

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024042901

CSTR:32061.14.hjhx.2024042901

刘文波, 王桢, 邓权东, 等. 自由基氧化活性与溶解性有机质分子结构的定量构效关系研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(9): 3171-3183.

LIU Wenbo, WANG Zhen, DENG Quandong, et al. Research progresses on the quantitative structure-activity relationship between oxidative reactivity of free radicals and dissolved organic matter molecule structure[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (9): 3171-3183.

自由基氧化活性与溶解性有机质分子结构的 定量构效关系研究进展*

刘文波 王 桢** 邓权东 江 进**

(广东工业大学生态环境与资源学院, 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广州, 510006)

摘 要 自由基是基于高级氧化技术的氧化性深度水处理体系中的重要活性组分, 其对目标污染物的氧化效能受到水体中溶解性有机质 (DOM) 等水质背景成分的强烈干扰. 本文系统总结了羟基自由基 ($\text{HO}^\cdot$)、硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、碳酸根自由基 ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) 和卤素自由基 ($\text{Cl}^\cdot$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, $\text{Br}^\cdot$ 和 $\text{Br}_2^{\cdot-}$) 等主要自由基活性组分与 DOM 的反应动力学. 通过横向对比发现 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 与 DOM 的反应活性相对较低, 因而这些自由基活性组分更具选择氧化性. 梳理了表征 DOM 分子结构特性的特征光谱参数, 并综述了自由基对 DOM 的氧化活性与 DOM 特征光谱参数间的定量构效关系, 以期为精准评估复杂水体环境中 DOM 引起的强基质效应提供理论参考与技术指导.

关键词 自由基, 溶解性有机质, 污水有机质, 定量构效关系, 高级氧化技术.

中图分类号 X52; O6 文献标识码 A

Research progresses on the quantitative structure-activity relationship between oxidative reactivity of free radicals and dissolved organic matter molecule structure

LIU Wenbo WANG Zhen** DENG Quandong JIANG Jin**

(Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, School of Ecology, Environment and Resources, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract Free radicals play a key role in the advanced oxidation technology-based intensive oxidative water treatment processes. The decontamination efficiency of the free radicals towards target compounds is significantly interfered by dissolved organic matter (DOM) involved in water background components. This work systematically summarized the reaction kinetics of DOM with hydroxyl radical ($\text{HO}^\cdot$), sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), carbonate radical ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), and halogen radicals ($\text{Cl}^\cdot$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, $\text{Br}^\cdot$, and $\text{Br}_2^{\cdot-}$). The comparative analysis of these reaction rate constants highlighted that $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{CO}_3^{\cdot-}$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, and $\text{Br}_2^{\cdot-}$ exhibit superior selective oxidation ability, attributed to their lower reactivity towards DOM. Moreover, the characteristic spectral parameters that characterize the molecule

2024 年 4 月 29 日收稿(Received: April 29, 2024).

* 国家自然科学基金 (42177045, 42207058), 广东省基础与应用基础研究基金自然科学基金 (2023A1515012082) 和中国博士后科学基金 (2022TQ0083, 2022M710824) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42177045, 42207058), the Natural Science Foundation of Guangdong Province for Basic and Applied Basic Research – General Program (2023A1515012082) and China Postdoctoral Science Foundation (2022TQ0083, 2022M710824).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: wangzhen-water@gdut.edu.cn; jiangjin@gdut.edu.cn

structure feature of DOM were summarized. Furthermore, the quantitative structure-activity relationships between the oxidative reactivity of free radicals and the characteristic spectral parameters of DOM established by previous studies were reviewed. This work serves as a theoretical foundation and practical guidance for precisely evaluating the strong matrix effect caused by DOM in complex aquatic environments.

Keywords free radicals, dissolved organic matter, effluent organic matter, QSAR model, advanced oxidation processes.

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)是一项借助外界能量激发或过渡金属活化等物理化学过程产生足量自由基进行水质净化的氧化性水处理技术,在对难生物降解有机物的深度水处理过程中得到广泛应用^[1-3]. 常见的自由基活性组分包含羟基自由基($\text{HO}^\cdot$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、碳酸根自由基($\text{CO}_3^{\cdot-}$)和卤素自由基等^[4-7].

自由基活性组分对目标有机污染物的选择氧化性偏低,因而水体中高浓度共存基质促成的强基质效应对高级氧化除污染过程形成极大干扰^[8-10]. 溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是水体基质中的重要组成部分,是一类由碳水化合物、醇类、蛋白质、脂肪酸、酚类、醌类、木质素和多种未知组分构成的有机物复合体的统称^[11-12]. 近年来,为准确评估 DOM 诱发的水体基质效应对高级氧化技术除污染效能的影响规律,越来越多的研究致力于探索 DOM 与各类自由基活性组分的反应动力学与反应机制.

自由基对 DOM 表现出的氧化活性受到 DOM 组分与结构性质的调控与影响. 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱等光谱表征方法在定性及定量表征 DOM 分子量大小、芳香性和疏水性等宏观物化性质和微观分子结构方面起到重要作用^[13-14]. 过往研究通过构建自由基氧化动力学与 DOM 的光谱特征参数间的定量构效关系(quantitative structure-activity relationship, QSAR),深入解析了 DOM 结构性质对自由基氧化机制的影响规律,并为预测自由基对 DOM 的氧化活性提供了精准的数学模型.

本文首先系统性总结并横向对比多种自由基与 DOM 的反应速率;其次,聚焦于应用广泛、操作简便、工程实操性强的 DOM 光谱表征方法,归纳整理表征 DOM 物化性质与分子结构的特征光谱参数;同时,综述已建立的自由基氧化动力学与 DOM 光谱特征参数的定量构效关系模型,以期为准评估复杂水体环境中 DOM 引起的强基质效应对自由基除污染效能的影响提供理论参考与技术指导.

1 自由基与 DOM 的反应动力学(Reaction kinetics of free radicals with DOM)

1.1 羟基自由基

$\text{HO}^\cdot$ 是氧化活性最高的活性氧物种之一,其氧化还原电位(2.72 V)高于强氧化剂臭氧(2.08 V),也是高级氧化体系中关注最早、最为传统的自由基活性组分,因而对其与 DOM 反应动力学的研究也较为充分^[15-18]. Westerhoff 等^[19]利用 XRD-8 和 XRD-4 树脂分离等方法提取了不同水体中的 16 种 DOM,并在磷酸缓冲的背景下测定了这 16 种 DOM 与 $\text{HO}^\cdot$ 的二级反应速率常数,同时,该研究也对 2 种来自国际腐殖质协会的 DOM 标准样品与 $\text{HO}^\cdot$ 的反应速率常数进行了测定. 其中, $\text{HO}^\cdot$ 与国际腐殖质协会的腐殖酸标准样品的二级反应速率($8.1 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}_\text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)稍高于其他 DOM 样品($(2.6-4.5) \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}_\text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). 这是因为该腐殖酸标准样品相较于其他自提取的 DOM 样品来说芳香性更高、分子量更大,故而与 $\text{HO}^\cdot$ 有更多的反应位点. Zhang 等^[20]在 pH5 条件下测定了 $\text{HO}^\cdot$ 与 3 种 DOM 的二级反应速率常数,分别为 $3.95 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}_\text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $4.30 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}_\text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $7.37 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}_\text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,与 Westerhoff 等^[19]测得的速率常数接近.

污水厂出水溶解性有机质(effluent organic matter, EfOM)是天然有机物(natural organic matter, NOM)、微生物代谢产物(soluble microbial products, SMP)和部分有机微污染物的复合体^[21-23]. Zou 等^[24]对比研究了 $\text{HO}^\cdot$ 与 EfOM 中 SMP 和国际腐殖质协会 NOM 标准样品的反应速率,发现 $\text{HO}^\cdot$ 与 SMP 的二级反应速率常数($6.08 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}_\text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)高于 NOM 标准样品($(1.42-2.15) \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}_\text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Zhang 等^[25]分离提纯得到了 3 种 EfOM, 并利用竞争动力学测定了 3 种 EfOM 与 HO $\cdot$ 的反应速率 ($k_{\text{EfOM},\text{HO}\cdot}$), 得到 $k_{\text{EfOM},\text{HO}\cdot}$ 在 $(1.27\text{—}3.06)\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内. 此外, 该研究在此基础上, 将每种 EfOM 根据酸碱性和亲疏水性进一步分离为 6 种组分, 并测得亲水性组分与 HO $\cdot$ 的反应速率比疏水性组分高出近 10 倍, 说明在 EfOM 与 HO 反应过程中亲水性组分是主要的氧化位点. 同样, Keen 等^[26]分离得到了 28 种污水厂二级出水的 EfOM, 测得其与 HO 反应速率常数在 $(1.6\text{—}3.3)\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内, 与其他相关文献报道的 $k_{\text{EfOM},\text{HO}\cdot}$ 处于同一数量级^[25, 27].

1.2 硫酸根自由基

SO $_4^{\cdot-}$ 是含硫活性氧物种的代表, 通常由活化过硫酸盐的方式产生, 其氧化还原电位高达 2.52—3.08 V^[4, 28]. Lei 等^[29]通过竞争动力学的方式测定了 19 种 DOM 与 SO $_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率 ($k_{\text{DOM},\text{SO}_4^{\cdot-}}$), 其中包括 2 种 EfOM 和 3 种藻细胞有机物 (algal organic matter, AOM). 这 19 种 DOM 与 SO $_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率常数并无明显差别, 均在 $(0.64\pm 0.05)\times 10^7\text{—}(3.68\pm 0.34)\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内, 平均值为 $(1.66\pm 0.17)\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Zhou 等^[30]测定了 4 种来自国际腐殖质协会的 DOM 与 SO $_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率常数, 测得 $k_{\text{DOM},\text{SO}_4^{\cdot-}}$ 在 $(1.84\text{—}4.2)\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内, 与 Lei 等^[29]的研究结果一致.

此外, 作为 EfOM 的重要组成部分, SMP 与 SO $_4^{\cdot-}$ 的反应动力学逐渐受到关注. Gao 等^[31]在对膜生物反应器出水中 SMP 对目标污染物去除的干扰机制进行研究时, 测得 SMP 与 SO $_4^{\cdot-}$ 的反应速率为 $(2.48\pm 0.12)\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 比 Lei^[29]和 Zhou^[30]等测定的 SO $_4^{\cdot-}$ 与 DOM 反应速率高出 1 个数量级. 由此可见, 与 HO 类似, SMP 与 SO $_4^{\cdot-}$ 的反应速率要明显高于 DOM 的其他组分.

Zhang 等^[20]对比研究了 SO $_4^{\cdot-}$ 和 HO 与疏水性 DOM 的反应速率和反应机制, 发现疏水性 DOM 与 SO $_4^{\cdot-}$ 的反应速率 $((1.20\text{—}2.90)\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ 稍低于与 HO 的反应速率 $((3.95\text{—}7.37)\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$. 该研究还提及紫外光活化过二硫酸盐体系产生 SO $_4^{\cdot-}$ 的过程中, 伴随有 HO 的产生, 因而测得的 $k_{\text{DOM},\text{SO}_4^{\cdot-}}$ ($\sim 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 相比其他研究测得的速率 ($\sim 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 高出 1 个数量级.

1.3 其他自由基

CO $_3^{\cdot-}$ 可在水中通过 HO 或三重态的光敏剂 ($^3\text{Sens}^*$) 氧化碳酸根离子 (CO $_3^{2-}$) / 碳酸氢根离子 (HCO $_3^-$) 产生, 是一种具有较强氧化能力的单电子氧化剂^[6, 32]. 卤素自由基包括 Cl $\cdot$ 、Cl $_2^{\cdot-}$ 、Br $\cdot$ 和 Br $_2^{\cdot-}$ 等, 可通过强氧化剂与水环境中的卤素离子反应产生, 或由游离氯/溴光解产生^[33]. 相较于 HO 和 SO $_4^{\cdot-}$ 来说, CO $_3^{\cdot-}$ 和卤素自由基与 DOM 反应动力学的研究相对较少. Larson 和 Zepp^[34]利用竞争动力学最先测定了 CO $_3^{\cdot-}$ 与 Suwannee 河中疏水性 NOM 的反应速率为 $4.8\times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Canonica 等^[35]借用激光闪光光解仪测定了 CO $_3^{\cdot-}$ 与 Suwannee 河中的富里酸样品的反应速率 $(3.36\times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$. Yan 等^[36]测定了 CO $_3^{\cdot-}$ 与 17 种不同来源和类型的 DOM 的反应速率, 其二级反应速率常数集中在 $(0.18\text{—}2.86)\times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间, 与此前文献中所报道的速率常数 10^6 数量级基本一致. 对于卤素自由基, 一系列研究通过对 Cl $\cdot$ 、Cl $_2^{\cdot-}$ 、Br $\cdot$ 和 Br $_2^{\cdot-}$ 与近 20 种不同的 DOM 反应速率的测定, 总结出 $k_{\text{DOM},\text{Cl}\cdot}$ 在 $10^8\text{—}10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内, 这比 $k_{\text{DOM},\text{Cl}_2^{\cdot-}}$ ($10^6\text{—}10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 高出 2 个数量级, 而 $k_{\text{DOM},\text{Br}\cdot}$ ($\sim 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 比 $k_{\text{DOM},\text{Br}_2^{\cdot-}}$ ($\sim 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 高出 3 个数量级^[37-38].

1.4 不同自由基氧化活性对比

表 1 总结了高级氧化体系中常见自由基与 DOM 的二级反应速率常数. 图 1 横向对比了这些反应速率常数, 得到自由基与 DOM 的反应速率由高到低排序为: $k_{\text{DOM},\text{Cl}\cdot}$ ($10^8\text{—}10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) $>$ $k_{\text{DOM},\text{HO}\cdot} \approx k_{\text{DOM},\text{Br}\cdot}$ ($\sim 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) $>$ $k_{\text{DOM},\text{SO}_4^{\cdot-}}$ ($\sim 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) $>$ $k_{\text{DOM},\text{Cl}_2^{\cdot-}}$ ($10^6\text{—}10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) $>$ $k_{\text{DOM},\text{CO}_3^{\cdot-}} \approx k_{\text{DOM},\text{Br}_2^{\cdot-}}$ ($\sim 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). 通过横向对比发现, HO 和一级卤素自由基 (Cl/Br $\cdot$) 与 DOM 的反应活性较高, 因而其对于目标污染物的降解效能更易受到水体背景成分中 DOM 的影响; 而 SO $_4^{\cdot-}$ 、CO $_3^{\cdot-}$ 和二级卤素自由基 (Cl $_2^{\cdot-}$ /Br $_2^{\cdot-}$) 与 DOM 的反应活性相对较低, 因而这些自由基活性组分在除污染过程中更具选择氧化性.

表 1 常见自由基与 DOM 的二级反应速率常数

Table 1 Second-order reaction rate constants of common free radicals with DOM

自由基种类 Free radical species	DOM样品数量 DOM sample quantity	$k/(\text{L}\cdot\text{mol}_\text{C}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
HO	28 ^[26]	$(1.66\text{—}3.33)\times 10^8$
	17 ^[19]	$(2.6\text{—}8.1)\times 10^8$
	3 ^[20]	$(3.95\text{—}7.37)\times 10^8$
	8 ^[39]	$(2.7\pm 0.1\text{—}12.1\pm 1.7)\times 10^8$
	6 ^[40]	$(1.39\text{—}4.53)\times 10^8$
	4 ^[24]	$(1.42\text{—}6.08)\times 10^8$
	5 ^[27]	$(1.21\text{—}10.36)\times 10^8$
	3 ^[25]	$(1.27\text{—}3.06)\times 10^8$
SO ₄ ^{·-}	19 ^[29]	$(0.64\pm 0.06\text{—}3.68\pm 0.34)\times 10^7$
	4 ^[30]	$(1.84\text{—}4.2)\times 10^7$
	3 ^[20]	$(1.20\text{—}2.90)\times 10^7$
	1 ^[31]	$(24.8\pm 1.2)\times 10^7$
	1 ^[41]	$(8.16\pm 0.36)\times 10^7$
	1 ^[42]	2.35×10^7
CO ₃ ^{·-}	1 ^[34]	4.8×10^5
	1 ^[35]	33.6×10^5
	17 ^[36]	$(1.8\text{—}18.68)\times 10^5$
Cl [·]	19 ^[37]	$(3.71\pm 0.34\text{—}15.17\pm 1.56)\times 10^8$
Cl ₂ ^{·-}	19 ^[37]	$(0.46\pm 0.09\text{—}3.57\pm 0.53)\times 10^7$
Br [·]	18 ^[38]	$(<0.5\text{—}4.0\pm 0.4)\times 10^8$
Br ₂ ^{·-}	20 ^[38]	$(0.9\pm 0.1\text{—}12.4\pm 2.1)\times 10^5$

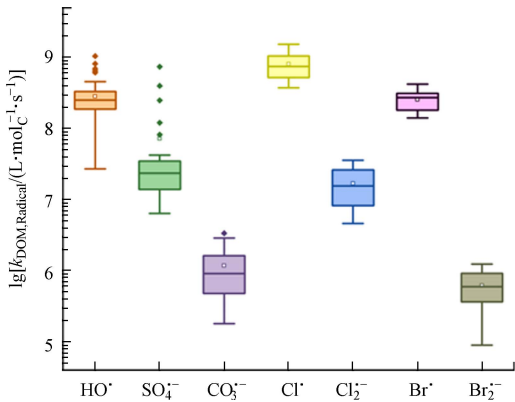


图 1 常见自由基与 DOM 的二级反应速率常数对比^[43]

Fig.1 Comparison of the second-order reaction rate constants of common free radicals with DOM^[43]

2 DOM 物化性质与分子结构的光谱表征方法与特征参数(Spectral characterization methods and characteristic parameters of DOM physicochemical properties and molecular structure)

2.1 紫外-可见吸收光谱法

紫外-可见吸收光谱是由分子中价电子的跃迁所产生的, 具体来说, 分子中价电子经紫外或可见光照射时, 电子从低能级跃迁到高能级的过程中吸收相应波长的光^[44]. 紫外-可见吸收光谱法利用 DOM 不饱和结构的 π - π 共轭双键的吸光特性, 对 DOM 的多项结构特征(芳香性、疏水性、取代程度和分子量等)进行表征, 具有操作简单、样品消耗量小、灵敏度高等特点^[44-46]. 表 2 总结了紫外-可见吸收

光谱法表征 DOM 的常用特征参数.

表 2 紫外-可见吸收光谱法表征 DOM 的常见特征参数

特征参数 Characteristic parameters	计算方法 Calculation method	表征含义 Representational meaning
SUVA ₂₅₄	254 nm处吸光度与DOC的比值	与芳香性呈正比 ^[47-49]
SUVA ₂₈₀	280 nm处吸光度与DOC的比值	与芳香性、腐殖化程度和疏水性相关 ^[50]
SUVA ₃₅₀	350 nm处吸光度与DOC的比值	与芳香性相关 ^[47, 51]
E_2/E_3	254 nm与365 nm处吸光度的比值	与分子量、供电子能力和腐殖化程度相关 ^[29, 36, 52]
E_2/E_4	240 nm与420 nm处吸光度的比值	与芳香性和DOM中CDOM部分占比相关 ^[53]
E_3/E_4	300 nm与400 nm处吸光度的比值	与腐殖化程度相关 ^[54]
E_4/E_6	465 nm与665 nm处吸光度的比值	与苯环C骨架的聚合程度和芳香性呈反比 ^[55-56]
E_{253}/E_{203}	253 nm与203 nm处吸光度的比值	与芳环的取代呈正比, 值越高代表芳环有更多的羧基、酯基、羟基等取代基 ^[57]
$S_{275-295}$	275—295 nm波长内的吸光系数与波长的非线性拟合斜率	与分子量和芳香度呈反比 ^[58]
$S_{350-400}$	350—400 nm波长内的吸光系数与波长的非线性拟合斜率	与分子量和芳香度呈反比 ^[58]
S_R	$S_{275-295}$ 与 $S_{350-400}$ 的比值	与分子量负相关, 与DOM光漂白性、来源相关 ^[58]

2.1.1 特征紫外吸光度: SUVA₂₅₄、SUVA₂₈₀、SUVA₃₅₀

特征紫外吸光度 (specific ultraviolet absorbance, SUVA) 是一个与 DOM 的芳香性以及分子量等有关的光谱指标. 现有研究多关注 DOM 在 254 nm、280 nm 和 350 nm 等波长处的吸光度, 其中应用最为普遍的是 SUVA₂₅₄ 指标. SUVA₂₅₄ 代表 DOM 在 254 nm 处的吸光度与溶解性有机碳含量 (dissolved organic carbon, DOC, mg_C·L⁻¹) 的比值, 与 DOM 芳香性呈正相关关系^[43, 48-49]. 地表水的 SUVA₂₅₄ 值普遍在 1.0—6.0 L·mg_C⁻¹·m⁻¹ 范围内^[47]. 也有研究测得地表水的 SUVA₂₅₄ 值超过 6.0 L·mg_C⁻¹·m⁻¹, 这是因为水体中的铁或其他胶体的存在使得 254 nm 下的吸光度增大^[59-60]. 因此, 在研究过渡金属活化驱动的高级氧化体系 (如芬顿及类芬顿体系) 对 DOM 的转化作用时, 应注意过渡金属活化剂对 SUVA₂₅₄ 指标测定的影响^[61].

SUVA₂₅₄ 特征参数也被应用于研究 DOM 在被高级氧化体系处理前后的芳香性变化. Remucal 等^[18] 在研究 O₃ 和 HO 氧化 DOM 的过程中, 发现 SUVA₂₅₄ 参数随着氧化剂剂量的提升而不断下降, 说明 O₃ 和 HO 对 DOM 的氧化处理降低了 DOM 的芳香性. Zhang 等^[20] 在对比研究 HO 和 SO₄⁻ 与 NOM 的反应时, 监测了反应前后 254 nm 波长处吸光度比值 (即 UV₂₅₄/UV_{254,0}) 的变化, 发现 2 种自由基在 30 min 内均使得 NOM 的 UV₂₅₄/UV_{254,0} 参数逐步下降, 说明 HO[·] 和 SO₄⁻ 的氧化处理均会导致 NOM 芳香性降低. Wang 等^[62] 对比研究了高锰酸钾 (Mn(VII))、高铁酸钾 (Fe(VI)) 和 O₃ 对 EfOM 的氧化作用, 监测到在加入 3 种氧化剂后 EfOM 的 SUVA₂₅₄ 值均有所下降, 即 3 种氧化剂对 EfOM 的芳香结构均有一定的破坏作用. Hou 等^[63] 在研究日光对 DOM 的光分解作用时, 同样监测了 SUVA₂₅₄ 参数的变化, 观测到在光漂白后 DOM 的有色溶解性有机质 (俗称黄质, chromophoric dissolved organic matter, CDOM) 组分的 SUVA₂₅₄ 参数下降了近一半. 因此, 多项研究对 SUVA₂₅₄ 特征参数的表征结果均表明氧化性水处理技术对 DOM 芳香性不饱和结构位点具有较强的反应活性.

SUVA₂₈₀ 通常被认为与 DOM 的腐殖化程度、芳香性以及疏水性有较强相关性^[50]. Chin 等^[64] 建立了 DOM 分子量与 280 nm 处吸光度的定量关系式, 为预估 DOM 分子量大小提供了一个简单便捷的方法. 同样的, SUVA₃₅₀ 与 DOM 的芳香性呈正相关关系^[47]. 此外, Ji 等^[51] 研究认为 350 nm 处吸光度也可用于表征 DOM 中 CDOM 组分的浓度.

2.1.2 特征紫外吸光度比值: E_2/E_3 、 E_2/E_4 、 E_3/E_4 、 E_4/E_6 、 E_{253}/E_{203}

特征参数 E_2/E_3 指 DOM 在 254 nm 和 365 nm 处吸光度的比值. 研究认为随着分子量的增大, DOM 将会在更长的波长处有更高的吸光度, 因而 365 nm 处吸光度与 DOM 分子量呈正相关关系^[58]. 因此, E_2/E_3 比值与 DOM 的分子量大小呈负相关关系. 此外, E_2/E_3 特征参数也被认为与 DOM 的供电子

官能团含量呈负相关关系^[36]。再者, E_2/E_3 还被认为与 DOM 腐殖化程度有关, 当 $E_2/E_3 < 3.5$ 时, DOM 中腐殖酸的含量大于富里酸的含量, 反之, 当 $E_2/E_3 > 3.5$ 时, 则 DOM 中富里酸的含量要大于腐殖酸的含量^[52]。Wang 等^[62]发现 Fe(VI)、Mn(VII) 和 O_3 均使得 EfOM 的 E_2/E_3 特征参数值上升, 认为该结果代表 EfOM 经过氧化处理后的分子量和供电子能力下降, 这主要是因为 3 种氧化剂攻击 DOM 的富电子基团(芳环结构和烯烃结构), 使得 DOM 分子结构不同程度的减小。Yan 等^[36]分析了 CO_3^{2-} 的氧化速率与 DOM 的 E_2/E_3 特征参数的相关关系, 发现氧化速率 $k_{DOM, CO_3^{2-}}$ 与 E_2/E_3 比值呈负相关关系, 说明 CO_3^{2-} 对 DOM 的富电子位点具有更高的氧化活性。

与 E_2/E_3 相比, E_2/E_4 、 E_3/E_4 、 E_4/E_6 和 E_{253}/E_{203} 等吸光度比值特征参数在 DOM 紫外-可见吸收光谱法表征中关注度相对较低。 E_2/E_4 、 E_3/E_4 、 E_4/E_6 分别代表 240 nm 与 420 nm、300 nm 与 400 nm 以及 465 nm 与 665 nm 波长处 DOM 的吸光度的比值。 E_2/E_4 特征参数与 DOM 的芳香性相关度较高, 也可代表 DOM 中 CDOM 组分的占比, 以及 DOM 中具有吸光特性的有色官能团的含量^[53, 65]。 E_3/E_4 特征参数与 DOM 的腐殖化程度呈负相关关系^[54, 65]。 E_4/E_6 特征参数与 DOM 苯环 C 骨架的聚合程度和芳香性有较高的负相关性^[55-56]。 E_{253}/E_{203} 指 253 nm 与 203 nm 波长处 DOM 的吸光度的比值, 研究认为该特征参数与芳香环上的取代基数量呈正比, 即 E_{253}/E_{203} 越高则 DOM 中芳香环结构上的羧基、酯基、羟基等取代基数量越多, 同时取代复杂程度也越高^[66]。

2.1.3 光谱斜率($S_{275-295}$; $S_{350-400}$)和斜率比(S_R : $S_{275-295}/S_{350-400}$)

光谱斜率指一定波长范围内(即 275—295 nm 和 350—400 nm 范围内)的吸光度的非线性拟合斜率, 通常被认为与 DOM 的分子量和芳香性呈负相关关系, 而与 DOM 的质量浓度无关^[47]。光谱斜率 S 由式(2)中的指数方程拟合得到, 式(1)和(2)中, λ 为波长(nm), λ_{ref} 为参考波长, 通常为 355 nm, A_λ 为波长 λ 处的吸光度, L 为光程路径(m), a_λ 和 $a_{\lambda_{ref}}$ 为波长 λ 和 λ_{ref} 处的纳皮尔吸收系数(m^{-1})^[67]。光谱斜率比 S_R 为 DOM 在特定波长范围内的光谱斜率 $S_{275-295}$ 与 $S_{350-400}$ 的比值, 即式(3)^[68]。

$$a_\lambda = 2.303A_\lambda/L \quad (1)$$

$$a_\lambda = a_{\lambda_{ref}} e^{-S(\lambda - \lambda_{ref})} \quad (2)$$

$$S_R = S_{275-295}/S_{350-400} \quad (3)$$

通常光谱斜率 S 和光谱斜率比 S_R 与 E_2/E_3 特征参数具有类似的转化规律。Fu 等^[69]在研究生物炭释放出的溶解性黑碳(dissolved black carbon, DBC)的光化学效应时, 对太阳光下 DBC 的 S_R 特征参数随光照时间的变化进行了测定, 发现在 169 h 的光照时间内, $S_{350-400}$ 波动下降而 $S_{275-295}$ 逐渐上升, 从而使得 S_R 有明显的升高趋势。同时, E_2/E_3 特征参数值也逐渐上升。这些指标的变化共同反映出随着光照时间的增加, DBC 的分子量逐步减小, 芳香性也逐步减弱。在紫外光活化过氧乙酸高级氧化体系中, DOM 的 S_R 和 E_2/E_3 特征参数在氧化处理后均有所上升, 说明 DOM 分子量和供电子能力均下降^[70-71]。

2.2 荧光光谱法

2.2.1 特征荧光光谱表征法

荧光是一种光致发光现象, 物质吸收入射光光子后处于电子激发态, 随后通过辐射跃迁衰变至基态, 并伴随光子发射产生荧光^[72]。由于不同结构分子对入射光光子的选择性吸收, 特定的激发/发射光波长对就具有“指纹”特征, 其位置和荧光强度可以表征 DOM 分子结构特征和特定组分含量^[73]。常用来表征 DOM 荧光特性的特定激发/发射光波长对指标总结于表 3 中, 主要包括: 荧光指数(fluorescence index, FI)、腐殖化指数(humification index, HIX)、自生源指数(biological index, BIX)和新鲜度指数(β : α)等。

FI 特征参数的计算方法为 370 nm 激发波长下 470 nm 和 520 nm 发射波长处的荧光强度之比, 该指数可用于表征 DOM 中陆源和内源组分的占比^[74, 76-77]。天然水体的 FI 指数通常在 1.2—1.8 之间^[47]。当 FI>1.8 时, 表明内源 DOM 为主要组分, 即主要来源于光合作用/异养生物的代谢产物和沉积的内源溶解性有机质; 当 FI<1.2 时, 表明外源 DOM 为主要组分, 即主要来源于植物分解和土壤有机质溶出^[78]。Wan 等^[79]研究发现高锰酸钾预氧化使得水样中 EfOM 和 NOM 的 FI 值降低 3%—27%, 表明氧化后 DOM 中内源组分比例降低。

表 3 荧光光谱法表征 DOM 的常见特征指标

特征指标	计算方法	表征含义
Characteristic indicators	Calculation method	Representational meaning
荧光指数 (FI)	370 nm 激发波长下 470 nm 和 520 nm 发射波长处荧光强度之比	DOM 中外源与内源组分占比 ^[74]
腐殖化指数 (HIX)	254 nm 激发波长下 435—480 nm 发射波长范围内的荧光强度峰值与 300—345 nm 和 435—480 nm 两个发射波长范围内的荧光强度峰值之和的比值	DOM 的腐殖化程度 ^[75]
自生源指数 (BIX)	310 nm 激发波长下 380 nm 与 430 nm 发射波长处的荧光强度之比	DOM 中陆源和内源的占比 ^[75]
新鲜度指数 ($\beta:\alpha$)	310 nm 激发波长下 380 nm 发射波长处的荧光强度与 420—435 nm 发射波长范围内的荧光强度峰值的比值	DOM 中新产生的成分占整体的量 ^[47]

HIX 特征参数的计算方法为 254 nm 激发波长下 435—480 nm 发射波长范围内的荧光强度峰值 ($F_{\max,435-480}$) 与 300—345 nm 和 435—480 nm 两个发射波长范围内的荧光强度峰值之和 ($F_{\max,300-345} + F_{\max,435-480}$) 的比值, 即 $HIX = F_{\max,435-480} / (F_{\max,300-345} + F_{\max,435-480})$ ^[75]. HIX 与 DOM 腐殖化程度、来源、吸附能力和成岩作用等有关^[47]. 当 DOM 的腐殖化程度不断升高时, 其氢碳比也将不断降低, DOM 荧光光谱波峰对应的发射波长将向更大波长方向移动, 因而 HIX 值就越高^[47]. BIX 特征参数与 FI 类似, 可用于表征 DOM 中陆源和内源组分占比, 当 BIX > 1.0 时, 则代表以内源为主, 而当 BIX < 0.6 时, 即是以陆源为主^[80-81]. $\beta:\alpha$ 特征参数计算方式与 BIX 类似(表 3), 可用于表征 DOM 中新生成组分的占比, 即反映 DOM 的新鲜程度^[47, 75]. Milstead 等^[82] 在对 16 种不同湖泊 DOM 的光化学效应的研究中, 发现在光照前后所有 DOM 样品的 BIX 值均降低, 而 HIX 值均升高, 说明光照使得湖泊 DOM 腐殖化程度上升, 内源组分比例下降.

2.2.2 三维荧光光谱-平行因子分析法

三维荧光光谱法是按照激发光波长和发射光波长之间的固定带宽步长在某一波长区间内对含 DOM 水样进行连续扫描, 得到 DOM 的完整荧光谱图信息, 被广泛运用于 DOM 的结构组成与来源分析, 具有信息量丰富、灵敏度高、非破坏性等特点^[83-84]. 研究中常利用平行因子分析法将消除瑞利散射和拉曼散射后的 DOM 三维荧光光谱进行进一步荧光峰分离, DOM 三维荧光谱图主要分为 5 大区域(图 2)^[85]: 区域 I 和区域 II (激发波长 200—250 nm, 发射波长 280—380 nm) 表征类蛋白质组分; 区域 III (激发波长 200—250 nm, 发射波长 380—550 nm) 表征类富里酸组分; 区域 IV (激发波长 250—400 nm, 发射波长 280—380 nm) 表征可溶性微生物代谢产物组分; 区域 V (激发波长 250—400 nm, 发射波长 380—550 nm) 表征类腐殖酸组分^[86-88].

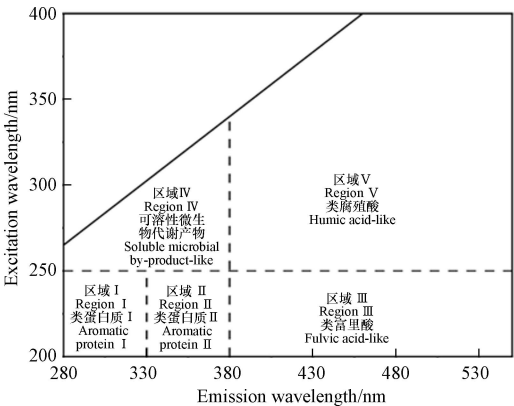


图 2 三维荧光光谱图分区范围

Fig.2 Partition range of the three-dimensional fluorescence spectrum

利用三维荧光光谱-平行因子分析法分析 DOM 样品结构组成可视为一种分离混合物的过程. Zou 等^[24] 利用该方法对北京市高碑店污水厂出水中 EfOM 的构成进行了分析, 发现可溶性微生物产物、腐殖酸和富里酸为其主要组分. Hou 等^[89] 同样利用该方法研究了臭氧/陶瓷膜组合工艺对 EfOM 的转化作用, 发现臭氧工艺对亲水性 EfOM 的去除效率高, 而催化陶瓷膜工艺对疏水性 DOM 组分的去除效果更好, 说明不同污水处理工艺和单元对 DOM 不同组分的氧化作用具有差异性. Zhong 等^[90] 将

三维荧光光谱-平行因子分析法用于研究芬顿高级氧化体系对垃圾渗滤液中 DOM 的转化作用,发现垃圾渗滤液 DOM 的主要组分富里酸和腐殖酸在经过芬顿氧化处理后均显著减少.

3 自由基氧化活性与 DOM 光谱特征参数间的定量构效关系(Quantitative structure–activity relationship between free radical oxidation activity and DOM spectral characteristic parameters)

天然水体和市政污水中 DOM 的来源复杂、分子结构繁多多样,构建自由基与 DOM 的氧化动力学与 DOM 光谱特征参数的 QSAR 模型,将为评估 DOM 基质对自由基氧化效能的影响提供可靠的数学模型并建立统一评价标准.同时, QSAR 模型也有助于揭示自由基与 DOM 的反应位点与反应机制.各类自由基与 DOM 的反应速率与 DOM 特征参数间的 QSAR 模型如表 4 所示.

表 4 各类自由基与 DOM 的反应速率与 DOM 特征参数间的定量构效关系式

序号 Serial number	公式 Formula
4-1 ^[39]	$k_{\text{EfOM,HO}^\cdot}(\times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 1.13 \times \text{SUVA}_{254} + 1.22 \times \text{RC}_{\text{NH}_2} + 2.31 \times \text{FI} - 1.82 \times \text{RC}_{\text{C18}} - 0.0018 \times \text{Mw} + 4.12 \text{ d} - 8.90$
4-2 ^[26]	$\frac{1}{k_{\text{EfOM,HO}^\cdot} \times 10^{-8} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}} = 0.00830 \times \text{COD} + 0.0455 \times \text{RC}_{\text{NH}_2} + 0.208 \times \text{FI} - 0.00289 \times \text{TOC} - 0.196$
4-3 ^[36]	$k_{\text{DOM,CO}_3^{\cdot-}}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = (1738 \pm 1.3) \times 10^{-(0.25 \pm 0.02) \times (\frac{E_2}{E_3})}$
4-4 ^[29]	$k_{\text{DOM,SO}_4^{\cdot-}}(\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 0.39\text{SUVA}_{254} + 0.44 \text{ (} R^2 = 0.78 \text{)}$
4-5 ^[29]	$k_{\text{DOM,SO}_4^{\cdot-}}(\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 9.00\text{TAC} + 0.16 \text{ (} R^2 = 0.78 \text{)}$
4-6 ^[37]	$k_{\text{DOM,Cl}^\cdot}(\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 5.8 + 166.98e^{-0.33\text{Mw}} \text{ (} R^2 = 0.62 \text{)}$
4-7 ^[37]	$k_{\text{DOM,Cl}_2^{\cdot-}}(\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 0.174 + 0.412\text{SUVA}_{254} \text{ (} R^2 = 0.71 \text{)}$
4-8 ^[37]	$k_{\text{DOM,Cl}_2^{\cdot-}}(\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = -0.32 + 6e^{-0.226E_2/E_3} \text{ (} R^2 = 0.63 \text{)}$
4-9 ^[37]	$k_{\text{DOM,Cl}_2^{\cdot-}}(\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 0.435 + 6.154\text{TAC} \text{ (} R^2 = 0.52 \text{)}$
4-10 ^[37]	$k_{\text{DOM,Cl}_2^{\cdot-}}(\times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = -0.079 + 0.001\text{M}_w \text{ (} R^2 = 0.60 \text{)}$
4-11 ^[38]	$k_{\text{DOM,Br}^\cdot}(\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = (0.266 \pm 0.079) \times \text{SUVA}_{254} + (4.447 \pm 1.514) \times \text{TAC} + (0.624 \pm 0.172) \text{ (} R^2 = 0.877 \text{)}$
4-12 ^[38]	$k_{\text{DOM,Br}_2^{\cdot-}}(\times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = (0.899 \pm 0.189) \times \text{SUVA}_{254} + (15.559 \pm 3.704) \times \text{TAC} + (0.324 \pm 0.444) \text{ (} R^2 = 0.931 \text{)}$

注: RC_{NH2}为NH₂保留系数,代表DOM的亲水性/阴离子特性; RC_{C18}为C18保留系数,代表DOM的疏水性; d为分散性.
Note: RC_{NH2} is the NH₂ retention coefficient, which represents the hydrophilicity/anionic properties of DOM; RC_{C18} is the C18 retention coefficient, which represents the hydrophobicity of DOM; d is the dispersion.

Fernando 等^[39]建立了 HO[·]氧化速率与 EfOM 多个光谱特征参数(SUVA₂₅₄ 和 FI)以及分子量(Mw)等指标之间的 QSAR 模型(表 4 的 4-1),用于预估 HO[·]与 EfOM 的二级反应速率常数. Keen 等^[26]也提出了 HO[·]氧化速率与 EfOM 的 FI 特征参数和总有机碳含量(TOC)等指标间的 QSAR 模型(表 4 的 4-2). Yan 等^[36]研究了 CO₃^{·-}氧化速率 $k_{\text{DOM,CO}_3^{\cdot-}}$ 与 DOM 光谱特征参数间的关系,发现 $k_{\text{DOM,CO}_3^{\cdot-}}$ 与 DOM 的 E₂/E₃ 指标存在显著的负相关关系(表 4 的 4-3),表明 CO₃^{·-}更易与 DOM 中的富电子位点进行反应. Lei 等^[29]分析了 SO₄^{·-}氧化活性 $k_{\text{DOM,SO}_4^{\cdot-}}$ 与 DOM 的 SUVA₂₅₄、E₂/E₃ 和 FI 等光谱特征参数以及总酚含量(TAC)等指标间的相关关系,拟合结果显示 $k_{\text{DOM,SO}_4^{\cdot-}}$ 与 SUVA₂₅₄ 和 TAC 参数间的相关性最高(表 4 的 4-4 和 4-5),说明 $k_{\text{DOM,SO}_4^{\cdot-}}$ 与 DOM 芳香性以及富电子基团含量紧密相关.在对 Cl[·]和 DOM 反应动力学进行研究时, Lei 等^[37]发现 $k_{\text{DOM,Cl}^\cdot}$ 与 DOM 的光谱学指标相关性并不高,而与 Mw 相关性较强(表 4 的 4-6),这与 HO[·]和 SO₄^{·-}的性质有较大差异.而对于 Cl₂^{·-}, $k_{\text{DOM,Cl}_2^{\cdot-}}$ 与 DOM 的光谱学指标(SUVA₂₅₄ 和 E₂/E₃)和其他指标(TAC 和 Mw)均有较强的相关性(表 4 的 4-7 至 4-10)等^[37]. Lei 等^[38]同样提出了 Br 和 Br₂^{·-}氧化活性与 DOM 的 SUVA₂₅₄ 特征参数和其他指标(TAC)之间的准确的 QSAR 模型(表 4 的 4-11).

4 结语与展望(Conclusion and prospect)

本文综述了高级氧化体系中的常见自由基与 DOM 的反应动力学,梳理了能够便捷表征 DOM 分

子结构特征的特征光谱参数, 并进一步总结了自由基氧化活性与 DOM 特征光谱参数的定量构效关系模型. 构建精准的定量构效关系, 将为精准评估 DOM 引起的复杂基质效应对自由基氧化效能的影响提供理论依据, 并有助于深入揭示自由基对 DOM 的氧化机制.

针对自由基氧化活性与 DOM 特征光谱参数的定量构效关系模型构建预测精度不高且普适性较低的研究现状, 提出以下建议与展望:

(1) 高级氧化技术在污水处理过程中既可作为预处理单元提高污水可生化性, 也可作为深度处理单元分解难生物降解有机物. 现有研究多局限于探索自由基与市政污水厂二级出水中 EfOM 的反应动力学与反应机制, 应拓展研究自由基与预处理阶段污水中 DOM 的反应机理.

(2) 前期研究针对各类常见自由基与 DOM 之间的反应动力学规律已有较为广泛和深入的探讨, 但对于以中间价态活性金属为代表的非自由基活性中间体(Fe(IV)、Mn(V)和Co(III)等)^[91-93]与 DOM 的动力学研究较为缺乏. 因此, 加强非自由基活性中间体与 DOM 的反应动力学研究, 将有助于进一步揭示高级氧化体系中活性物种与 DOM 的反应机理.

(3) 作为天然水环境中的重要组成部分, DOM 往往会表现出与金属离子、有机污染物等的吸附络合能力, 这些都可能影响特征光谱参数的表征及其反应活性位点. 因而亟需加强复杂水环境条件对模型构建影响的研究, 为评估复杂水体中多源 DOM 引起的强基质效应对高级氧化技术除污染效能的影响奠定理论基础.

参考文献 (References)

- [1] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 310: 41-62.
- [2] 谷得明, 郭昌胜, 冯启言, 等. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术及其在环境治理中的应用[J]. *环境化学*, 2018, 37(11): 2489-2508.
GU D M, GUO C S, FENG Q Y, et al. Sulfate radical-based advanced oxidation processes and its application in environmental remediation[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(11): 2489-2508 (in Chinese).
- [3] 向伟铭, 杨绍贵, 孙敦宇, 等. 高级氧化技术去除水中碘代 X 射线造影剂研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(1): 260-275.
XIANG W M, YANG S G, SUN D Y, et al. Research progress of advanced oxidation technology to remove iodine X-ray contrast media in water[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(1): 260-275 (in Chinese).
- [4] LEE J, von GUNTEN U, KIM J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3064-3081.
- [5] LEE W, LEE Y R, ALLARD S, et al. Mechanistic and kinetic understanding of the UV₂₅₄ photolysis of chlorine and bromine species in water and formation of oxyhalides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(18): 11546-11555.
- [6] ZHOU Y J, CHEN C Y, GUO K H, et al. Kinetics and pathways of the degradation of PPCPs by carbonate radicals in advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116231.
- [7] 李健欣, 汤一桢, 徐立杰, 等. Fe²⁺/S₂O₈²⁻体系对双酚 A 的降解性能及优化[J]. *环境化学*, 2021, 40(11): 3580-3589.
LI J X, TANG Y Z, XU L J, et al. The performance and optimization of Fe²⁺/S₂O₈²⁻ process for bisphenol A degradation[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(11): 3580-3589 (in Chinese).
- [8] AHN Y Y, CHOI J, KIM M, et al. Chloride-mediated enhancement in heat-induced activation of peroxymonosulfate: New reaction pathways for oxidizing radical production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 5382-5392.
- [9] HOU S D, LING L, DIONYSIOU D D, et al. Chlorate formation mechanism in the presence of sulfate radical, chloride, bromide and natural organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(11): 6317-6325.
- [10] WANG A N, HUA Z C, CHEN C Y, et al. Radical chemistry and PPCP degradation in the UV/peroxydisulfate process in the presence of chloride at freshwater levels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131276.
- [11] ZSOLNAY Á. Dissolved organic matter: Artefacts, definitions, and functions[J]. *Geoderma*, 2003, 113(3/4): 187-209.
- [12] KUREK M R, GARCIA-TIGREROS F, NICHOLS N A, et al. High voltage: The molecular properties of redox-active dissolved organic matter in northern high-latitude lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(23): 8617-8627.
- [13] MINOR E C, SWENSON M M, MATTSON B M, et al. Structural characterization of dissolved organic matter: A review of current techniques for isolation and analysis[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16(9): 2064-2079.
- [14] 张紫薇, 周石磊, 张甜娜, 等. 岗南水库沉积物溶解性有机物光谱时空分布特征及环境意义[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(9): 3598-3611.

- ZHANG Z W, ZHOU S L, ZHANG T N, et al. Spatiotemporal evolution and environmental significance of dissolved organic matter (DOM) in sediments of Gangnan Reservoir[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(9): 3598-3611 (in Chinese).
- [15] SCHWARZ H A, DODSON R W. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of hydroxyl(aq)[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(16): 3643-3647.
- [16] LI G, JIANG J C, HE M X, et al. Enhancing ferrate oxidation of micropollutants via inducing Fe(V)/Fe(IV) formation needs caution: Increased conversion of bromide to bromate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(47): 18991-18999.
- [17] 李宁, 乔显亮, 刘远, 等. 羟基自由基对不同来源溶解性有机质 (DOM) 的氧化能力 [J]. *环境化学*, 2015, 34(7): 1246-1251.
LI N, QIAO X L, LIU Y, et al. Oxidation of dissolved organic matters from different sources by hydroxyl radical[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(7): 1246-1251 (in Chinese).
- [18] REMUCAL C K, SALHI E, WALPEN N, et al. Molecular-level transformation of dissolved organic matter during oxidation by ozone and hydroxyl radical[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(16): 10351-10360.
- [19] WESTERHOFF P, AIKEN G, AMY G, et al. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 1999, 33(10): 2265-2276.
- [20] ZHANG S N, HAO Z N, LIU J F, et al. Molecular insights into the reactivity of aquatic natural organic matter towards hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) and sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) radicals using FT-ICR MS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130622.
- [21] HU H Y, DU Y, WU Q Y, et al. Differences in dissolved organic matter between reclaimed water source and drinking water source[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 551: 133-142.
- [22] PHUNGSAI P, KURISU F, KASUGA I, et al. Molecular characterization of low molecular weight dissolved organic matter in water reclamation processes using Orbitrap mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2016, 100: 526-536.
- [23] EOM H, BORGATTI D, PAERL H W, et al. Formation of low-molecular-weight dissolved organic nitrogen in predenitrification biological nutrient removal systems and its impact on eutrophication in coastal waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3776-3783.
- [24] ZOU J R, LIU Y Z, HAN Q, et al. Importance of chain length in propagation reaction on $\cdot\text{OH}$ formation during ozonation of wastewater effluent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(47): 18811-18824.
- [25] ZHANG Y H, WANG Y, LI Y, et al. Reactivity of dissolved effluent organic matter (EfOM) with hydroxyl radical as a function of its isolated fractions during ozonation of municipal secondary effluent[J]. *Water Research*, 2023, 242: 120248.
- [26] KEEN O S, MCKAY G, MEZYK S P, et al. Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 2014, 50: 408-419.
- [27] MCKAY G, KLEINMAN J L, JOHNSTON K M, et al. Kinetics of the reaction between the hydroxyl radical and organic matter standards from the International Humic Substance Society[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(2): 298-304.
- [28] WANG Z, QIU W, PANG S Y, et al. Aqueous iron(IV)-oxo complex: An emerging powerful reactive oxidant formed by iron(II)-based advanced oxidation processes for oxidative water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(3): 1492-1509.
- [29] LEI X, LEI Y, GUAN J M, et al. Kinetics and transformations of diverse dissolved organic matter fractions with sulfate radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4457-4466.
- [30] ZHOU L, SLEIMAN M, FERRONATO C, et al. Reactivity of sulfate radicals with natural organic matters[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2017, 15(4): 733-737.
- [31] GAO L W, MINAKATA D, WEI Z S, et al. Mechanistic study on the role of soluble microbial products in sulfate radical-mediated degradation of pharmaceuticals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 342-353.
- [32] HAO Z Y, MA J Z, MIAO C Y, et al. Carbonate radical oxidation of cylindrospermopsin (cyanotoxin): Kinetic studies and mechanistic consideration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(16): 10118-10127.
- [33] YANG X, ROSARIO-ORTIZ F L, LEI Y, et al. Multiple roles of dissolved organic matter in advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11111-11131.
- [34] LARSON R A, ZEPP R G. Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1988, 7(4): 265-274.
- [35] CANONICA S, KOHN T, MAC M, et al. Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9182-9188.
- [36] YAN S W, LIU Y J, LIAN L S, et al. Photochemical formation of carbonate radical and its reaction with dissolved organic matters[J]. *Water Research*, 2019, 161: 288-296.
- [37] LEI Y, LEI X, WESTERHOFF P, et al. Reactivity of chlorine radicals ($\text{Cl}\cdot$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$) with dissolved organic matter and the formation of chlorinated byproducts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 689-699.
- [38] LEI Y, LEI X, WESTERHOFF P, et al. Bromine radical ($\text{Br}\cdot$ and $\text{Br}_2^{\cdot-}$) reactivity with dissolved organic matter and brominated organic byproduct formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(8): 5189-5199.
- [39] ROSARIO-ORTIZ F L, MEZYK S P, DOUD D F R, et al. Quantitative correlation of absolute hydroxyl radical rate constants with non-

- isolated effluent organic matter bulk properties in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(16): 5924-5930.
- [40] WESTERHOFF P, MEZYK S P, COOPER W J, et al. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4640-4646.
- [41] LUTZE H V, BIRCHER S, RAPP I, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1673-1680.
- [42] XIE P C, MA J, LIU W, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2015, 69: 223-233.
- [43] FENNELL B D, FOWLER D, MEZYK S P, et al. Reactivity of dissolved organic matter with the hydrated electron: Implications for treatment of chemical contaminants in water with advanced reduction processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(19): 7634-7643.
- [44] 周萌, 肖扬, 刘晓冰. 土壤活性有机质组分的光谱分析方法及应用[J]. *土壤*, 2020, 52(6): 1093-1104.
ZHOU M, XIAO Y, LIU X B. Methods and applications of spectral analysis for soil labile organic matter components[J]. *Soils*, 2020, 52(6): 1093-1104 (in Chinese).
- [45] DILLING J, KAISER K. Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry[J]. *Water Research*, 2002, 36(20): 5037-5044.
- [46] FUENTES M, GONZÁLEZ-GAITANO G, GARCÍA-MINA J M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12): 1949-1959.
- [47] HANSEN A M, KRAUS T E C, PELLERIN B A, et al. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation[J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61(3): 1015-1032.
- [48] BUCKLEY S, LERESCHE F, HANSON B, et al. Decoupling optical response and photochemical formation of singlet oxygen in size isolated fractions of ozonated dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(14): 5603-5610.
- [49] ZHOU L, ZHOU Y Q, ZHANG Y L, et al. Hydrological controls on dissolved organic matter composition throughout the aquatic continuum of the watershed of Selin co, the largest lake on the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(11): 4668-4678.
- [50] AL-JUBOORI R A, YUSAF T, PITTAWAY P A. Exploring the correlations between common UV measurements and chemical fractionation for natural waters[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(35): 16324-16335.
- [51] JI X, LIU K, ZHU Q Q, et al. Spatio-temporal variation of dissolved organic matter (DOM) in the Bohai Sea and the Yellow Sea[J]. *Journal of Marine Systems*, 2022, 234: 103777.
- [52] 钱锋, 吴捷婳, 于会彬, 等. 多元数理统计法研究太子河本溪城市段水体 DOM 紫外光谱特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 3806-3812.
QIAN F, WU J Y, YU H B, et al. UV-visible spectra properties of DOM from Taizi River in Benxi city section by multivariable analysis[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10): 3806-3812 (in Chinese).
- [53] MA Y M, LI S Y. Spatial and temporal comparisons of dissolved organic matter in river systems of the Three Gorges Reservoir Region using fluorescence and UV-Visible spectroscopy[J]. *Environmental Research*, 2020, 189: 109925.
- [54] WEI S Y, XU H B, LI G Q, et al. Coagulation and ozonation treatment of biologically treated wastewater from recycled paper pulping industry: Effect on the change of organic compounds[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30(40): 92482-92494.
- [55] ZHANG P, SHAO Y F, XU X J, et al. Phototransformation of biochar-derived dissolved organic matter and the effects on photodegradation of imidacloprid in aqueous solution under ultraviolet light[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 137913.
- [56] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 359-372.
HE W, BAI Z L, LI Y L, et al. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2): 359-372 (in Chinese).
- [57] YUAN D H, GUO X J, XIONG Y, et al. Pollutant-removal performance and variability of DOM quantity and composition with traditional ecological concrete (TEC) and improved multi-aggregate eco-concrete (IMAEC) revetment treatments[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 105: 141-149.
- [58] 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[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(3): 955-969.
- [59] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708.
- [60] HUDSON N, BAKER A, REYNOLDS D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review[J]. *River Research and Applications*, 2007, 23(6): 631-649.
- [61] POULIN B A, RYAN J N, AIKEN G R. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2014, 48(17): 10098-10106.
- [62] WANG D X, HE J H, MA J, et al. Understanding molecular-level reactions between permanganate/ferrate and dissolved effluent organic matter from municipal secondary effluent[J]. *Water Research*, 2023, 247: 120768.
- [63] HOU J Y, ZHANG R C, GE J F, et al. Molecular and optical signatures of photochemical transformation of dissolved organic matter: Nonnegligible role of suspended particulate matter in urban river[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 903: 166842.
- [64] CHIN Y P, AIKEN G, O'LOUGHLIN E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(11): 1853-1858.
- [65] LEE Y K, HONG S, HUR J. A fluorescence indicator for source discrimination between microplastic-derived dissolved organic matter and aquatic natural organic matter[J]. *Water Research*, 2021, 207: 117833.
- [66] SHI J, WANG Z, PENG Y M, et al. Effects of microplastics on soil carbon mineralization: The crucial role of oxygen dynamics and electron transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(36): 13588-13600.
- [67] HONG H S, WU J Y, SHANG S L, et al. Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, South China[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(1/2): 78-89.
- [68] 张怡珏, 庞锐, 任源鑫, 等. 不同来源有色溶解性有机物光化学/微生物降解过程 [J]. *湖泊科学*, 2022, 34(5): 1550-1561.
ZHANG Y X, PANG R, REN Y X, et al. Photochemical and microbial alteration of chromophoric dissolved organic matter(CDOM) in aquatic ecosystems associated with different sources[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2022, 34(5): 1550-1561 (in Chinese).
- [69] FU H Y, LIU H T, MAO J D, et al. Photochemistry of dissolved black carbon released from biochar: Reactive oxygen species generation and phototransformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(3): 1218-1226.
- [70] BULMAN D M, REMUCAL C K. Role of reactive halogen species in disinfection byproduct formation during chlorine photolysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(15): 9629-9639.
- [71] DU P H, LIU W, ZHANG Q, et al. Transformation of dissolved organic matter during UV/peracetic acid treatment[J]. *Water Research*, 2023, 232: 119676.
- [72] 张亚莉, 颜康婷, 王林琳, 等. 基于荧光光谱分析的农药残留检测研究进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(8): 2364-2371.
ZHANG Y L, YAN K T, WANG L L, et al. Research progress of pesticide residue detection based on fluorescence spectrum analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(8): 2364-2371 (in Chinese).
- [73] 刘笑茵, 张运林, 殷燕, 等. 三维荧光光谱及平行因子分析法在 CDOM 研究中的应用 [J]. *海洋湖沼通报*, 2012(3): 133-145.
LIU X H, ZHANG Y L, YIN Y, et al. Application of three-dimensional fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis in CDOM study[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2012(3): 133-145 (in Chinese).
- [74] KIM M S, LIM B R, JEON P, et al. Innovative approach to reveal source contribution of dissolved organic matter in a complex river watershed using end-member mixing analysis based on spectroscopic proxies and multi-isotopes[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119470.
- [75] SHI W X, ZHUANG W E, HUR J, et al. Monitoring dissolved organic matter in wastewater and drinking water treatments using spectroscopic analysis and ultra-high resolution mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116406.
- [76] LIAO Z Y, WANG Y, XIE K T, et al. Photochemistry of dissolved organic matter in water from the Pearl River (China): Seasonal patterns and predictive modelling[J]. *Water Research*, 2022, 208: 117875.
- [77] LIN H, GUO L D. Variations in colloidal DOM composition with molecular weight within individual water samples as characterized by flow field-flow fractionation and EEM-PARAFAC analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1657-1667.
- [78] FELLMAN J B, HOOD E, SPENCER R G M. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6): 2452-2462.
- [79] WAN D, KONG Y Q, WANG X, et al. Effect of permanganate oxidation on the photoreactivity of dissolved organic matter for photodegradation of typical pharmaceuticals[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 813: 152647.
- [80] XU X T, KANG J, SHEN J M, et al. EEM-PARAFAC characterization of dissolved organic matter and its relationship with disinfection by-products formation potential in drinking water sources of northeastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 774: 145297.
- [81] CHEN Y R, LIANG Q H, LIANG W J, et al. Identification of toxicity forcing agents from individual aliphatic and aromatic disinfection byproducts formed in drinking water: Implications and limitations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(3): 1366-1377.
- [82] MILSTEAD R P, HORVATH E R, REMUCAL C K. Dissolved organic matter composition determines its susceptibility to complete and partial photooxidation within lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(32): 11876-11885.
- [83] YANG J, GONG W, SHI S, et al. Estimation of nitrogen content based on fluorescence spectrum and principal component analysis in paddy rice[J]. *Plant, Soil and Environment*, 2016, 62(4): 178-183.
- [84] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review[J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 863-881.
- [85] STEDMON C A, MARKAGER S, BRO R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to

- fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3/4): 239-254.
- [86] PAN Y, LI H, ZHANG X R, et al. Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 12: 23-30.
- [87] 陈继芬, 贺子欣, 党丽慧, 等. 利用光谱分析法表征银川市湿地水体中溶解性有机质的特征 [J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2524-2534.
- CHEN J F, HE Z X, DANG L H, et al. Characterization of dissolved organic matter in the surface water of the Yinchuan Wetlands using spectroscopic analysis[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8): 2524-2534 (in Chinese).
- [88] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [89] HOU C Y, CHEN L, DONG Y W, et al. Unraveling dissolved organic matter in drinking water through integrated ozonation/ceramic membrane and biological activated carbon process using FT-ICR MS[J]. *Water Research*, 2022, 222: 118881.
- [90] ZHONG Q F, ZHANG Z, FU Q L, et al. Molecular level insights into HO $\cdot$ and Cl $_2^{\cdot-}$ -Mediated transformation of dissolved organic matter in landfill leachate concentrates during the Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137062.
- [91] WANG Z, JIANG J, PANG S Y, et al. Is sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron(II) for environmental decontamination?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11276-11284.
- [92] GAO Y, ZHOU Y, PANG S Y, et al. New insights into the combination of permanganate and bisulfite as a novel advanced oxidation process: Importance of high valent manganese-oxo species and sulfate radical[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3689-3696.
- [93] CAO Y L, WANG Z, HE S X, et al. Reinvestigation on high-valent cobalt for the degradation of micropollutants in the Co(II)/peroxymonosulfate system: Roles of Co(III)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(7): 3564-3575.