

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017012301

马哲, 王杰琼, 陈景文, 等. pH 对不同来源溶解性有机质光致生成活性物种量子产率的影响[J]. 环境化学, 2017, 36(9): 1889-1895.

MA Zhe, WANG Jieqiong, CHEN Jingwen, et al. Effect of pH on the quantum yield of reactive photo-induced species generated in different sources of DOM[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(9): 1889-1895.

## pH 对不同来源溶解性有机质光致生成 活性物种量子产率的影响\*

马 哲 王杰琼 陈景文\*\* 乔显亮 李雪花 蔡喜运

(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)

**摘 要** 溶解性有机质 (DOM) 普遍存在于地表水中, DOM 吸收太阳光可生成多种光致活性物种 (RPS), 如激发三线态 DOM ( $^3\text{DOM}^*$ )、单线态氧 ( $^1\text{O}_2$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 等. 这些 RPS 对污染物的降解具有重要作用. 天然水 pH 改变可导致 DOM 的粒径、官能团和分子量等变化, 但 pH 对 DOM 生成 RPS 的影响少有研究. 本文在模拟日光条件下, 采用分子探针的方法测定了提取的黄海海水 DOM (L-DOM) 和两种购于国际腐殖酸协会的 DOM (NAFA 和 SRHA) 在 pH 值为 4.0、7.0 和 9.0 条件下生成  $^3\text{DOM}^*$ ,  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  的量子产率. 结果表明, 3 种 DOM 均可光致生成 RPS, L-DOM 生成 RPS 的量子产率远高于 SRHA 和 NAFA. pH 对不同来源 DOM 生成 RPS 的量子产率的影响不同, 其中对 L-DOM 的影响最为显著. 本研究有助于揭示水中有机污染物的光化学转化动力学.

**关键词** 溶解性有机质, pH, 光致活性物种, 量子产率.

## Effect of pH on the quantum yield of reactive photo-induced species generated in different sources of DOM

MA Zhe WANG Jieqiong CHEN Jingwen\*\* QIAO Xianliang LI Xuehua CAI Xiyun

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China)

**Abstract:** Dissolved organic matter (DOM) exists widely in surface waters. DOM can absorb sunlight to generate reactive photo-induced species (RPS), such as triplet excited DOM ( $^3\text{DOM}^*$ ), singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ). These RPS is important for the degradation of organic micropollutants. It is known that variation in pH of natural waters can change the size, structure and molecular weight of DOM. However, the relation between in pH and photogeneration of RPS by DOM has been rarely investigated. In this study, the effect of pH on the quantum yield of  $^3\text{DOM}^*$ ,  $^1\text{O}_2$  and  $\cdot\text{OH}$  was investigated. DOM isolated from Yellow Sea (L-DOM) and two DOM purchased from the International Humic Substances Society (NAFA and SRHA) were used in the study. Molecular probes were employed to determine the formation of the RPS by DOM irradiated by simulated sunlight. Results show all the DOM were capable of photogenerating RPS, and the RPS quantum yield of L-DOM was higher than that of NAFA and SRHA. The effects of pH on the RPS quantum yield of three sources of DOM was different, and the influence of pH on RPS

2017 年 1 月 23 日收稿 (Received: January 23, 2017).

\* 国家重点基金研究计划 (973 计划) 课题 (2013CB430403) 资助.

Supported by the National Basic Research Program of China (2013CB430403).

\*\* 通讯联系人, Tel: 159 0411 5209, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

Corresponding author, Tel: 159 0411 5209, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

quantum yield of L-DOM was most significant. The study helps to predict photodegradation kinetics of organic pollutants in water.

**Keywords:** dissolved organic matter, pH, reactive photo-induced species, quantum yields.

光降解是表层水体中有机污染物的重要去除途径<sup>[1]</sup>, 水中广泛存在的溶解性有机质(DOM)对有机污染物的光化学反应途径和动力学具有重要影响. DOM吸收太阳光可生成多种光致活性物种(RPS), 如激发三线态DOM( $^3\text{DOM}^*$ )、单线态氧( $^1\text{O}_2$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等<sup>[2]</sup>, 这些RPS可参与污染物的降解反应. 不同来源的DOM, 其结构和性质存在差异, 产生RPS的能力也不同<sup>[3]</sup>, 导致其对不同污染物光解的影响也不同<sup>[4-5]</sup>. 因此, 考察DOM光致产生RPS的能力, 对于评价有机污染物的归趋具有重要的意义.

多数天然水体pH呈中性到弱碱性<sup>[6]</sup>, 但受水生生物活动、气候和污染物等影响, 水的pH值可发生明显变化, 在4.0—9.0之间<sup>[6]</sup>. 这种变化可影响水中DOM的存在形态和结构, 进而影响DOM光化学性质. 例如, Pan等<sup>[7]</sup>发现DOM的平均粒径随pH增加而减小; Gao等<sup>[8]</sup>发现pH值变化对DOM吸光度有显著影响, pH=9.0时吸光度大约是pH=5.0的4.5倍, 且pH对不同来源DOM的吸光度影响存在明显差异. 相同pH值下, 对于不同来源和种类的DOM, 其光化学性质也不尽相同<sup>[9-12]</sup>. 基于此推测, 水体pH值变化, 可导致DOM光致生成RPS能力的改变, 有待进一步研究.

本研究采用提取自黄海海水中的DOM(L-DOM)和两种购于国际腐殖质协会的淡水DOM(分别为Suwannee River腐殖酸、Nordic Aquatic富里酸)作为研究对象, 在模拟日光照射下, 测定DOM在不同pH条件(包括4.0、7.0和9.0)下产生RPS( $^3\text{DOM}^*$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ )的量子产率( $\Phi$ ).

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 实验材料

2,4,6-三甲基苯酚(纯度99%)、2-呋喃甲醇(纯度98%)、十二水合磷酸氢二钠、二水合磷酸二氢钠、氢氧化钠和盐酸均为分析纯, 购于天津科密欧化学试剂有限公司. 海水样取自黄海(采样点北纬39.28°, 东经123.20°, 距海岸80 km), 过0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜, 采用电渗析耦合反渗透法提取浓缩液后冷冻干燥得到溶解性有机质(L-DOM)<sup>[13]</sup>; Suwannee River腐殖酸(SRHA, 2S101H)和Nordic Aquatic富里酸(NAFA, 1R105F)均购于国际腐殖质协会. 苯、乙腈、甲醇和异丙醇均为色谱纯, 购于美国Tedia有限公司. 超纯水(18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )由上海涑科仪器有限公司生产的超纯水器制备.

### 1.2 模拟日光照射实验

模拟日光照射实验在XPA-7型旋转式光化学反应仪(购于南京胥江机电厂)内进行. 采用1000 W氙灯辅以290 nm滤光片作为光源, 用于模拟太阳光照. 通过UV-365型辐射仪(北京师范大学光电仪器厂)测得光源在反应溶液中心处365 nm下的辐射度为0.82  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 反应箱连通冷却循环水, 控制反应温度为 $25 \pm 1$  °C. 采用磷酸缓冲盐和HCl/NaOH配制反应溶液. 前人研究表明,  $^3\text{DOM}^*$ 与2,4,6-三甲基苯酚之间发生电子转移导致2,4,6-三甲基苯酚降解, 此过程中 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的影响可忽略不计<sup>[14-15]</sup>;  $^1\text{O}_2$ 与2-呋喃甲醇反应生成6-羟基-3-吡喃酮导致2-呋喃甲醇降解<sup>[16-17]</sup>;  $\cdot\text{OH}$ 与苯反应生成苯酚<sup>[18]</sup>. 因此, 2,4,6-三甲基苯酚、2-呋喃甲醇和苯可作为检测溶液中是否生成 $^3\text{DOM}^*$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的探针. 添加的2,4,6-三甲基苯酚、2-呋喃甲醇和苯浓度分别为200、500、5  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 所用的DOM溶液浓度均为5  $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 1.3 分析方法

水样的pH值、电导率和盐度采用德国WTW(Multi-340i-SET)便携式多参数水质分析仪测定; 总有机碳(TOC)采用德国耶拿TOC分析仪(Multi-N/C-2100S)测量. 在特定的光照时间取样, 样品存于棕色液相小瓶中, 采用带有二级管阵列检测器的Hitachi L-2000高效液相色谱仪测定溶液中化合物浓度, 具体分析条件见表1, 色谱柱型号为Eclipse XDB-C18(3.5  $\mu\text{m}$ , 3.0 mm  $\times$  150 mm).

表 1 分析 2,4,6-三甲基苯酚、2-呋喃甲醇和苯酚的 HPLC 分析条件

Table 1 Analytical conditions for 2,4,6-trimethylphenol, 2-furfurylalkohol and phenol by HPLC

化合物 Compounds	流动相 Mobile phase/%		保留时间 Retention time/min	流速 Flow rate/ (mL·min <sup>-1</sup> )	进样量 Injection volume/μL	检测波长 Wavelength/nm
	水 Water	乙腈 Acetonitrile				
2,4,6-三甲基苯酚	40	60	4.10	0.4	50	205
2-呋喃甲醇	85	15	3.18	0.4	50	230
苯酚	55	45	2.87	0.4	50	210

#### 1.4 数据处理

探针化合物降解过程采用一级动力学模型拟合, 即:

$$-(dC/dt) = kC \quad (1)$$

式(1)中,  $k$  为探针化合物的光消失速率常数( $s^{-1}$ ),  $t$  为时间(s),  $C$  为探针化合物的浓度( $mol \cdot L^{-1}$ ).

稳态浓度 $[RPS]_{ss}$ 和量子产率 $\Phi_{RPS}(\lambda)$ 计算方法为<sup>[11-12,19]</sup>:

$$[RPS]_{ss} = (k - k_0) / k' \quad (2)$$

$$\Phi_{RPS}(\lambda) = \frac{[RPS]_{ss} k_{RPS}}{\sum_{\lambda} K_{X-a}(\lambda) [DOM]} \quad (3)$$

$$K_{X-a}(\lambda) = \sum_{\lambda} \frac{E_p^0 \epsilon_X(\lambda) (1 - 10^{-\epsilon_X(\lambda) [DOM] Z})}{\epsilon_X(\lambda) [DOM] Z} \quad (4)$$

式中,  $k'$  为探针化合物与 $^3DOM^*$ 、 $^1O_2$ 和 $\cdot OH$ 的二级反应速率常数( $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ ), 分别为 $3 \times 10^9 mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ <sup>[11]</sup>,  $1.2 \times 10^8 mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ <sup>[11]</sup>和 $7.8 \times 10^9 mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ <sup>[19]</sup>, 以往研究均假设 $k'$ 与pH无关<sup>[11]</sup>;  $k_0$ 为探针化合物的直接光消失速率常数( $s^{-1}$ );  $k_{RPS}$ 为 $^3DOM^*$ 、 $^1O_2$ 和 $\cdot OH$ 与水分子碰撞的淬灭速率常数( $s^{-1}$ ), 取值分别为 $2.5 \times 10^5 s^{-1}$ <sup>[11]</sup>,  $5 \times 10^5 s^{-1}$ <sup>[11]</sup>和 $5 \times 10^5 s^{-1}$ <sup>[19]</sup>;  $\epsilon_X(\lambda)$ 为DOM在波长为 $\lambda$ 处的摩尔吸光系数( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ );  $[DOM]$ 为DOM浓度( $mol \cdot L^{-1}$ );  $E_p^0$ 为光强( $millieinsteins \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ );  $Z$ 为光程(cm). 本文中,  $^3DOM^*$ 、 $^1O_2$ 和 $\cdot OH$ 的量子产率简写为 $\Phi_{^3DOM^*}$ 、 $\Phi_{^1O_2}$ 和 $\Phi_{\cdot OH}$ .

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 不同来源对 DOM 生成 RPS 的影响

在DOM浓度为 $5 mg C \cdot L^{-1}$ 条件下, 海水源L-DOM和淡水源SRHA、NAFA在不同pH条件下的紫外可见吸收光谱显示于图1中. 图1可见, L-DOM的吸光度明显低于另外两种DOM, 所研究DOM的吸光度均随pH增加而增大.

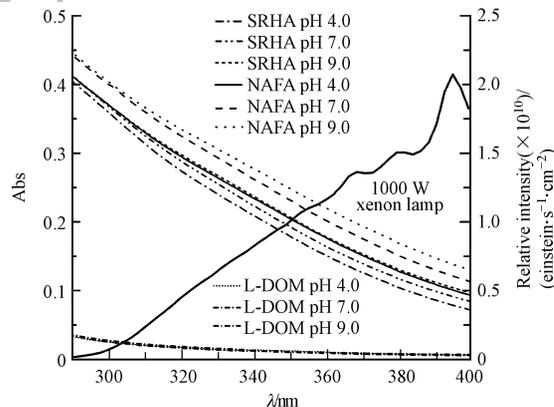


图 1 DOM ( $5 mg C \cdot L^{-1}$ ) 在不同 pH 值下的吸光度和 1000 W 氙灯激发的发射光谱

Fig.1 UV-vis absorption spectra of DOM ( $5 mg C \cdot L^{-1}$ ) at different pH conditions and emission spectra with the 1000 W xenon lamp excitation

DOM 的吸光能力与其分子量之间具有正相关关系<sup>[20]</sup>. 根据 Tremblay 等<sup>[21]</sup>的研究, DOM 的分子量大小可通过测定其在 254 nm 处单位有机碳含量的吸光度 ( $SUVA_{254} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 来指示,  $SUVA_{254}$  值越高, 表明 DOM 的分子量越大. 在 pH 7.0 的条件下, L-DOM 的  $SUVA_{254}$  值为  $1.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , NAFA 的  $SUVA_{254}$  值为  $11.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , SRHA 的  $SUVA_{254}$  值为  $11.99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 说明 L-DOM 的分子量小, 吸光能力低. L-DOM 来源于海水, NAFA 和 SRHA 来源于淡水. Landry 等<sup>[22]</sup>也发现淡水源 DOM 的分子量高于海水源 DOM 的分子量, 淡水源 DOM 的吸光度高于海水源 DOM 的吸光度.

经光照后,  $^3\text{DOM}^*$  的探针分子 2,4,6-三甲基苯酚和  $^1\text{O}_2$  的探针分子 2-呋喃甲醇均有不同程度的降解. 由于光照前期产生  $\cdot\text{OH}$  量少, 难以检测到苯酚, 因此将光照 2 h 的苯酚浓度设为  $C_0$ , 经光照后, 3 种 DOM 溶液中的苯酚均有不同程度的产生 (图 2). 而在暗对照实验中, 未发现 2,4,6-三甲基苯酚和 2-呋喃甲醇有明显降解 ( $< 1\%$ ), 未发现苯酚的生成 ( $< 1\%$ ), 说明 3 种 DOM 均可光致生成 RPS, 但生成 RPS 的能力存在明显差别.

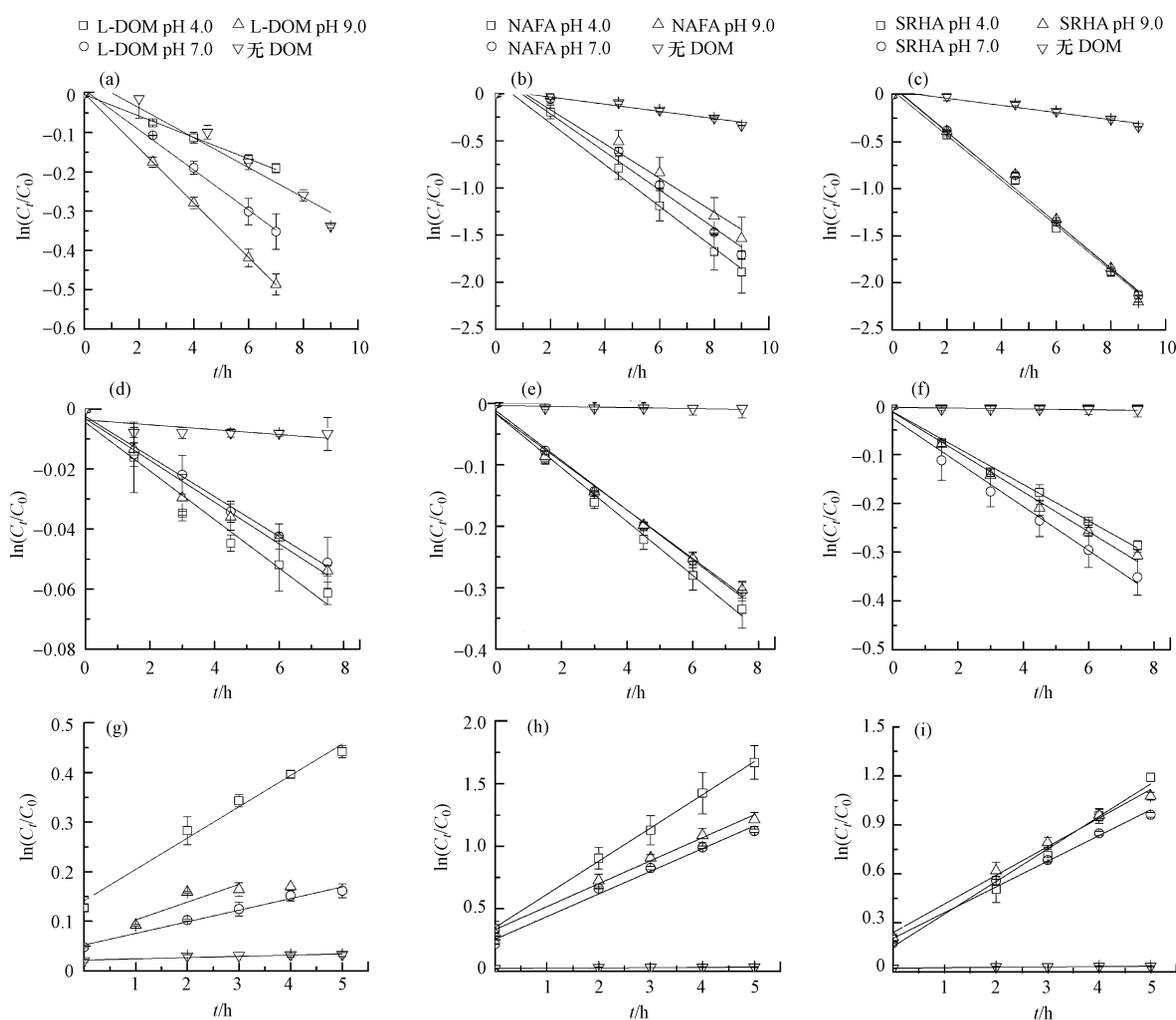


图 2 2,4,6-三甲基苯酚(a,b,c)和 2-呋喃甲醇(d,e,f)在不同 DOM 溶液( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )中的光解动力学, 及不同 DOM 溶液( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )中苯酚浓度随光照时间的变化(g,h,i) [误差线代表 95% 置信区间( $n=3$ )]

Fig.2 Photodegradation kinetics of 2,4,6-Trimethylphenol (a, b, c) and 2-Furfurylalkohol (d, e, f) in different DOM solutions ( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), and time course of phenol (g, h, i) formation upon irradiation in different DOM solutions ( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) [Error bars indicate 95% confidence intervals ( $n=3$ )]

对于 L-DOM, 对应的  $k_{2,4,6\text{-三甲基苯酚}}$  和  $k_{2\text{-呋喃甲醇}}$  值均低于 NAFA 和 SRHA 的相应值; L-DOM 中羟基自由基的生成速率 ( $R_{\cdot\text{OH}}$ ) 也远低于 NAFA 和 SRHA 中的相应值. 根据 Dalrymple 等<sup>[23]</sup>的研究, DOM 的光反应活性可通过测定 DOM 在波长 254 nm 和 365 nm 的吸光度比值 ( $E_2/E_3$ ) 来指示,  $E_2/E_3$  值越高, 光

反应活性越低. 在 pH 为 7.0 条件下, L-DOM 的  $E_2/E_3$  值为 8.61, 是 NAFA (3.87) 和 SRHA (3.21) 的 2.2 倍和 2.7 倍, 解释了 L-DOM 的生成 RPS 的能力显著低于 NAFA 和 SRHA 的原因.

## 2.2 pH 对 DOM 光致生成 $^3\text{DOM}^*$ 量子产率的影响

在 pH 值为 4.0、7.0 和 9.0 的条件下, L-DOM 中  $\Phi_{^3\text{DOM}^*}$  为  $(3.52-16.83) \times 10^{-3}$ , 明显高于 NAFA 和 SRHA 的相应值, 且随 pH 而变化(图 3). 对于 L-DOM,  $\Phi_{^3\text{DOM}^*}$  在 pH=9.0 (时的量子产率) 高于其在 pH=7.0 和 pH=4.0 时的相应值. pH 可以影响 DOM 的光学性质, 而  $\Phi_{^3\text{DOM}^*}$  与  $E_2/E_3$  之间具有正相关关系<sup>[24]</sup>. pH 值为 9.0 条件下, L-DOM 的  $E_2/E_3$  为 10.13, 也高于 pH 值为 7.0 (8.61) 和 4.0 (8.27) 时的  $E_2/E_3$ . 根据前面的讨论, L-DOM 的光化学活性比 SRHA 和 NAFA 低, 导致其对应的  $k_{2,4,6\text{-三甲基苯酚}}$  值低, 即光致生成 $^3\text{DOM}^*$ 的稳态浓度低. 量子产率反映光化学反应中对光子的利用效率, 或许由于 L-DOM 的吸光能力弱于 SRHA 和 NAFA, 导致 L-DOM 的  $\Phi_{^3\text{DOM}^*}$  值高于另两种 DOM. 目前针对 DOM 光致生成活性物种的研究多集中于淡水源的 DOM<sup>[11-12,19]</sup>, 海洋中 DOM 是地球上最大的动态碳库<sup>[25]</sup>, 本研究发现 L-DOM 具有更高的  $\Phi_{^3\text{DOM}^*}$  值, 而 $^3\text{DOM}^*$  又是产生 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的重要前驱体<sup>[26]</sup>. 近年来, 填海建港、海上石油开采和围海养殖等人类活动向河口及海洋中排放了大量污染物, 影响海水 pH 的稳定<sup>[27]</sup>. 综上, 有必要研究 pH 对不同来源 DOM 光致生成 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 量子产率的影响.

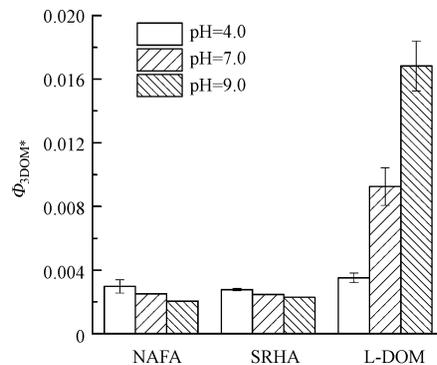


图 3 DOM 在不同 pH 条件下光致生成 $^3\text{DOM}^*$ 的量子产率

Fig.3 Quantum yield of  $^3\text{DOM}^*$  ( $\Phi_{^3\text{DOM}^*}$ ) generated in DOM solutions under different pH values

## 2.3 pH 对 DOM 光致生成 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 量子产率的影响

本研究中, L-DOM 在 pH=7.0 条件下生成 $^1\text{O}_2$ 稳态浓度  $[^1\text{O}_2]_{\text{ss}} = 0.29 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , SRHA 相应值为  $2.57 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Glover 等<sup>[11]</sup>测定 SRHA 在 pH=7.0 条件下  $[^1\text{O}_2]_{\text{ss}} = 2.21 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与本研究中的测定值接近.

如图 4 所示, 在 3 种 pH 条件下, L-DOM 的  $\Phi_{^1\text{O}_2}$  和  $\Phi_{\cdot\text{OH}}$  均明显高于 NAFA 和 SRHA 的相应值. L-DOM 在 pH 值为 4.0 时的  $\Phi_{\cdot\text{OH}}$  值高于其在 pH 值为 7.0 和 9.0 时的相应值.

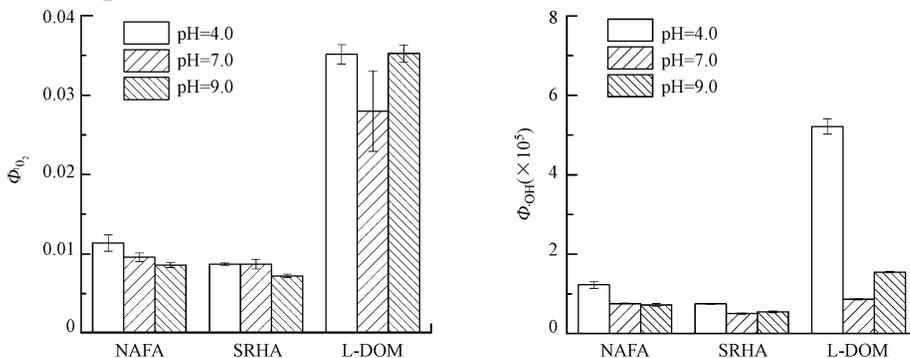


图 4 DOM 在不同 pH 值条件下光致生成 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的量子产率

Fig.4 Quantum yields of  $^1\text{O}_2$  ( $\Phi_{^1\text{O}_2}$ ) and  $\cdot\text{OH}$  ( $\Phi_{\cdot\text{OH}}$ ) generated in DOM solutions under different pH values

L-DOM 在中性条件下的  $\Phi_{10_2}$  最小, 而另两种淡水源 DOM 的  $\Phi_{10_2}$  在 pH 值为 4.0 时最高. Dalrymple 等<sup>[23]</sup> 的研究也表明, Suwannee 河 DOM 的  $\Phi_{10_2}$  值随 pH 增大而略有减小, 与本研究结果一致. Mostafa 等<sup>[28]</sup> 的研究发现, 废水源 DOM 的  $\Phi_{10_2}$  为  $(2.8-4.7) \times 10^{-2}$ , 淡水源 DOM 的  $\Phi_{10_2}$  为  $(1.6-2.1) \times 10^{-2}$ , 并指出  $\Phi_{10_2}$  随 DOM 分子量的升高而减小.

### 3 结论 (Conclusion)

L-DOM 的吸光度明显低于 SRHA 和 NAFA, 所研究 DOM 的吸光度均随 pH 增加而增大. 通过对不同来源 DOM 的  $SUVA_{254}$  值进行比较, 表明 L-DOM 与淡水源 DOM 的分子量有显著差异. 模拟日光照射实验结果表明, 3 种 DOM 均可光致生成 RPS, 但生成 RPS 的能力存在明显差别, L-DOM 生成 RPS 的稳态浓度低于 SRHA 和 NAFA, L-DOM 生成 RPS 的量子产率远高于 SRHA 和 NAFA. pH 对不同来源 DOM 生成 RPS 的量子产率的影响不同, 其中对 L-DOM 的影响最为显著. 本研究为深入研究海水源 DOM 奠定了基础, 对解释水中有机污染物的光化学归趋具有重要的意义.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] ROCHELLE-NEWA E J, FISHER T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay[J]. Marine Chemistry, 2002, 77(1): 23-41.
- [ 2 ] COBLE P G. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 402-418.
- [ 3 ] SANCHES S, LEITAO C, PENETRA A, et al. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1458-1465.
- [ 4 ] JUANG J, KIM J K, JEONG D H, et al. Environmental levels of ultraviolet light potentiate the toxicity of sulfonamide antibiotics in *Daphnia magna*[J]. Ecotoxicology, 2008, 17(1): 37-45.
- [ 5 ] MILLER P L, CHIN Y P. Indirect photolysis promoted by natural and engineered wetland water constituents: Processes leading to alachlor degradation[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(12): 4454-4462.
- [ 6 ] GE L K, CHEN J W, QIAO X L, et al. Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: Mechanism and kinetics[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(9): 3101-3107.
- [ 7 ] PAN B, GHOSH S, XING B S. Dissolved organic matter conformation and its interaction with pyrene as affected by water chemistry and concentration[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(5): 1594-1599.
- [ 8 ] GAO Y, YAN M Q, KORSHIN G V. Effects of ionic strength on the chromophores of dissolved organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(10): 5905-5912.
- [ 9 ] KROP H B, VAN NOORT P C M, GOVERS H A J. Determination and theoretical aspects of the equilibrium between dissolved organic matter and hydrophobic organic micropollutants in water ( $K_{doc}$ )[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 169(1): 1-122.
- [ 10 ] LEE E, GLOVER C M, ROSARIO-ORTIZ F L. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter: Role of composition[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(1): 12073-12080.
- [ 11 ] GLOVER C M, ROSARIO-ORTIZ F L. Impact of halides on the photoproduction of reactive intermediates from organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(24): 13949-13956.
- [ 12 ] LAURENTIIS E D, BUOSO S B, MAURINO V, et al. Optical and photochemical characterization of chromophoric dissolved organic matter from lakes in Terra Nova Bay, Antarctica. Evidence of considerable photoreactivity in an extreme environment[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(24): 14089-14098.
- [ 13 ] 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[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1785-1791. 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[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1785-1791 (in Chinese).
- [ 14 ] HALLADIA S, TER HALLE A, AGUER J P, et al. Inhibition of humic substances mediates photooxygenation of furfuryl alcohol by 2,4,6-trimethylphenol. Evidence for reactivity of the phenol with humic triplet excited states[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(17): 6066-6073.
- [ 15 ] DE L E, MINELLA M, MAURINO V, et al. Photochemical production of organic matter triplet states in water samples from mountain lakes, located below or above the tree line[J]. Chemosphere, 2012, 88(10): 1208-1213.
- [ 16 ] HAAG W R, HOIGNE J, GASSMAN E, et al. Singlet oxygen in surface waters-Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent[J]. Chemosphere, 1984, 13(5-6): 631-640.
- [ 17 ] BURNS J M, COOPER W J, FERRY J L, et al. Methods for reactive oxygen species (ROS) detection in aqueous environments[J].

- Aquatic Sciences, 2012, 74(4): 683-734.
- [18] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ ) in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 1027-1284.
- [19] VIONE D, FALLETTI G, MAURINO V, et al. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(12): 3775-3781.
- [20] PEURAVUORI J, PIHLAJA K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 33(2): 133-149.
- [21] TREMBLAY L B, DITTMAR T, MARSHALL A G, et al. Molecular characterization of dissolved organic matter in a north Brazilian mangrove porewater and mangrove-fringed estuaries by ultrahigh resolution fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry and excitation/emission spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 2007, 105(1-2): 15-29.
- [22] LANDRY C, TREMBLAY L. Compositional differences between size classes of dissolved organic matter from freshwater and seawater revealed by an HPLC-FTIR system[J]. Environment Science and Technology, 2012, 46(3): 1700-1707.
- [23] DALRYMPLE R M, CARFAGNO A K, SHARPLESS C M. Correlation between dissolved organic matter optical properties and quantum yields of singlet oxygen and hydrogen peroxide[J]. Environment Science and Technology, 2010, 44(15): 5824-5829.
- [24] 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[J]. Environment Science and Technology, 2015, 49(6): 3453-3463.
- [25] HANSELL D A, CARLANO C A. Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon[J]. Nature, 1998, 395(6699): 263-266.
- [26] PETERSON B M, MC NALLY A M, CORY R M, et al. Spatial and temporal distribution of singlet oxygen in Lake Superior[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46(13): 7222-7229.
- [27] HALPERN B S, SELKOE K A, MICHELI F, et al. Evaluating and ranking the vulnerability of global marine ecosystems to anthropogenic threats[J]. Conservation Biology, 2007, 21(5): 1301-1315.
- [28] MOSTAFA S, ROSARIO-ORTIZ F L. Singlet oxygen formation from wastewater organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(15): 8179-8186.