降, 因此R(6)并不是 $O_2^{\cdot-}$ 的主要生成路径.

R(7): 与R(6)不同的是,  $DOM^+/DOM^-$ 主要由 $^1DOM^*$ 中富电子的电子供体(如激发单线态羟基/烷氧基苯)和缺电子的电子受体(如芳香酮、醌)之间发生部分或全部的电子转移生成, 随后与 $O_2$ 反应, 生成 $O_2^{\cdot-}$ [34]. 该反应是目前认为唯一可能的 $O_2^{\cdot-}$ 生成路径, 已被多项研究证明[28,34]. Zhang等人[38]研究发现, DOM中酚类组分含量与 $O_2^{\cdot-}$ 的稳态浓度呈较好的线

性关系( $R^2=0.94$ ), 由于激发态酚类是 $DOM^+/DOM^-$ 的前驱体, 该结果表明R(7)生成 $DOM^+/DOM^-$ 是最有可能的 $O_2^{\cdot-}$ 生成路径.

### 1.3 激发三线态DOM ( $^3DOM^*$ )和单线态氧( $^1O_2$ )

约有4%~8%的 $^1DOM^*$ 会通过系间窜越形成 $^3DOM^*$ [39], 这部分 $^1DOM^*$ 主要是系间窜越形成 $^3DOM^*$ 量子产率较高的芳香羰基化合物和醌类化合物[40], 其中芳香酮的系间窜越量子产率接近100%[41], 生成过程如图1所示. 与 $^1DOM^*$ 相比,  $^3DOM^*$ 的反应性相对较弱, 但是寿命长(1~100  $\mu s$ ), 因此 $^3DOM^*$ 在地表水中的稳态浓度较 $^1DOM^*$ 高, 达到 $10^{-14}$ ~ $10^{-12}$  mol/L[17], 使其成为一种参与OMPs水环境光降解的重要PPRI.

$^3DOM^*$ 与基态 $O_2$ 发生能量转移生成的一种重要的活性氧物种:  $^1O_2$ . 该反应是经典的光化学能量转移反应, 产率( $f_{\Delta}$ )与DOM的自身性质有关, 为30%~50%[13]. 1977年, Zepp团队[42]首次对环境水体中发现 $^1O_2$ 的存在. 在光照自然水体中,  $^1O_2$ 的稳态浓度约为 $10^{-14}$ ~ $10^{-12}$  mol/L[17]. 如图2所示, 基态 $O_2$ 被激发后会生成两种类型的 $^1O_2$ ( $^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g$ ). 由于处于 $^1\Sigma_g$ 态的 $^1O_2$ 能量过高, 很快转化成稳定的 $^1\Delta_g$ 态, 因此光照自然水体中, 对OMPs光降解起主要作用的是 $^1\Delta_g$ 态的 $^1O_2$ , 后续主要讨论 $^1\Delta_g$ 态的 $^1O_2$ .

### 1.4 羟基自由基( $HO^{\cdot}$ )

$HO^{\cdot}$ 的反应性非常强, 高反应性导致水体中的 $HO^{\cdot}$ 可被多种物质消耗, 如基态DOM、无机盐离子

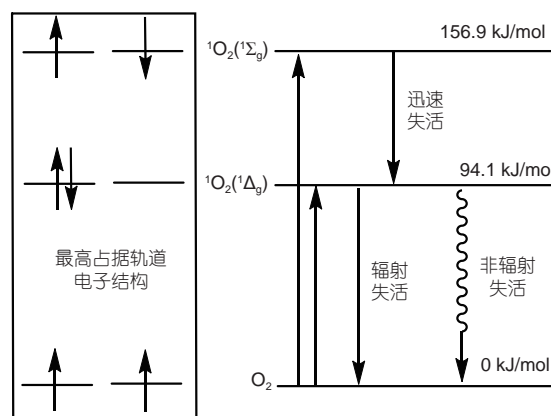


图2  $^1O_2$ 的生成过程[43]  
Figure 2 Production of excited-singlet state oxygen ( $^1O_2$ ) [43]

( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 等)及OMP等<sup>[44]</sup>。 $\text{HO}^\bullet$ 与一些OMP反应的二级速率常数甚至接近扩散速率( $10^{10} \text{ L}/(\text{mol s})$ )<sup>[18]</sup>。因此,在地表水环境中DOM光致产生 $\text{HO}^\bullet$ 的稳态浓度不高,约 $10^{-18} \sim 10^{-16} \text{ L}/(\text{mol s})$ <sup>[18]</sup>,对一些OMP的降解也并不起主要作用<sup>[18,45]</sup>。除DOM外, $\text{HO}^\bullet$ 在地表水中还可以通过光/Fenton反应<sup>[46,47]</sup>和 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 的光解<sup>[48]</sup>产生。

DOM光致生成 $\text{HO}^\bullet$ 的机理一直存在争议。究竟是 $^3\text{DOM}^*$ 还是其他的PPRIs转化生成了 $\text{HO}^\bullet$ ,还未完全被阐释清楚。目前发现,DOM光致产生两类 $\text{HO}^\bullet$ ,一类即是 $\text{HO}^\bullet$ 本身( $\text{HO}^\bullet\text{-free}$ ),后续以 $\text{HO}^\bullet$ 表示;另一类是能量稍低的类羟基化产物( $\text{HO}^\bullet\text{-like}$ ), $\text{HO}^\bullet\text{-like}$ 与OMP反应的二级反应速率常数仅比 $\text{HO}^\bullet$ 低约1个数量级<sup>[49,50]</sup>,对OMP的降解也起到了重要作用。

DOM光致生成 $\text{HO}^\bullet$ 存在两种可能的路径,即 $\text{H}_2\text{O}_2$ 参与或不参与的路径。Vaughan和Blough<sup>[51]</sup>发现光照的DOM溶液中, $\text{H}_2\text{O}_2$ 对 $\text{HO}^\bullet$ 的产生贡献约50%;Page等人<sup>[52]</sup>发现 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对 $\text{HO}^\bullet$ 生成的贡献比例与DOM的来源有关,通过选择性淬灭 $\text{HO}^\bullet$ 而不淬灭 $\text{HO}^\bullet\text{-like}$ ,发现DOM既可以光致生成 $\text{HO}^\bullet$ 又可以生成 $\text{HO}^\bullet\text{-like}$ 。

对于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 不参与的 $\text{HO}^\bullet$ 产生途径,目前还未完全阐释清楚。McKay和Rosario-Ortiz<sup>[53]</sup>曾提出 $^3\text{DOM}^*$ 等相关的PPRIs(如 $^1\text{DOM}^*$ 、 $\text{DOM}^+/\text{DOM}^-$ )可以和水发生氢夺取反应,生成 $\text{HO}^\bullet$ 。然而,后续的研究否定了 $^3\text{DOM}^*$ 是 $\text{HO}^\bullet$ 前驱体的结论。例如,Berg等人<sup>[54]</sup>使用超高分辨的傅里叶转换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)研究发现, $\text{HO}^\bullet$ 的前驱体物质分子式与 $^3\text{DOM}^*$ 前驱体物质组成具有不一致性。Glover和Rosario-Ortiz<sup>[55]</sup>发现加入卤素离子后, $\text{HO}^\bullet$ 的量子产率与 $^1\text{DOM}^*$ 的荧光强度均降低,而 $^3\text{DOM}^*$ 和 $^1\text{O}_2$ 的稳态浓度升高,表明 $^1\text{DOM}^*$ 可能参与 $\text{HO}^\bullet$ 的产生, $^3\text{DOM}^*$ 不是 $\text{HO}^\bullet$ 前驱体。McKay等人<sup>[56]</sup>通过比较DOM的光谱信息,发现 $^1\text{O}_2$ 与 $^3\text{DOM}^*$ 的量子产率呈正相关,而 $\text{HO}^\bullet$ 的量子产率却与二者无相关关系,证明 $\text{HO}^\bullet$ 不是通过 $^3\text{DOM}^*$ 产生的。后续的研究证明 $^3\text{DOM}^*$ 与 $\text{HO}^\bullet\text{-like}$ 的生成有关, $^3\text{DOM}^*$ 中的激发三线态醌类与水形成醌-水激发复合体,进而生成 $\text{HO}^\bullet\text{-like}$ <sup>[37,49,50,53]</sup>。

Sun等人<sup>[57]</sup>发现取代酚尤其是含羧基的取代酚直接光解可产生 $\text{HO}^\bullet$ ,并提出两条可能的路径:(1)羧酸取代酚类的激发单线态光致电离出一个水合电子和带正电的酚自由基,带正电的酚自由基去质子化生成酚氧自由基,最后与水反应脱 $\text{HO}^\bullet$ ; (2)水迅速亲核加成到

带正电的酚自由基上产生二羟基环己二烯基自由基,而后脱 $\text{HO}^\bullet$ 。

虽然酚类尤其是含羧酸的酚类目前被认定为是DOM光致产生 $\text{HO}^\bullet$ 的一个重要来源,但研究表明DOM光致生成 $\text{HO}^\bullet$ 的量子产率和DOM给电子能力(electron-donating capacity, EDC)并未表现出良好的线性关系<sup>[56]</sup>。EDC主要由DOM中酚类抗氧化剂贡献<sup>[28]</sup>,因此该结果似乎表明酚类物质与 $\text{HO}^\bullet$ 生成无显著关系。然而,这可能是由于实验数据集过小,也可能是不同种类的酚对DOM光致生成 $\text{HO}^\bullet$ 的贡献存在差异<sup>[57]</sup>。因此,对于DOM光致生成 $\text{HO}^\bullet$ 的途径,未来还需要进一步研究<sup>[58]</sup>。

## 2 不同来源DOM对OMP光降解的影响机理

通过分析提取自淡水DOM的主要成分发现,DOM可以按照生成来源区分为外源和内源两种类型<sup>[59]</sup>。外源DOM又称陆源(terrestrial)DOM,由陆地高等植物残体中的木质素和单宁酸等物质经过一系列生物地球化学过程降解生成<sup>[13,60,61]</sup>;内源DOM又称微生物源(microbial)DOM,主要由水中细菌、浮游植物的细胞排泄物以及微生物质的周转形成。陆源和微生物源DOM的组成不同,导致其光化学活性有差别。

通常,陆源DOM比微生物源DOM的分子量更大<sup>[62-64]</sup>,含有更多的发色团结构<sup>[60,65]</sup>,且N、S等杂原子的含量低。Kellerman等人<sup>[66]</sup>通过傅里叶转换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)分析了37种陆源、微生物源DOM的分子结构,发现陆源DOM通常含有较多稠环芳香化学组分,而微生物源DOM通常含有较多脂肪族化合物和类多肽类化合物。因此,在同等有机碳浓度下,陆源DOM的光吸收能力一般强于微生物源DOM。Zhang等人<sup>[38]</sup>采用福林酚试剂方法,测定了淡水陆源、微生物源DOM的酚类含量,发现陆源DOM的酚类含量要高于微生物源DOM。DOM中的酚类结构是 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的前驱物质,同时酚类在DOM光降解OMP中也会起到抗氧化剂的作用。因此,在同等有机碳浓度下,陆源DOM光致生成 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的稳态浓度更高<sup>[38]</sup>,抗氧化的作用更强<sup>[67]</sup>。

关于DOM结构组成,研究人员根据核磁共振波谱(NMR)、FT-ICR-MS等结构表征数据,提出了可以代表DOM化学特征的小分子结构模型。例如,Niederer和Goss<sup>[68]</sup>基于风化褐煤(leonardite)腐殖酸的元素分析、 $^{13}\text{C}$ -NMR和酸性官能团表征数据,提出了简化的



风化褐煤腐殖酸结构模型(图3(a)). Baluha等人<sup>[69]</sup>使用FT-ICR-MS测定萨瓦尼河富里酸(SRFA)和美国特拉华湾提取的DOM组分,发现两个DOM样品中均含一种芳香酮/醛结构的发色团,其H/C和O/C比例、等效双键量数量和分子量与前人提出的富羧基的脂肪族类和木质素衍生物类物质相似(图3(b), (c)),因此推断真实DOM中含有这两类物质.尽管在DOM的组成和来源分析研究中,使用了许多先进的仪器分析方法,但是真实DOM化学组成的复杂性,使得其确切的化学结构式难以得出<sup>[39]</sup>.目前尚无S-DOM化学结构模型的相关报道.

DOM的光化学反应性除受来源影响外,还受其在水中经历的环境过程和外源输入等因素的影响.例如,太阳光的漂白作用<sup>[70]</sup>、污水排放和水产养殖输入<sup>[71]</sup>等,均会改变DOM的化学组成<sup>[72]</sup>,从而影响其光化学性质.前人的光降解实验研究中,大多针对淡水DOM<sup>[5,38,73]</sup>,主要采用直接购自于国际腐殖酸协会(IHSS)的淡水DOM.使用海水DOM(S-DOM)进行OMPs光降解实验研究的报道相对较少.近岸海域广泛的养殖活动<sup>[74]</sup>,可能使S-DOM的性质不同于淡水DOM.

根据DOM引发OMPs光降解的机理,主要分以下3方面讨论:(1)不同来源DOM生成PPRIs的稳态浓度和量子产率差异;(2)不同来源DOM生成<sup>3</sup>DOM\*与OMPs的反应性差异;(3)不同来源DOM对OMPs光降解的抑制作用差异.

## 2.1 不同来源DOM生成PPRIs的稳态浓度和量子产率差异

DOM光致生成的PPRIs,如<sup>3</sup>DOM\*、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>、HO<sup>•</sup>等,参与OMPs的光降解.陆源和微生物源DOM光致生成PPRIs稳态浓度的差异,可能导致对OMPs光降

解的影响不同.<sup>3</sup>DOM\*作为引发OMPs间接光降解的主要PPRIs,其影响机理将在2.2节中详细论述.此外,<sup>1</sup>O<sub>2</sub>、HO<sup>•</sup>是对OMPs间接光降解贡献较大的PPRIs.

HO<sup>•</sup>具有强氧化性,可以氧化几乎一切OMPs.然而,天然水中HO<sup>•</sup>的淬灭剂较多,导致其稳态浓度较低.<sup>1</sup>O<sub>2</sub>是一种具有选择性的亲电试剂,易与含富电子官能团的物质反应<sup>[13,43]</sup>,包括烯烃、硫化物、富电子的酚类(尤其是更富电子的酚盐)<sup>[75]</sup>、呋喃<sup>[76]</sup>、吡啶、咪唑类和一些氨基酸<sup>[77,78]</sup>.此外,由于DOM内部微环境中<sup>1</sup>O<sub>2</sub>的稳态浓度远高于外部溶液环境<sup>[79]</sup>,因此易与疏水性(与DOM键合作用强)的物质反应.目前研究发现的与DOM光致产生<sup>1</sup>O<sub>2</sub>间接光降解相关的物质<sup>[43]</sup>如图4所示.

研究发现,微生物源DOM光致生成PPRIs(<sup>3</sup>DOM\*、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和HO<sup>•</sup>)的量子产率( $\Phi_{\text{PPRIs}}$ )<sup>[38,65,80~85]</sup>高于陆源DOM.一般地,在同等光吸收速率下,高 $\Phi_{\text{PPRIs}}$ 意味着高稳态浓度.Zhou等人<sup>[73]</sup>在同等光源条件下,测定了两类微生物源DOM(污水DOM、小马河富里酸(PLFA))和购自于IHSS的陆源DOM的<sup>3</sup>DOM\*稳态浓度,发现微生物源<sup>3</sup>DOM\*不仅 $\Phi_{\text{PPRIs}}$ 高于陆源,稳态浓度也要高于陆源.然而,由于DOM组成复杂,不同来源DOM光吸收能力相差较大,研究表明微生物源DOM的光吸收能力通常低于陆源DOM<sup>[73]</sup>,因此DOM的 $\Phi_{\text{PPRIs}}$ 高未必稳态浓度高,尚需实验证明.Wang等人<sup>[65]</sup>发现淡水陆源萨瓦尼河天然有机质(SRNOM)的 $\Phi_{\text{PPRIs}}$ 低于S-DOM,而<sup>3</sup>DOM\*、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和HO<sup>•</sup>的稳态浓度则高于S-DOM.

根据产生方式,S-DOM以微生物源为主导<sup>[65]</sup>.对于微生物源占比高的S-DOM,其 $\Phi_{\text{PPRIs}}$ 也比淡水陆源DOM高<sup>[65]</sup>,而PPRIs的稳态浓度却比淡水陆源DOM低,这主要由于S-DOM经历了长时间的光漂白作用,导致

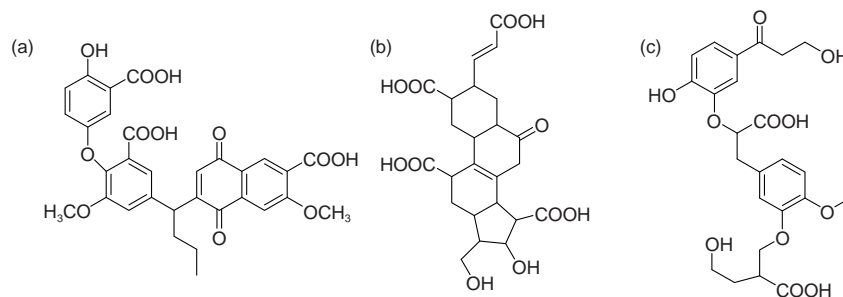


图3 根据仪器表征结果推断的不同来源DOM的结构模型<sup>[68,69]</sup>. (a) 风化褐煤(leonardite)腐殖酸; (b) 富羧基的脂肪族分子; (c) 木质素衍生物  
Figure 3 Molecular structural models proposed for DOM derived from different sources based on instrumental characterization<sup>[68,69]</sup>. (a) Leonardite humic acid; (b) carboxylic rich alicyclic molecule; (c) lignin derived structure

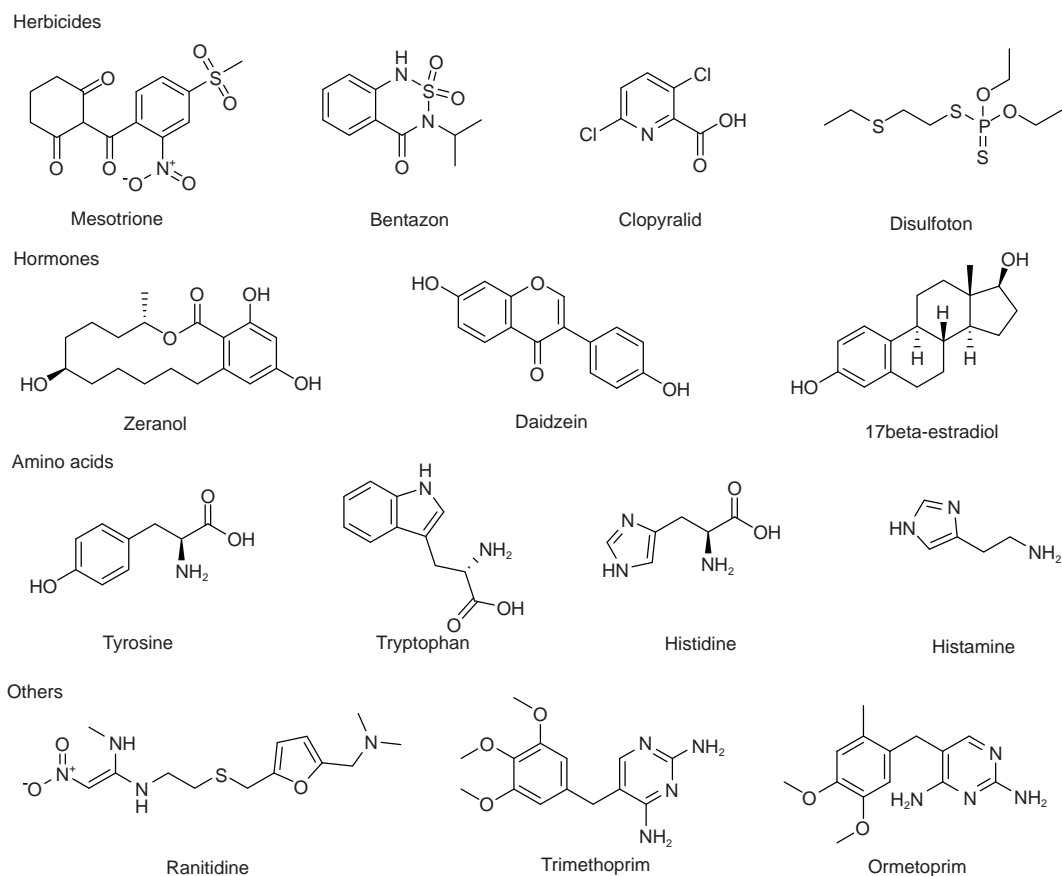


图4 与DOM光致产生 $^1\text{O}_2$ 反应的物质  
Figure 4 Compounds that may react with  $^1\text{O}_2$  photochemically produced by DOM

可以产生PPRIs的发色团丢失。Chen等人<sup>[7]</sup>研究了S-DOM和淡水外源SRNOM的光化学反应性,也发现SRNOM生成的PPRIs稳态浓度较S-DOM高,且导致2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑在SRNOM中光降解比其在S-DOM快。

## 2.2 不同来源DOM生成 $^3\text{DOM}^*$ 与OMP的反应性差异

$^3\text{DOM}^*$ 与OMP的反应具有选择性,反应机理主要分为两类,即氧化还原(电子转移、电子耦合质子转移或其他相关机理)和能量转移反应<sup>[17]</sup>。

$^3\text{DOM}^*$ 作为氧化剂<sup>[86]</sup>,易与芳香胺和富电子的酚类物质发生直接电子转移反应<sup>[17,87]</sup>。此外,一些含S元素的物质也可与 $^3\text{DOM}^*$ 发生直接氧化还原反应<sup>[88]</sup>。目前,已被证明与 $^3\text{DOM}^*$ 发生直接氧化还原反应的OMP包括:取代芳香胺类<sup>[89-91]</sup>、磺胺类药物<sup>[5,10]</sup>、苯基胍类除草剂<sup>[92]</sup>、阿特拉津/草净津<sup>[93]</sup>、氯乙酰胺类除草

剂<sup>[93]</sup>等;富电子的取代酚<sup>[94]</sup>、 $\beta$ -受体阻滞剂(高血压和心脏病药物)<sup>[95]</sup>、17 $\beta$ -雌二醇<sup>[96]</sup>、色氨酸<sup>[77]</sup>、阿莫西林<sup>[97]</sup>、二苯甲酮类防晒剂<sup>[24]</sup>、苯并三唑类紫外线稳定剂<sup>[44]</sup>等(图5)。

Li等人<sup>[98]</sup>以4-羧基苯甲酮(CBBP)模拟DOM,通过实验和密度泛函理论(DFT)计算方法,发现激发三线态CBBP( $^3\text{CBBP}^*$ )与含有芳香胺基结构的磺胺吡嗪(sulfadiazine)易发生电子转移耦合质子转移的氧化还原反应。首先磺胺吡嗪的苯胺基N和磺酰胺基N上的电子转移到 $^3\text{CBBP}^*$ 的羰基氧上,而后发生质子转移生成磺胺吡嗪自由基。通过激光闪光光解实验,检测到了磺胺吡嗪自由基,证明了以上机理。Li等人<sup>[99]</sup>还通过研究SRFA引发磺胺吡啶(sulfapyridine)的间接光降解机理,发现OMP与 $^3\text{DOM}^*$ 的反应活性与解离形态有关。他们发现磺胺吡啶阴离子比中性形态与 $^3\text{DOM}^*$ 的电子转移反应性更强。Chen等人<sup>[100]</sup>发现在腐殖酸和富里酸溶液中, $^3\text{DOM}^*$ 是含有芳香胺基结构的美西律(mexile-

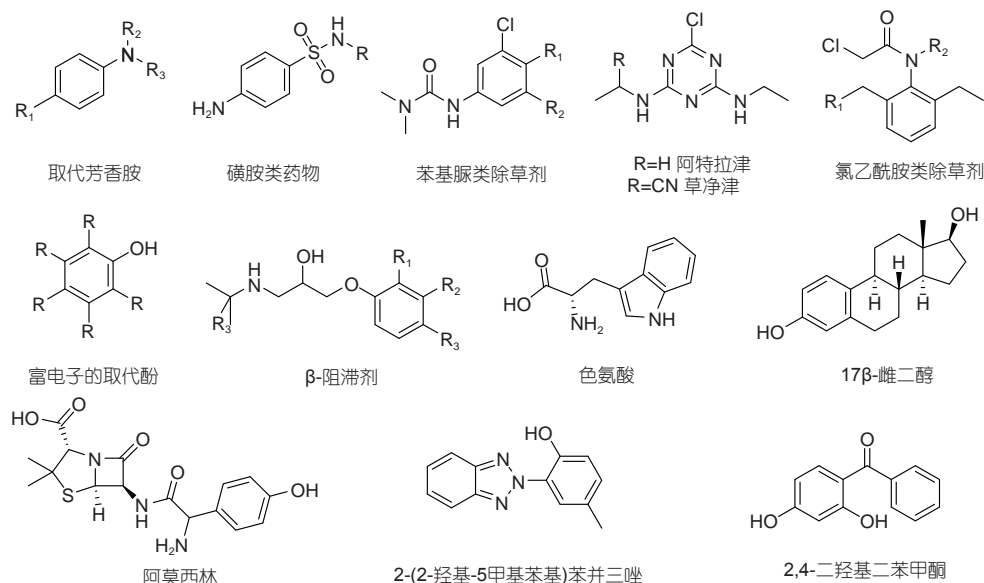


图5 与<sup>3</sup>DOM\*发生直接氧化还原反应的物质  
Figure 5 Compounds that may react with <sup>3</sup>DOM\* directly via redox reaction

心得安(propranolol)和苯海拉明(diphenhydramine)光降解中最重要的PPRI, 并提出氨基N原子和<sup>3</sup>DOM\*之间发生的电子转移是主要的反应机理。

与<sup>3</sup>DOM\*发生能量转移的物质, 通常具有共轭二烯结构, 如山梨酸<sup>[101]</sup>、山梨醇<sup>[102]</sup>和软骨藻酸(domic acid)<sup>[101]</sup>等。接受<sup>3</sup>DOM\*的能量后, 该类物质一般发生顺反异构反应。目前发现的唯一不含共轭二烯结构且与<sup>3</sup>DOM\*发生能量转移反应的OMPs是百菌清(chlorothalonil)<sup>[103,104]</sup>。

理论上, 能量转移发生的前提是: OMPs激发三线态能量( $E_T$ )低于<sup>3</sup>DOM\*的 $E_T$ 值。由于DOM是混合物, 因此<sup>3</sup>DOM\*是多个激发三线态物质的混合激发态,  $E_T$ 值跨越一个较宽的范围。Zepp等人<sup>[105]</sup>根据与<sup>3</sup>DOM\*发生能量转移的山梨醇、异戊二烯( $E_T=250$  kJ/mol<sup>[105]</sup>)、山梨酸( $E_T=217$  kJ/mol<sup>[106]</sup>)和基态O<sub>2</sub>的激发能(O<sub>2</sub>的激发态为单线态, 能量为94 kJ/mol<sup>[17]</sup>), 推测了<sup>3</sup>DOM\*的 $E_T$ 值。将 $E_T \geq 250$  kJ/mol的部分称为高能量<sup>3</sup>DOM(Hi-<sup>3</sup>DOM\*), 94 kJ/mol  $\leq E_T \leq 250$  kJ/mol的部分称作低能量<sup>3</sup>DOM\*(Low-<sup>3</sup>DOM\*)。常见OMPs的 $E_T$ 值介于180~320 kJ/mol, 与不同能量<sup>3</sup>DOM\*的能量转移反应能否发生, 取决于DOM的来源和OMPs的性质。

Hi-<sup>3</sup>DOM\*因 $E_T$ 值高, 与OMPs发生能量转移反应的能力较强。同时根据<sup>3</sup>DOM\*激发态还原电势( $E^\circ_{\text{NHE}}(^3\text{DOM}^*/\text{DOM}^-)$ )计算公式(式(1))<sup>[17]</sup>得知, Hi-<sup>3</sup>DOM\*

可能具有高的氧化还原能力:

$$E^\circ_{\text{NHE}}(^3\text{DOM}^*/\text{DOM}^-) = E^\circ_{\text{NHE}}(\text{DOM}/\text{DOM}^-) + E_T/F, \quad (1)$$

其中,  $E^\circ_{\text{NHE}}(\text{DOM}/\text{DOM}^-)$ 是基态DOM的还原电势,  $E_T$ 是DOM的激发三线态能量,  $F$ 是法拉第常数(96.485 kJ/V)。

$E^\circ_{\text{NHE}}(\text{DOM}/\text{DOM}^-)$ 高(如醌类)或 $E_T$ 高(如芳香酮类)的物质, 具有较高的 $E^\circ_{\text{NHE}}(^3\text{DOM}^*/\text{DOM}^-)$ 。因此, 具有高 $E_T$ 值的Hi-<sup>3</sup>DOM\*, 同时也是良好的氧化剂, 对自然水体中OMPs的光降解去除可能起到重要作用, 未来的研究可以更多地关注。常见OMPs中含共轭二烯结构的物质相对较少, Hi-<sup>3</sup>DOM\*更可能通过氧化还原机理引发OMPs间接光降解。

<sup>3</sup>DOM\*与OMPs的反应性与来源密切相关, 微生物源<sup>3</sup>DOM\*的反应性通常要强于陆源<sup>3</sup>DOM\*<sup>[73,107]</sup>。这主要是由于不同来源DOM生成的高反应性Hi-<sup>3</sup>DOM\*比例不同<sup>[73]</sup>。Zhou等人<sup>[80]</sup>发现淡水微生物源DOM产生的<sup>3</sup>DOM\*主要由芳香酮类物质所贡献, 也就是Hi-<sup>3</sup>DOM\*的前驱物质; 而淡水陆源DOM产生的<sup>3</sup>DOM\*主要由醌类物质贡献, 也就是 $E_T$ 低于250 kJ/mol的Low-<sup>3</sup>DOM\*的前驱物质。他们还发现淡水微生物源DOM产生的Hi-<sup>3</sup>DOM\*占比可达65%, 而淡水陆源DOM产生的Hi-<sup>3</sup>DOM\*占比仅33%<sup>[73]</sup>, 这也解释

了微生物源<sup>3</sup>DOM\*高反应性的原因。

2011年, Ryan等人<sup>[107]</sup>发现污水DOM(主要为微生物源)对磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole)和甲氧苄啶(trimethoprim)的光降解比湖水DOM(主要为陆源)更快。通过除氧和异戊二烯淬灭实验, 证明<sup>3</sup>DOM\*直接参与两种物质的间接光降解, 推测可能污水DOM产生的Hi-<sup>3</sup>DOM\*更多, 因此反应性更高。2016年, McNeill和Canonica<sup>[17]</sup>在综述文章中也提出微生物源<sup>3</sup>DOM\*相比于陆源<sup>3</sup>DOM\*有更高的反应性, 可能是由于微生物源<sup>3</sup>DOM\*具有高的 $E^{\circ}_{\text{NHE}}$  (<sup>3</sup>DOM\*/DOM<sup>-</sup>)值, 即高的氧化能力。

S-DOM所产生<sup>3</sup>DOM\*(<sup>3</sup>S-DOM\*)与OMP的反应性研究相对较少。Wang等人<sup>[65]</sup>发现二苯甲酮-1(BP-1)与<sup>3</sup>S-DOM\*反应性高于淡水陆源<sup>3</sup>DOM\*。他们进一步研究了海水养殖活动对S-DOM光化学反应性的影响, 发现甲氧苄啶(sulfamethoxydiazine)、磺胺间甲氧苄啶(sulfamonomethoxine)和磺胺甲氧吡嗪(sulfamethoxy-pyridazine)在养殖区周边海水中的光解快于非养殖区海水; <sup>3</sup>S-DOM\*是引发磺胺类抗生素间接光降解的主要PPRIs, 二者二级反应速率常数达 $10^9 \text{ L}/(\text{mol s})$ <sup>[5]</sup>。

Zhang等人<sup>[6]</sup>研究发现, S-DOM对新型溴代阻燃剂(2,3,-二溴丙基)-(2,4,6-三溴苯基)醚(DPTE)光降解的促进作用强于淡水DOM, 包括SRFA、萨瓦尼河腐殖酸(SRHA)、PLFA和北欧水生富里酸(NAFA)。他们选取SRFA作为淡水DOM代表, 在SRFA和S-DOM中开展自由基淬灭实验, 证明了<sup>3</sup>DOM\*及HO\*对DPTE降解起主要作用, 推测可能海水<sup>3</sup>S-DOM\*的能级高或电子接收能力强于淡水提取的SRFA导致其表现促进DPTE降解作用更强。然而DPTE既无芳香胺或酚类结构, 又无共轭二烯结构, <sup>3</sup>DOM\*与其反应机理如何, 仍有待揭示。对于<sup>3</sup>S-DOM\*高的反应性是否与Hi-<sup>3</sup>DOM\*含量有关, 我们近期的研究正在进行。

### 2.3 不同来源DOM对OMP的光降解的抑制作用差异

DOM对OMP的光降解的抑制作用可分为两种类型: (1) DOM通过与OMP竞争光吸收, 表现为光屏蔽作用(light screening effect), 抑制OMP的直接光解; (2) 基态DOM通过淬灭PPRIs或OMP活性中间体, 表现为淬灭作用(quenching effect)。

光屏蔽作用的强弱主要取决于光源波长范围内DOM与OMP紫外-可见吸收光谱的重叠程度。重叠程度越高, OMP所接收到的光子数量越少, DOM的光屏

蔽作用越强。孙国新等人<sup>[108]</sup>研究发现, DOM光致生成的PPRIs对四溴双酚A(TBBPA)的光降解几乎无促进作用, DOM对TBBPA光解的影响主要表现为对直接光解的光屏蔽作用。对于淡水DOM, 通常同等浓度下, 微生物源DOM在太阳光波段的光吸收能力较陆源DOM弱, 因此对OMP的光屏蔽作用也较弱。由于S-DOM在产生方式上也可以划分为微生物源<sup>[5]</sup>, 且相比于通常的淡水微生物源DOM经历更长时间的光漂白作用<sup>[65]</sup>, 因此对OMP的光屏蔽作用通常也较弱。

DOM的淬灭作用主要与其组成中含有的富电子酚类物质有关。DOM的酚类组分在OMP的光降解过程中扮演抗氧化剂的角色, 可与<sup>3</sup>DOM\*直接发生单电子转移氧化还原反应, 消耗<sup>3</sup>DOM\*<sup>[109]</sup>。该抑制作用在通常的光照水体中不显著<sup>[110]</sup>。最近的研究表明, 酚类抗氧化剂对Hi-<sup>3</sup>DOM\*的淬灭作用比Low-<sup>3</sup>DOM\*更显著<sup>[73]</sup>, 这可能和Hi-<sup>3</sup>DOM\*高的氧化还原电势有关。

抗氧化剂还可淬灭<sup>3</sup>DOM\*与芳香胺等OMP发生氧化还原反应过程中产生的活性中间体<sup>[111]</sup>。如图6所示, 芳香胺与<sup>3</sup>DOM\*反应失去电子, 生成带正电的活性中间体-芳香胺自由基, DOM中富电子的酚类物质向带正电的芳香胺自由基提供一个电子, 使其淬灭还原回母体化合物, 抑制了活性中间体的后续降解。

由于不同OMP与<sup>3</sup>DOM\*反应生成的活性中间体的氧化能力不同, 因此酚类抗氧化剂的抑制作用与OMP自身结构有关。Canonica和Laubscher<sup>[90]</sup>使用CBBP模拟DOM, 测定<sup>3</sup>CBBP\*与22种OMP的表现反应速率常数, 加入2.5 mg C/L的真实DOM, 考察DOM中酚类抗氧化剂对OMP与<sup>3</sup>CBBP\*反应的抑制作用,

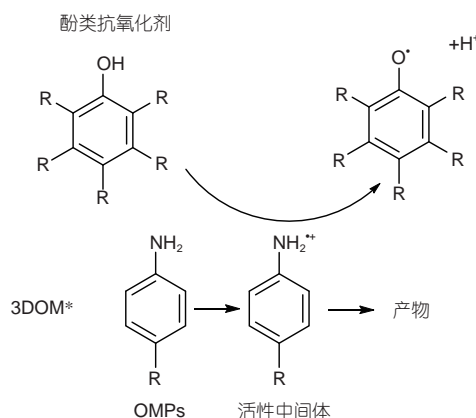


图6 抗氧化剂对<sup>3</sup>DOM\*与污染物氧化还原反应的淬灭作用  
Figure 6 Quenching effect of antioxidants on redox reactions between <sup>3</sup>DOM\* and pollutants



根据式(2)计算抑制因子(IF):

$$IF = \frac{k_{CBBP,DOM}}{k_{CBBP}} \quad (2)$$

式中,  $k_{CBBP,DOM}$ 代表真实DOM存在时,  ${}^3CBBP^*$ 与OMP<sub>s</sub>反应时OMP<sub>s</sub>的表观降解速率常数;  $k_{CBBP}$ 代表无DOM时,  ${}^3CBBP^*$ 与OMP<sub>s</sub>反应时OMP<sub>s</sub>的表观降解速率常数; IF越小则抑制作用越强(图7).

由图7可看出, DOM中的酚类抗氧化剂抑制了绝大多数OMP<sub>s</sub>的间接光降解, 对不同类OMP<sub>s</sub>的抑制作用存在差异. 即使对于同一类物质, 抑制作用也不完全相同, 如酚类对绝大多数苯胺类OMP<sub>s</sub>产生不同程度的抑制作用, 但对N-甲基苯胺产生了促进作用. 他们推测抑制作用的不同主要取决于产生的活性中间体(图6)的氧化能力差异, 然而活性中间体的转化十分快速, 目前尚无确凿的实验证据.

淡水微生物源DOM的抗氧化剂含量低于陆源DOM<sup>[111]</sup>, 因此对活性中间体的淬灭效应较弱. Bahnmüller等人<sup>[59]</sup>发现微生物源的PLFA对磺胺嘧啶光降解的促进作用强于陆源SRFA, 提出可能是由于PLFA中酚类抗氧化剂的抑制作用弱于SRFA. Wang等人<sup>[65]</sup>以BP-1为例(主要发生 ${}^3DOM^*$ 引发的间接光降解), 发现S-DOM浓度升高促进BP-1光降解, 而高浓度陆源DOM浓度升高则抑制BP-1光降解. 这主要是由于与淡水陆源DOM相比, S-DOM中酚类抗氧化剂含量可能较低,

对 ${}^3DOM^*$ 引发的BP-1间接光降解抑制作用较弱. S-DOM中酚类抗氧化剂的含量还未见报道, 目前只发现是低于淡水外源SRNOM<sup>[112]</sup>, 未来还需要进一步测定.

虽然DOM对OMP<sub>s</sub>光降解的影响从机理层面可分为以上3种类型, 然而实际情况通常更为复杂, 多重影响机理的综合表现随DOM浓度变化. 例如, 李英杰等人<sup>[113]</sup>发现DOM对3种磺胺类抗生素, 包括磺胺二甲噻啶(sulfamethazine)、磺胺氯吡啶(sulfachlorpyridazine)、磺胺对甲氧基嘧啶(sulfameter), 光降解的影响具有浓度依赖性. 3种抗生素与 ${}^3DOM^*$ 反应活性均较高, 低浓度DOM产生的 ${}^3DOM^*$ 可促进其光解, DOM浓度升高对 ${}^3DOM^*$ 淬灭效应增强, 同时光屏蔽效应增强, 因此抑制上述3种磺胺类抗生素的光解.

由于 ${}^3DOM^*$ 和HO·等PPRIs与水体中的无机离子, 如CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、卤素离子等, 也可发生氧化还原反应, 生成碳酸根自由基<sup>[114,115]</sup>、卤素自由基<sup>[101]</sup>等. 因此, DOM对OMP<sub>s</sub>光降解的影响与水中卤素离子等盐度离子有关. Zhao等人<sup>[116]</sup>发现磺胺嘧啶的光解速率与盐度有关, 在较高盐度的河口水中磺胺嘧啶的光解速率较快. 这是由于DOM、Cl<sup>-</sup>和Br<sup>-</sup>共存时光照生成了卤素自由基, 促进了磺胺嘧啶光降解, 且Cl<sup>-</sup>和Br<sup>-</sup>浓度越高, 促进作用越强.

不同类型实际环境水体中DOM、盐离子浓度存在较大差异. 例如, 河口区域是具有多种独特功能的重要

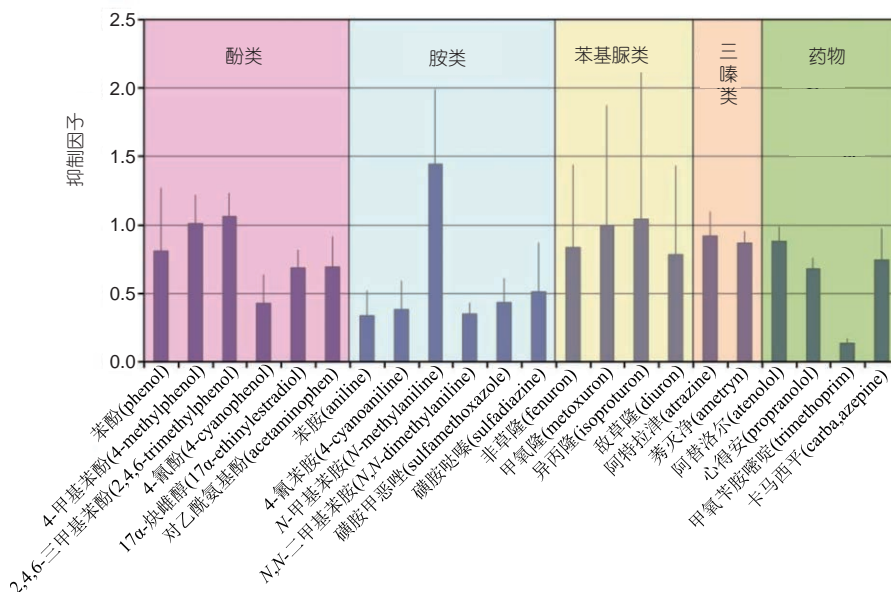


图7 抗氧化剂对不同污染物氧化还原反应的抑制作用<sup>[90]</sup>  
 Figure 7 Quenching effects of antioxidants on redox reactions of different pollutants<sup>[90]</sup>

生态系统. 作为淡水和海水的交汇区, 河口水中DOM和卤素离子等的浓度呈现梯度变化. 因此, OMPs在河口区域的光化学转化过程更为复杂. 研究不同溶解性组分(DOM、卤素离子等)浓度梯度对OMPs光降解的影响规律, 对于评价OMPs在河口区域的光化学持久性有着重要意义. 此外, 由于河口水是淡水和海水过渡区, 其中DOM的光化学性质可能与二者均存在差异, 然而对于河口水DOM的研究却是较少的, 未来的研究需提取代表性的河口水DOM, 表征其光化学反应性, 为发展河口水中OMPs光降解动力学预测模型提供重要的基础数据.

### 3 自然水体OMPs光降解动力学的预测模型

2001年, MacKay<sup>[117]</sup>就指出, 将实验室测定的降解速率外推至不同的环境中, 是极具挑战性且有魅力的工作, 需要环境化学家再努力几十年. 由于DOM等吸光物质的存在, 水下不同深度OMPs所接受的光强、所暴露的PPRIs浓度随水深及一天中各时刻太阳光与地面的夹角发生变化, 进而导致光解动力学参数与实验值相差较大. 忽略了以上因素, OMPs的环境光化学持久性将会被大大低估. 因此, 需要发展能考虑光强随水深和时刻变化的光解动力学参数预测模型, 将实验室测得的光解速率常数外推至真实水体中, 用以评估OMPs在真实水体中的环境光化学持久性.

#### 3.1 水体中污染物环境光降解动力学的预测模型

2014年, Vione<sup>[118]</sup>构建了环境外源物质的水环境光化学(APEX)模型, 用以预测OMP在湖泊等淡水环境中的光解动力学参数. 该模型考虑了水深对光强的衰减, 水中DOM、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>组分对OMPs光降解的影响, 以及DOM中酚类抗氧化剂对<sup>3</sup>DOM\*敏化OMPs反应的抑制作用. 并以立痛定(carbamazepine)、布洛芬(ibuprofen)、双氯芬酸(diclofenac)、萘普生(naproxen)、阿特拉津(atrazine)、2-甲基-4-氯苯氧乙酸、2,4-二氯-6-硝基酚、2-硝基-4氯酚、3,4-二氯苯胺等物质为例, 对模型进行了验证.

该模型使用了单一时刻的光强数据, 未能将光强随时刻的变化考虑其中. Zhou等人<sup>[119]</sup>的研究表明, 在黄河三角洲区域一天不同时刻太阳光强( $I$ )与时刻 $t$ 呈如下关系,  $I=0.00951t^4-0.447t^3+7.32t^2-48.5t+113$ . 因此, 忽略光强随时刻的变化将严重高估OMPs的真实降解速率. 此外, 该模型以CBBP、葱醌二磺酸钠等DOM小

分子模型化合物测定<sup>3</sup>DOM\*与OMPs的二级反应速率常数, 以淡水、湖泊水的光吸收计算水深对光强的衰减效应, 因此主要针对淡水体系. 海水、河口水等体系中的DOM光化学反应性、水体透光能力等与淡水DOM均存在差异, 该模型在海水、河口水体系中是否适用尚需验证.

2018年, Zhou等人<sup>[119]</sup>以我国黄河三角洲区域为例, 构建了OMPs光降解动力学参数预测模型. 该模型不仅考虑了光强随水深的衰减, 同时计算了一天不同时刻光强变化导致的PPRIs浓度变化, 更贴近真实环境条件. 该模型的输入参数包括太阳光光强、OMPs光活性参数(直接光解量子产率、OMPs与PPRIs反应的二级速率常数)、水体产生PPRIs的量子产率等, 通过模型计算不同深度、不同时刻PPRIs的浓度, 得到不同深度、不同时刻的直接、间接、总光解速率常数, 积分求得一天24 h、0~2 m深度下的平均光解速率常数, 进一步评估OMPs光解半减期, 如图8所示.

值得一提的是, 上述模型不仅适用于淡水体系, 同时适用于河口水和海水体系中OMPs的光降解速率预测, 应用范围更广. Zhou等人<sup>[119]</sup>以磺胺甲恶唑和阿昔洛韦(acyclovir)为例, 预测了这两种物质在黄河三角洲区域淡水、河口水和海水环境下的光解速率, 且预测值与前人在真实水体中测的实验值接近, 证明准确性良好. 他们发现, 如果不考虑光强随水深和一天不同时刻的变化, 磺胺甲恶唑在3种水环境下的半减期会被低估62、55和35倍, 阿昔洛韦将会被低估53、48和27倍. Chen等人<sup>[7]</sup>和孙国新等人<sup>[108]</sup>分别使用该模型预测了UV-P和TBBPA在环境水体的光降解速率, 均发现如不考虑光衰减效应, 直接使用实验测定的速率常数值, 会低估OMPs的光化学持久性.

Zhou等人<sup>[119]</sup>发展的模型在光强变化预测方面具有优势. 但是该模型仅考虑了水中光致生成的<sup>3</sup>DOM\*、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和HO·对OMPs降解的贡献. 真实水体中, 碳酸根自由基和海水产生的卤素自由基等其他PPRIs也可能影响OMPs光降解, 其影响尚未考虑. 此外, 水体pH条件、共存金属离子等也会显著影响OMPs光降解过程. Wei等人<sup>[120]</sup>发现不同pH条件下, 环丙沙星有不同解离形态, 其直接光解动力学和降解路径各不相同. Wei等人<sup>[121]</sup>还发现Cu<sup>2+</sup>会以配位的方式和抗生素环丙沙星结合, 改变环丙沙星的光吸收能力、直接光解速率以及光敏化产生<sup>1</sup>O<sub>2</sub>的能力. 李英杰等人<sup>[122]</sup>发现Cu<sup>2+</sup>会和DOM形成配合体(DOM-Cu(II)),

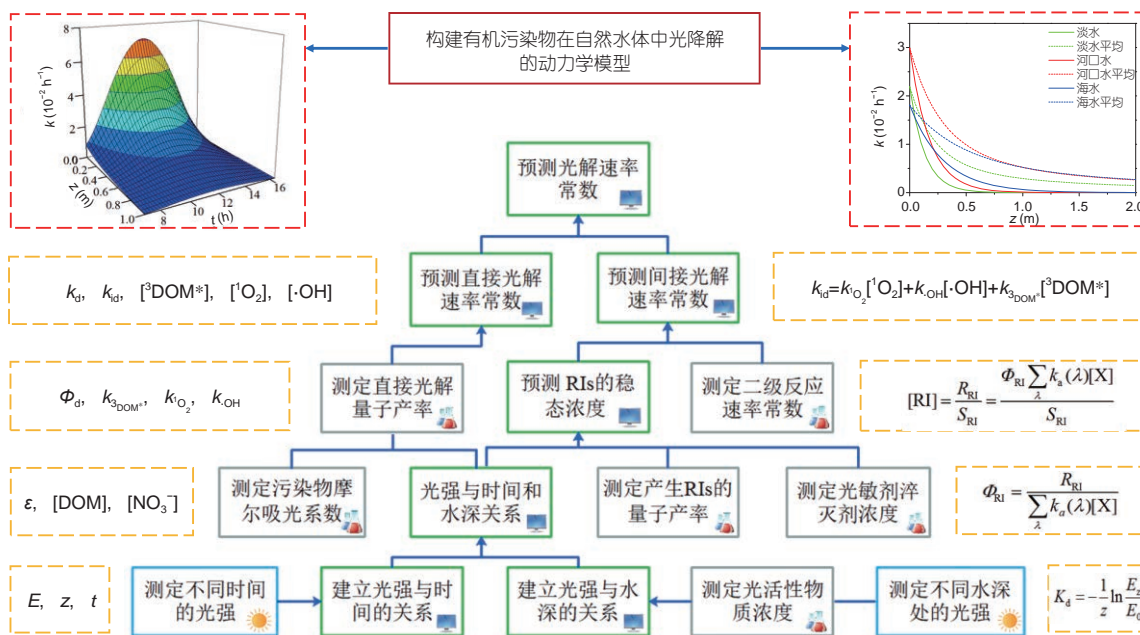


图8 环境水体中有机微量污染物光解动力学预测模型的框架  
Figure 8 Framework for prediction models on photodegradation kinetics of organic micropollutants in water bodies

该配合体可以通过光致电荷转移生成HO $\cdot$ 促进磺胺二甲基嘧啶的光解。Wan等人<sup>[123]</sup>发现金属离子与DOM络合会通过静态或动态淬灭生成的 $^3\text{DOM}^*$ ，且金属离子对 $^3\text{DOM}^*$ 的淬灭能力与金属离子与DOM的络合能力有关(条件稳定常数)有关，金属离子与DOM络合的条件稳定常数越大，淬灭速率常数越大。

此外，目前光降解动力学预测模型中， $^3\text{DOM}^*$ 与OMP $s$ 反应的二级速率常数均基于小分子DOM模型化合物进行测定，与实际水体中的DOM存在差异，且未考虑不同水体中 $^3\text{DOM}^*$ 的反应性差异。我们最近实验发现，将基于海水源和淡水源不同DOM测定的 $^3\text{DOM}^*$ 与磺胺氯吡啶的二级反应速率常数代入模型，预测结果与使用DOM小分子模型化合物结果的截然不同。尤其对于反应性较低的淡水陆源 $^3\text{DOM}^*$ ，使用DOM小分子模型化合物测定的 $^3\text{DOM}^*$ 与磺胺氯吡啶的二级反应速率常数更会大大低估磺胺氯吡啶的环境光化学持久性。因逐一测定所有真实水体中的 $^3\text{DOM}^*$ 与OMP $s$ 的二级反应速率常数难以实现，为快速且准确地得到预测结果，后续研究中需筛选代表不同水体 $^3\text{DOM}^*$ 反应性的代表性DOM。

### 3.2 预测多种有机污染物光降解动力学参数的模型

除直接光解外，OMP $s$ 与水中PPRIs反应发生的间

接光降解更为普遍，相关反应速率参数是评价PPRIs与OMP $s$ 反应性最重要的参数，对OMP $s$ 环境光化学持久性的评估具有重要作用。例如，前述OMP $s$ 在真实水体中光降解动力学参数预测模型中均需使用其与不同PPRIs的二级反应速率常数。

PPRIs与OMP $s$ 的二级反应速率常数可通过实验方法测定，如竞争动力学和激光闪光光解等方法。然而，面对水中检出的众多OMP $s$ 和种类众多的化学品，实验测试成本高耗时长，难以满足OMP $s$ 和化学品风险评价与风险预测的现实需要，有必要发展高效、高通量的OMP $s$ /化学品与PPRIs二级反应速率常数的获取方法<sup>[124]</sup>。定量构效活性关系(QSAR)模型在预测PPRIs二级反应速率常数方面具有优势。Li等人<sup>[125,126]</sup>构建了可预测有机磷酸酯类OMP $s$ 与液相HO $\cdot$ 二级反应速率常数和多种OMP $s$ 与 $e_{\text{aq}}^-$ 二级反应速率常数的QSAR模型。Luo等人<sup>[127]</sup>构建了可预测抗生素类OMP $s$ 与液相HO $\cdot$ 二级反应速率常数的QSAR模型。以上模型均具有良好的预测准确性并表征了模型应用域，为预测OMP $s$ 环境光化学持久性提供了重要的技术支持。

## 4 展望

合成化学品在促进人类社会、提高人类生活质量方面发挥了重要作用。全球市场使用的化学品已

达35万种<sup>[128]</sup>, 然而, 化学品对于人类社会的发展是双刃剑. 早在1962年, 美国蕾切尔·卡逊(Rachel Carson)在《寂静的春天》这本唤醒人类环保意识的启蒙之作中, 就描述了合成化学品成为OMP后对生态健康和人体健康导致的不利效应. 然而, 时至今日, 人类仍未解决化学品污染的问题. 正如联合国环境署等组织多次指出([https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27651/GCOII\\_synth.pdf](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27651/GCOII_synth.pdf)), 合成化学品已经成为影响人体和生态健康、影响人类社会可持续发展的重要因素<sup>[129,130]</sup>. 因此, 控制水体中OMP的污染, 需避免新化学品成为潜在的OMP. 为了加强化学品的风险管理, 需要在登记或投入使用前评价其环境持久性. 水环境中, 许多化学品难以被微生物降解, 环境光化学反应成为决定其环境持久性的重要因素. 深入认识不同来源DOM对OMP光化学转化的影响机理, 对于预测化学品在不同类型水体中的光降解动力学参数至关重要.

纵览已有的研究, DOM对OMP光降解影响的研究在以下几方面还有待进一步深入: (1) 与淡水DOM相比, 海水S-DOM及河口水DOM对OMP光降解影响的研究相对较少. 目前已发现, S-DOM的光化学性质与淡水DOM相差较大, 然而针对S-DOM尚缺乏系统性的研究. 例如, S-DOM或河口DOM光照产生PPRIs与其来源或性质的关系, 与不同种类OMP反应性差异的规律等. 目前研究中所使用的S-DOM, 均提取自大连附近

渤海的近岸海水<sup>[5,65]</sup>, 其能否代表我国或全球不同海域S-DOM的性质, 尚有待验证. 未来应在我国或其他国家不同海域和河口地区, 提取S-DOM进行研究. (2) 不同来源<sup>3</sup>DOM\*的光化学反应性研究及与不同种类OMP二级反应速率常数的测定. 该反应速率常数对于不同水体中OMP环境光化学持久性的预测至关重要. 然而, 由于真实水体DOM获取困难, 目前大多光降解动力学模型中均采用基于小分子DOM模型化合物测定的二级反应速率常数, 为环境光降解动力学的预测带来了不确定性. 由于未区分不同水体DOM反应活性的差异, 造成了不同水环境预测结果的偏差. 鉴于大量提取水体DOM并进行光化学实验存在困难, 可以结合不同水体<sup>3</sup>DOM\*与OMP反应性的研究, 筛选可代表不同水体<sup>3</sup>DOM\*反应性的小分子DOM模型化合物, 这对于提高OMP环境光化学持久性预测模型的准确性有重要意义. (3) <sup>3</sup>DOM\*等多种PPRIs与OMP二级反应速率常数的预测模型. 面对种类众多化学品的环境光化学持久性评价, 需要大量的二级反应速率常数等参数值, 通过实验逐一测定难以完成, 须借助QSAR等计算手段才能实现参数的高效获取. 已有相关QSAR模型的数量及应用域所覆盖的OMP种类不足, 且多针对<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和HO<sup>•</sup>等PPRIs, 对于反应性复杂的<sup>3</sup>DOM\*的模型研究则几乎处于空白状态. 因此, 需要发展可以预测更多种类OMP、涵盖更多类型PPRIs的QSAR模型, 以满足大批量化学品环境光化学持久性评价的需求.

## 参考文献

- Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 2006, 313: 1072–1077
- Hartung T, Rovida C. Chemical regulators have overreached. *Nature*, 2009, 460: 1080–1081
- Xie H, Wang X, Chen J, et al. Occurrence, distribution and ecological risks of antibiotics and pesticides in coastal waters around Liaodong Peninsula, China. *Sci Total Environ*, 2019, 656: 946–951
- Du J, Zhao H, Wang Y, et al. Presence and environmental risk assessment of selected antibiotics in coastal water adjacent to mariculture areas in the Bohai Sea. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 177: 117–123
- Wang J, Chen J, Qiao X, et al. DOM from Mariculture Ponds Exhibits higher reactivity on photodegradation of sulfonamide antibiotics than from offshore seawaters. *Water Res*, 2018, 144: 365–372
- Zhang Y N, Wang J, Chen J, et al. Phototransformation of 2,3-dibromopropyl-2,4,6-tribromophenyl ether (DPTE) in natural waters: Important roles of dissolved organic matter and chloride ion. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 10490–10499
- Chen X, Wang J, Chen J, et al. Photodegradation of 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole (UV-P) in coastal seawaters: Important role of DOM. *J Environ Sci*, 2019, 85: 129–137
- Ge L K, Zhang S Y, Xie Q, et al. Progress in studies on aqueous environmental photochemical behavior of antibiotics (in Chinese). *Sci Sin Chem*, 2010, 40: 124–135 [葛林科, 张思玉, 谢晴, 等. 抗生素在水环境中的光化学行为. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 124–135]
- Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 3933–3940
- Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups: Identification of an SO<sub>2</sub> extrusion photoproduct. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3630–3638



- 11 Yan S, Song W. Photo-transformation of pharmaceutically active compounds in the aqueous environment: A review. *Environ Sci-Proc Impacts*, 2014, 16: 697–720
- 12 Vione D, Scozzaro A. Photochemistry of surface fresh waters in the framework of climate change. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 7945–7963
- 13 Sharpless C M, Blough N V. The importance of charge-transfer interactions in determining chromophoric dissolved organic matter (CDOM) optical and photochemical properties. *Environ Sci-Proc Impacts*, 2014, 16: 654–671
- 14 Thibault A, Derenne S, Parlanti E, et al. Dynamics of organic matter in the Seine Estuary (France): Bulk and structural approaches. *Mar Chem*, 2019, 212: 108–119
- 15 Gurtler B K, Vetter T A, Perdue E M, et al. Combining reverse osmosis and pulsed electrical current electro dialysis for improved recovery of dissolved organic matter from seawater. *J Membrane Sci*, 2008, 323: 328–336
- 16 Wang J Q, Qiao X L, Zhang Y L, et al. Isolation of dissolved organic matter from mariculture seawaters by electro dialysis coupled with reverse osmosis (in Chinese). *Environ Chem*, 2016, 35: 1785–1791 [王杰琼, 乔显亮, 张耀玲, 等. 采用电渗析耦合反渗透法分离养殖海水中溶解性有机质. *环境化学*, 2016, 35: 1785–1791]
- 17 McNeill K, Canonica S. Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: Reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties. *Environ Sci-Proc Impacts*, 2016, 18: 1381–1399
- 18 Vione D, Minella M, Maurino V, et al. Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species. *Chem Eur J*, 2014, 20: 10590–10606
- 19 Köhler G, Solar S, Getoff N, et al. Relationship between the quantum yields of electron photoejection and fluorescence of aromatic carboxylate anions in aqueous solution. *J Photochem*, 1985, 28: 383–391
- 20 Mossoba M M, Makino K, Riesz P. Photoionization of aromatic amino acids in aqueous solutions. A spin-trapping, and electron spin resonance study. *J Phys Chem*, 1982, 86: 3478–3483
- 21 Wang W, Zafiriou O C, Chan I Y, et al. Production of hydrated electrons from photoionization of dissolved organic matter in natural waters. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 1601–1607
- 22 Thomas-Smith T E, Blough N V. Photoproduction of hydrated electron from constituents of natural waters. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2721–2726
- 23 Zepp R G, Braun A M, Hoigne J, et al. Photoproduction of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments. *Environ Sci Technol*, 1987, 21: 485–490
- 24 Burns S E, Hassett J P, Rossi M V. Mechanistic implications of the intrahumic dechlorination of mirex. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1365–1371
- 25 Burns S E, Hassett J P, Rossi M V. Binding effects on humic-mediated photoreaction: Intrahumic dechlorination of mirex in water. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2934–2941
- 26 Cooper W J, Zika R G. Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. *Science*, 1983, 220: 711–712
- 27 Petasne R G, Zika R G. Fate of superoxide in coastal sea water. *Nature*, 1987, 325: 516–518
- 28 Ma J, Nie J X, Zhou H, et al. Kinetic consideration of photochemical formation and decay of superoxide radical in dissolved organic matter solutions. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 3199–3208
- 29 Goldstone J V, Voelker B M. Chemistry of superoxide radical in seawater: CDOM associated sink of superoxide in coastal waters. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 1043–1048
- 30 Rose A L, Webb E A, Waite T D, et al. Measurement and implications of nonphotochemically generated superoxide in the equatorial Pacific Ocean. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 2387–2393
- 31 Heller M I, Croot P L. Kinetics of superoxide reactions with dissolved organic matter in tropical Atlantic surface waters near Cape Verde (TENATSO). *J Geophys Res*, 2010, 115: C12038
- 32 Fujii M, Ito H, Rose A L, et al. Superoxide-mediated Fe(II) formation from organically complexed Fe(III) in coastal waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 6079–6089
- 33 Rose A L, Waite T D. Reduction of organically complexed ferric iron by superoxide in a simulated natural water. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2645–2650
- 34 Zhang Y, Del Vecchio R, Blough N V. Investigating the mechanism of hydrogen peroxide photoproduction by humic substances. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 11836–11843
- 35 Cory R M, McNeill K, Cotner J P, et al. Singlet oxygen in the coupled photochemical and biochemical oxidation of dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 3683–3689
- 36 Koppenol W H, Stanbury D M, Bounds P L. Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water. *Free Radical Biol Med*, 2010, 49: 317–322

- 37 Garg S, Rose A L, Waite T D. Production of reactive oxygen species on photolysis of dilute aqueous quinone solutions. *Photochem Photobiol*, 2007, 83: 904–913
- 38 Zhang D, Yan S, Song W. Photochemically induced formation of reactive oxygen species (ROS) from effluent organic matter. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 12645–12653
- 39 McKay G. Emerging investigator series: Critical review of photophysical models for the optical and photochemical properties of dissolved organic matter. *Environ Sci-Proc Impacts*, 2020, 22: 1139–1165
- 40 Schmitt M, Erickson P R, McNeill K. Triplet-state dissolved organic matter quantum yields and lifetimes from direct observation of aromatic amine oxidation. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 13151–13160
- 41 Lamola A A, Hammond G S. Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXXIII. Intersystem crossing efficiencies. *J Chem Phys*, 1965, 43: 2129–2135
- 42 Zepp R G, Wolfe N L, Baughman G L, et al. Singlet oxygen in natural waters. *Nature*, 1977, 267: 421–423
- 43 Latch D E. The role of singlet oxygen in surface water photochemistry. In: Calza P, Vione D, eds. *Surface Water Photochemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2016. 139–165
- 44 Gligorovski S, Strekowski R, Barbati S, et al. Environmental implications of hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ). *Chem Rev*, 2015, 115: 13051–13092
- 45 Loisel S, Vione D, Minero C, et al. Chemical and optical phototransformation of dissolved organic matter. *Water Res*, 2012, 46: 3197–3207
- 46 Zepp R G, Faust B C, Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3–8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 313–319
- 47 Southworth B A, Voelker B M. Hydroxyl radical production via the photo-fenton reaction in the presence of fulvic acid. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1130–1136
- 48 Vione D, Falletti G, Maurino V, et al. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3775–3781
- 49 Gan D, Jia M, Vaughan P P, et al. Aqueous photochemistry of methyl-benzoquinone. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 2803–2812
- 50 Pochon A, Vaughan P P, Gan D, et al. Photochemical oxidation of water by 2-methyl-1,4-benzoquinone: Evidence against the formation of free hydroxyl radical. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 2889–2894
- 51 Vaughan P P, Blough N V. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2947–2953
- 52 Page S E, Arnold W A, McNeill K. Assessing the contribution of free hydroxyl radical in organic Matter-Sensitized photohydroxylation reactions. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2818–2825
- 53 McKay G, Rosario-Ortiz F L. Temperature dependence of the photochemical formation of hydroxyl radical from dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4147–4154
- 54 Berg S M, Whiting Q T, Herrli J A, et al. The role of dissolved organic matter composition in determining photochemical reactivity at the molecular level. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 11725–11734
- 55 Glover C M, Rosario-Ortiz F L. Impact of halides on the photoproduction of reactive intermediates from organic matter. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 13949–13956
- 56 McKay G, Huang W, Romera-Castillo C, et al. Predicting reactive intermediate quantum yields from dissolved organic matter photolysis using optical properties and antioxidant capacity. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5404–5413
- 57 Sun L, Qian J, Blough N V, et al. Insights into the photoproduction sites of hydroxyl radicals by dissolved organic matter in natural waters. *Environ Sci Technol Lett*, 2015, 2: 352–356
- 58 Tafer R, Sleiman M, Boulkamh A, et al. Photomineralization of aqueous salicylic acids. Photoproducts characterization and formation of light induced secondary OH precursors (LIS-OH). *Water Res*, 2016, 106: 496–506
- 59 Bahnmüller S, von Gunten U, Canonica S. Sunlight-induced transformation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in surface waters and wastewater effluents. *Water Res*, 2014, 57: 183–192
- 60 Guerard J J, Miller P L, Trouts T D, et al. The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants. *Aquat Sci*, 2009, 71: 160–169
- 61 Del Vecchio R, Schendorf T M, Blough N V. Contribution of quinones and ketones/aldehydes to the optical properties of humic substances (HS) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM). *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 13624–13632
- 62 Maizel A C, Li J, Remucal C K. Relationships between dissolved organic matter composition and photochemistry in lakes of diverse trophic status. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 9624–9632
- 63 Xu H, Guo L. Molecular size-dependent abundance and composition of dissolved organic matter in river, lake and sea waters. *Water Res*, 2017, 117: 115–126
- 64 Maizel A C, Remucal C K. Molecular composition and photochemical reactivity of size-fractionated dissolved organic matter. *Environ Sci*

- Technol, 2017, 51: 2113–2123
- 65 Wang J, Chen J, Qiao X, et al. Disparate effects of DOM extracted from coastal seawaters and freshwaters on photodegradation of 2,4-dihydroxybenzophenone. *Water Res*, 2019, 151: 280–287
- 66 Kellerman A M, Guillemette F, Podgorski D C, et al. Unifying concepts linking dissolved organic matter composition to persistence in aquatic ecosystems. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2538–2548
- 67 Wenk J, von Gunten U, Canonica S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 1334–1340
- 68 Niederer C, Goss K U. Quantum chemical modeling of humic acid/air equilibrium partitioning of organic vapors. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 3646–3652
- 69 Baluha D R, Blough N V, Del Vecchio R. Selective mass labeling for linking the optical properties of chromophoric dissolved organic matter to structure and composition via ultrahigh resolution electrospray ionization mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9891–9897
- 70 Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol Oceanogr*, 2008, 53: 955–969
- 71 Liu Y, Qiao X L, Chen Y B, et al. Photochemical activity of dissolved organic matter in the effluent from mariculture areas (in Chinese). *Environ Chem*, 2016, 35: 1611–1618 [刘远, 乔显亮, 陈一波, 等. 海水养殖区排水中溶解性有机质的光化学研究. *环境化学*, 2016, 35: 1611–1618]
- 72 Helms J R, Stubbins A, Perdue E M, et al. Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence. *Mar Chem*, 2013, 155: 81–91
- 73 Zhou H, Yan S, Lian L, et al. Triplet-state photochemistry of dissolved organic matter: Triplet-state energy distribution and surface electric charge conditions. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 2482–2490
- 74 Wang J, Beusen A H W, Liu X, et al. Aquaculture production is a large, spatially concentrated source of nutrients in Chinese freshwater and coastal seas. *Environ Sci Technol*, 2019, 54: 1464–1474
- 75 Czaplicka M. Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *J Hazard Mater*, 2006, 134: 45–59
- 76 Ossola R, Schmitt M, Erickson P R, et al. Furan carboxamides as model compounds to study the competition between two modes of indirect photochemistry. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 9594–9603
- 77 Janssen E M L, McNeill K. Environmental photoinactivation of extracellular phosphatases and the effects of dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 2014, 49: 889–896
- 78 Remucal C K, McNeill K. Photosensitized amino acid degradation in the presence of riboflavin and its derivatives. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5230–5237
- 79 Latch D E, McNeill K. Microheterogeneity of singlet oxygen distributions in irradiated humic acid solutions. *Science*, 2006, 311: 1743–1747
- 80 Zhou H, Lian L, Yan S, et al. Insights into the photo-induced formation of reactive intermediates from effluent organic matter: The role of chemical constituents. *Water Res*, 2017, 112: 120–128
- 81 Bodhipaksha L C, Sharpless C M, Chin Y P, et al. Triplet photochemistry of effluent and natural organic matter in whole water and isolates from effluent-receiving rivers. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 3453–3463
- 82 Dong M M, Rosario-Ortiz F L. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 3788–3794
- 83 Mostafa S, Rosario-Ortiz F L. Singlet oxygen formation from wastewater organic matter. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 8179–8186
- 84 Lee E, Glover C M, Rosario-Ortiz F L. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter: Role of composition. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 12073–12080
- 85 O'Connor M, Helal S R, Latch D E, et al. Quantifying photo-production of triplet excited states and singlet oxygen from effluent organic matter. *Water Res*, 2019, 156: 23–33
- 86 Golanoski K S, Fang S, Del Vecchio R, et al. Investigating the mechanism of phenol photooxidation by humic substances. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 3912–3920
- 87 Smith J D, Sio V, Yu L, et al. Secondary organic aerosol production from aqueous reactions of atmospheric phenols with an organic triplet excited state. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 1049–1057
- 88 Boreen A L, Edlund B L, Cotner J B, et al. Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: The contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 5492–5498
- 89 Leresche F, von Gunten U, Canonica S. Probing the photosensitizing and inhibitory effects of dissolved organic matter by using *n,n*-dimethyl-4-cyanoaniline (DMABN). *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 10997–11007
- 90 Canonica S, Laubscher H U. Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet-induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochem Photobiol Sci*, 2008, 7: 547–551
- 91 Zhou L, Ji Y, Zeng C, et al. Aquatic photodegradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid in the presence of dissolved organic matter. *Water*

- Res, 2013, 47: 153–162
- 92 Gerecke A C, Canonica S, Müller S R, et al. Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 3915–3923
- 93 Zeng T, Arnold W A. Pesticide photolysis in prairie potholes: Probing photosensitized processes. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 6735–6745
- 94 Halladja S, Ter Halle A, Aguer J P, et al. Inhibition of humic substances mediated photooxygenation of furfuryl alcohol by 2,4,6-trimethylphenol. Evidence for reactivity of the phenol with humic triplet excited states. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6066–6073
- 95 Chen Y, Li H, Wang Z, et al. Photodegradation of selected  $\beta$ -blockers in aqueous fulvic acid solutions: Kinetics, mechanism, and product analysis. *Water Res*, 2012, 46: 2965–2972
- 96 Zhou Z, Chen B, Qu X, et al. Dissolved black carbon as an efficient sensitizer in the photochemical transformation of 17 $\beta$ -Estradiol in aqueous solution. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 10391–10399
- 97 Xu H, Cooper W J, Jung J, et al. Photosensitized degradation of amoxicillin in natural organic matter isolate solutions. *Water Res*, 2011, 45: 632–638
- 98 Li Y, Wei X, Chen J, et al. Photodegradation mechanism of sulfonamides with excited triplet state dissolved organic matter: A case of sulfadiazine with 4-carboxybenzophenone as a proxy. *J Hazard Mater*, 2015, 290: 9–15
- 99 Li Y, Chen J, Qiao X, et al. Insights into photolytic mechanism of sulfapyridine induced by triplet-excited dissolved organic matter. *Chemosphere*, 2016, 147: 305–310
- 100 Chen Y, Hu C, Hu X, et al. Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2760–2765
- 101 Parker K M, Mitch W A. Halogen radicals contribute to photooxidation in coastal and estuarine waters. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 5868–5873
- 102 Zhou H, Yan S, Ma J, et al. Development of novel chemical probes for examining triplet natural organic matter under solar illumination. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 11066–11074
- 103 Porras J, Fernández J J, Torres-Palma R A, et al. Humic substances enhance chlorothalonil phototransformation via photoreduction and energy transfer. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2218–2225
- 104 Bouchama S, de Sainte-Claire P, Arzoumanian E, et al. Photoreactivity of the fungicide chlorothalonil in aqueous medium. *Environ Sci-Proc Impacts*, 2014, 16: 839–847
- 105 Zepp R G, Schlotzhauer P F, Sink R M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. *Environ Sci Technol*, 1985, 19: 74–81
- 106 Moor K J, Schmitt M, Erickson P R, et al. Sorbic acid as a triplet probe: Triplet energy and reactivity with triplet-state dissolved organic matter via  $^1\text{O}_2$  phosphorescence. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 8078–8086
- 107 Ryan C C, Tan D T, Arnold W A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. *Water Res*, 2011, 45: 1280–1286
- 108 Sun G X, Wang J Q, Zhou C Z, et al. Photodegradation kinetics of tetrabromobisphenol A in coastal water (in Chinese). *Environ Chem*, 2018, 37: 1683–1690 [孙国新, 王杰琼, 周成智, 等. 四溴双酚A在近岸海水中的光降解动力学研究. *环境化学*, 2018, 37: 1683–1690]
- 109 Canonica S, Hellrung B, Wirz J. Oxidation of phenols by triplet aromatic ketones in aqueous solution. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 1226–1232
- 110 Wenk J, Eustis S N, McNeill K, et al. Quenching of excited triplet states by dissolved natural organic matter. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 12802–12810
- 111 Wenk J, Canonica S. Phenolic antioxidants inhibit the triplet-induced transformation of anilines and sulfonamide antibiotics in aqueous solution. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 5455–5462
- 112 Zhang Y, Green N W, Perdue E M. Acid-base properties of dissolved organic matter from pristine and oil-impacted marshes of Barataria Bay, Louisiana. *Mar Chem*, 2013, 155: 42–49
- 113 Li Y J. Effects of dissolved matter on photodegradation behavior of sulfonamide antibiotics in estuarine waters (in Chinese). Doctor Dissertation. Dalian: Dalian University of Technology, 2016 [李英杰. 河口水中溶解性物质对磺胺类抗生素光降解行为的影响. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2016]
- 114 Canonica S, Kohn T, Mac M, et al. Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 9182–9188
- 115 Yan S, Liu Y, Lian L, et al. Photochemical formation of carbonate radical and its reaction with dissolved organic matters. *Water Res*, 2019, 161: 288–296
- 116 Zhao Q, Fang Q, Liu H, et al. Halide-specific enhancement of photodegradation for sulfadiazine in estuarine waters: Roles of halogen radicals and main water constituents. *Water Res*, 2019, 160: 209–216
- 117 MacKay D. *Multimedia Environmental Models—The Fugacity Approach*. 2nd ed. Florida, Boca Raton: CRC Press, 2001



- 118 Vione D. A critical view of the application of the APEX software (aqueous photochemistry of environmentally-occurring xenobiotics) to predict photoreaction kinetics in surface freshwaters. *Molecules*, 2020, 25: 9
- 119 Zhou C, Chen J, Xie H, et al. Modeling photodegradation kinetics of organic micropollutants in water bodies: A case of the Yellow River Estuary. *J Hazard Mater*, 2018, 349: 60–67
- 120 Wei X, Chen J, Xie Q, et al. Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4284–4290
- 121 Wei X, Chen J, Xie Q, et al. Photochemical behavior of antibiotics impacted by complexation effects of concomitant metals: A case for ciprofloxacin and Cu(II). *Environ Sci-Proc Impacts*, 2015, 17: 1220–1227
- 122 Li Y J, Wei X X, Qiao X L, et al. Effects of dissolved organic matter and coordination with Cu(II) on the phototransformation of sulfamethazine in aqueous solutions (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2900–2906 [李英杰, 尉小旋, 乔显亮, 等. 溶解性有机质及Cu(II)配位对磺胺二甲基嘧啶光转化的影响. *科学通报*, 2015, 60: 2900–2906]
- 123 Wan D, Sharma V K, Liu L, et al. Mechanistic insight into the effect of metal ions on photogeneration of reactive species from dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 5778–5786
- 124 Wang Z Y, Chen J W, Qiao X L, et al. Computational toxicology: Oriented for chemicals risk assessment (in Chinese). *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 222–240 [王中钰, 陈景文, 乔显亮, 等. 面向化学品风险评价的计算(预测)毒理学. *中国科学: 化学*, 2016, 46: 222–240]
- 125 Li C, Wei G, Chen J, et al. Aqueous OH radical reaction rate constants for organophosphorus flame retardants and plasticizers: Experimental and modeling studies. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2790–2799
- 126 Li C, Zheng S, Li T, et al. Quantitative structure-activity relationship models for predicting reaction rate constants of organic contaminants with hydrated electrons and their mechanistic pathways. *Water Res*, 2019, 151: 468–477
- 127 Luo X, Wei X, Chen J, et al. Rate constants of hydroxyl radicals reaction with different dissociation species of fluoroquinolones and sulfonamides: Combined experimental and QSAR studies. *Water Res*, 2019, 166: 115083
- 128 Wang Z, Walker G W, Muir D C G, et al. Toward a global understanding of chemical pollution: A first comprehensive analysis of national and regional chemical inventories. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 2575–2584
- 129 Schwarzman M R, Wilson M P. New science for chemicals policy. *Science*, 2009, 326: 1065–1066
- 130 Rappaport S M, Smith M T. Environment and disease risks. *Science*, 2010, 330: 460–461

Summary for “天然水中溶解性有机质对有机微污染物光化学转化的影响”

## Effects of dissolved organic matter on photochemical transformation of organic micropollutants in natural waters

Zhongyu Guo<sup>1</sup>, Jingwen Chen<sup>1\*</sup>, Siyu Zhang<sup>2</sup>, Xi Chen<sup>1</sup>, Jieqiong Wang<sup>3</sup> & Feifei Cui<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

<sup>2</sup> Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

<sup>3</sup> Research Center for Eco-environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China

\* Corresponding author, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

Organic micropollutants (OMPs) are ubiquitous in natural water bodies and can have negative impacts to health of aquatic ecosystems and human beings. It is of importance to investigate fate of the OMPs so as to assess their environmental risks. Photodegradation is an important pathway to transform the OMPs in natural water bodies, including direct photolysis and indirect photodegradation induced by photosensitizers.

Dissolved organic matter (DOM) is an important photosensitizer that is ubiquitous in water bodies. DOM plays an important role in photodegradation of the OMPs especially for those recalcitrant to direct photolysis. On one hand, DOM can produce photochemically produced reactive intermediates (PPRIs), e.g., hydroxyl radical (HO<sup>•</sup>), singlet state oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), and excited triplet-state DOM (<sup>3</sup>DOM\*), after absorbing solar irradiation. The PPRIs are capable of inducing indirect photodegradation of the various OMPs. On the other hand, DOM can exhibit inhibition effects (light screening effects and quenching effects) on photodegradation of the OMPs. Chromophores in DOM can compete photons with the OMPs and thus inhibit direct photolysis of some OMPs, exhibiting the light screening effects. Antioxidants like phenolic moieties in DOM can quench the formed PPRIs and reduce the reactive intermediates of OMPs to the parent OMPs, manifesting the quenching effects.

Generally, the effects of DOM on photodegradation of the OMPs depend on sources of DOM. DOM can derive from autochthonous (microbial) and allochthonous (terrestrial) sources based on its forming processes. Many previous studies on DOM mainly focused on formation pathways of PPRIs, reactivity of <sup>3</sup>DOM\* from different sources, and effects of different DOM on photodegradation of the OMPs. These efforts in early phase laid a foundation for emerge of the discipline of environmental (aquatic) photochemistry.

In recent decades, many studies focused on photochemical properties of autochthonous and allochthonous DOM extracted from freshwater bodies. Very limited studies focused on seawater DOM (S-DOM). S-DOM may undergo longer period of photobleaching than freshwater DOM. Due to sources of riverine inputs, atmospheric depositions, wastewater discharges and mariculture activities, S-DOM in coastal seawaters can be quite different from S-DOM in distant seas or DOM in inland freshwater bodies. Therefore, S-DOM may potentially exhibit photochemical properties different from that of freshwater DOM. As seawater is a final sink of many OMPs, it is necessary to investigate photochemical property of S-DOM and its effects on photodegradation of the OMPs. Some recent studies did prove that S-DOM and freshwater DOM has different photochemical reactivities towards some OMPs.

Data on environmental photodegradation kinetics are necessary for assessing fates, persistence and ecological risks of the OMPs. However, translation and extrapolation of reaction rates from environment to environment and laboratory to environment is a challenging task. Underwater downward sunlight attenuation in field water bodies should be taken into consideration when estimating photolytic persistence of the OMPs. More research efforts are needed to develop prediction models on photodegradation kinetics of OMPs in different field water bodies, and to develop prediction models (such as quantitative structure-activity relationship models that can predict second-order reaction rate constants between OMPs and PPRIs) on photodegradation kinetics parameters of the vast and ever-increasing number of OMPs (or environmental organic chemicals).

In this review, the recent progresses in aquatic photochemistry of DOM were summarized into three aspects, mechanisms for photogeneration of PPRIs from DOM of different sources, effects of DOM from different sources on photodegradation of OMPs, and photodegradation kinetics prediction models of OMPs in natural water bodies. In addition, potential differences in the effects of freshwater DOM and S-DOM on photodegradation of OMPs were discussed. Based on the research progresses, future efforts in the field of aquatic environmental photochemistry were suggested.

**dissolved organic matter, organic micropollutants, photodegradation kinetics, aquatic environmental photochemistry, prediction model**

doi: 10.1360/TB-2020-0791