

腐殖质及其模型化合物的 H₂O₂ 光化学生成研究

李建华¹, 张亚^{2*}, 吴欣安³, 王梦杰³, 施沁人³, 彭建彪⁴, 高士祥³ (1.南京理工大学环境与生物工程学院, 江苏省化工污染控制与资源化重点实验室, 江苏 南京 210094; 2.生态环境部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042; 3.南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023; 4.河南师范大学环境学院, 黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘要: 在模拟太阳光下研究了多种腐殖质及其模型化合物的过氧化氢(H₂O₂)生成动力学,并对其生成机制进行了探讨.结果表明不同来源或不同形式的腐殖质在模拟太阳光照射下均能产生 H₂O₂,不同腐殖质生成 H₂O₂ 速率差异不大,范围为 6.379~15.784nmol/(L·min),腐殖酸生成 H₂O₂ 速率略快于富里酸.对于腐殖质模型化合物,邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、苯醌、邻茴香胺、对茴香胺、水杨酸和 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌等 8 种模型化合物没有产生明显的 H₂O₂,而藜芦醇、对氨基苯甲酸、3,5-二羟基苯甲酸(DHBA)、2,5-二羟基-1,4-苯醌、苯酚、苯甲酸和苯胺等 7 种化合物均可检测到 H₂O₂ 产生.但其产生 H₂O₂ 的速率差异较大,相差 1~2 个数量级,生成 H₂O₂ 速率最快的化合物为 2,5-二羟基-1,4-苯醌和 DHBA,较慢的为苯酚、苯甲酸和对氨基苯甲酸.基于腐殖质生成 H₂O₂ 机制,推测典型模型化合物 DHBA 的 H₂O₂ 生成机制可能为光照条件下该化合物跃迁为单重激发态,该激发态发生分子内电子转移,生成还原性自由基中间体,该中间体和 O₂ 反应,生成了超氧负离子(O₂^{·-}),随后与水中 H⁺ 反应生成了 H₂O₂.

关键词: 过氧化氢; 腐殖质; 腐殖质模型化合物; 光化学生成; 水体

中图分类号: X52,X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)12-5337-06

Hydrogen peroxide photoproduction by humic substances and their model compounds. LI Jian-hua¹, ZHANG Ya^{2*}, WU Xin-an³, WANG Meng-jie³, SHI Qin-ren³, PENG Jian-biao⁴, GAO Shi-xiang³ (1.Jiangsu Key Laboratory of Chemical Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2.Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China, Nanjing 210042, China; 3.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 4. School of Environment, Henan Normal University, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Xinxiang 453007, China). *China Environmental Science*, 2020,40(12): 5337~5342

Abstract: The present study systematically investigated H₂O₂ generation kinetics and potential mechanism from irradiated humic substances (HS) and their model compounds under simulated sunlight. Our results indicated that all the selected HS with different sources or forms can produce H₂O₂ under irradiation, and no significant difference was observed between them, with the generation rate ranging from 6.379 to 15.784nmol/(L·min). The H₂O₂ generation rate from humic acid (HA) was slightly faster than that from fulvic acid (FA). In the case of humus model compounds, 7 compounds including veratryl alcohol, *p*-aminobenzoic acid, 3,5-dihydroxybenzoic acid (DHBA), 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, phenol, benzoic acid and aniline could produce detectable H₂O₂, while other compounds including catechol, resorcinol, hydroquinone, quinone, *o*-anisidine, *p*-anisidine, salicylic acid and 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone can't. Nevertheless, the H₂O₂ generation rate from the model compounds varies from each other, with one or two orders of magnitude. Among them, 2,5-dihydroxyl-1,4-benquinone and DHBA exhibited the highest H₂O₂ yields, while phenol, benzoic and *p*-aminobenzoic acid showed a relative low H₂O₂ generation potential. Based on the generation mechanism of H₂O₂ from HS, a possible H₂O₂ formation mechanism from a typical model compound, i.e. DHBA, was proposed. DHBA was believed to excite to a singlet state, after an intramolecular electron transfer process, giving a reducing intermediate. The intermediate could further react with O₂ to form O₂^{·-} and subsequently generate H₂O₂.

Key words: hydrogen peroxide; humic substances; humus model compounds; photoproduction; water

天然水体中¹O₂、·OH、H₂O₂、O₂^{·-}等活性氧物种(ROS)与天然水中发生的光化学过程、氧化还原过程、生物过程等有密切关系,是影响化学物质在水环境中迁移、转化、归宿及生态效应的重要因素^[1-3].

相较其他 ROS,H₂O₂ 在天然水体中的浓度较高,如淡

收稿日期: 2020-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21577059)

* 责任作者, 助理研究员, zhangya@nies.org

水、河口、海洋等中的 H_2O_2 浓度水平维持在 10^2nM , 典型的浓度范围为 $10\sim 300\text{nM}$ ^[4]. 另外, H_2O_2 是一种较稳定的 ROS, 其存活寿命可以高达 100h ^[5]. 因此, 它的生成、积累、光化学反应以及对水环境的影响更受人们的关注^[6-7].

据报道, 天然表层水体中的 H_2O_2 主要来自于腐殖质的光化学生成^[8], 且腐殖质含量越高, 生成 H_2O_2 的速率和稳定浓度越大^[9]. 腐殖质的结构十分复杂, 且不同来源和产地的腐殖质具有很大的差异^[10]. 那么不同形式或来源的腐殖质在产生 H_2O_2 方面是否有差异值得探究. 通常认为腐殖质是以多元酚和醌为核心的多聚物, 其核心上有羧基、羟基、氨基等活性官能团^[11], 苯酚类、苯胺类、苯醌类、苯甲酸类等基本结构单元均是腐殖质的组成成分. 例如, 来自于木质素分解所产生的天然小分子有机物, 如邻苯二酚、水杨酸等, 均是腐殖质的重要组成部分^[12]. 已有研究发现腐殖质模型化合物在天然水体中普遍存在. 例如, 湖水、地下水、地表水和海水中均有酚类化合物(如苯酚、氯酚、壬基酚和烷基酚等)的检出, 浓度水平为 $\text{ng/L}\sim\mu\text{g/L}$ ^[13-15]. 这些腐殖质模型化合物

是否也是 H_2O_2 的源呢? 通过调研文献发现腐殖质模型化合物苯醌、蒽醌等醌类化合物和对苯二酚能光化学生成 H_2O_2 ^[16]. 除此之外, 国内外相关研究匮乏.

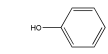
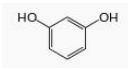
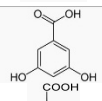
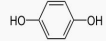
本研究基于腐殖质的可能化学结构及前人文献报道, 选择了多种腐殖质模型化合物(表 1), 考察其在模拟太阳光照射下生成 H_2O_2 情况, 并探讨其可能的生成机制, 以期评估天然水体中的 H_2O_2 生成和参与生命过程能力以及对水生生物的生态风险提供数据支撑.

1 材料与方法

1.1 实验材料

辣根过氧化物酶(HRPEC 1.11.1.7, 52U/mg)、 H_2O_2 (w/w 30%), 2,2'-连氨基-双-(3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS, 纯度 98%), 茈萸亭(纯度 99%)和苯酚(纯度 99%)购自 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO). 15 种腐殖质模型化合物购自 J&K 公司(上海, 中国), 纯度均>98%, 其基本信息见表 1. 6 种不同来源或不同形式的腐殖质购自国际腐殖质协会(IHSS), 其基本信息见表 2.

表 1 腐殖质模型化合物的分子量和结构式
Table 1 The molecular weight and structural formula of selected HS model compounds

苯酚类		苯甲酸类	
苯酚 (MW:94.04)		苯甲酸 (MW:122.12)	
邻苯二酚 (MW:110.11)		水杨酸 (MW:138.12)	
间苯二酚 (MW:110.11)		3,5-二羟基苯甲酸 (MW:154.12)	
对苯二酚 (MW:110.11)		对氨基苯甲酸 (MW:137.14)	
苯胺类		苯醌类	
苯胺 (MW:93.14)		苯醌 (MW:108.02)	
邻甲氧基苯胺 (MW:123.15)		2,5-二羟基-1,4-苯醌 (MW:140.09)	
对甲氧基苯胺 (MW:123.15)		2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 (MW:168.15)	
芳香醇类			
藜芦醇 (MW:168.19)			

腐殖质配制于去离子水中,其浓度(以总有机碳(TOC, mg C/L)计)经 TOC 测定仪测定为 50mg

C/L.腐殖质模型化合物溶于去离子水中配制 1mM 的储备液.20 μ M 的 H₂O₂ 工作液配制方法是稀释一定量的 30% H₂O₂ 储备液到去离子水中,其浓度采用高锰酸钾滴定法进行标定^[17].H₂O₂ 工作液需每天重新配置.

1.2 实验仪器

XPA-VII 光反应器(南京胥江机电厂,中国),CEL-NP 2000 全波段辐射计(北京师范大学光电仪器厂,中国),岛津 5000A 分析仪(Shimadzu,日本),振荡培养箱(江苏太仓华美生化仪器厂,中国),FluoroMax-4 荧光光谱仪(Horiba,法国),高效液相色谱仪 HPLC(Agilent 1200 系列,美国).

1.3 实验方法

腐殖质及其模型化合物的光照实验在配备有低温恒温槽的光反应器中进行,光源为 1000W 氙灯(北京电光源研究所,中国),经滤光片截掉<290nm 波长的紫外光,反应时保持水温(25 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C.在光照过程中,辐射计测得反应管表面的光强,其光强保持在(45.5 $\pm$ 5)mW/cm² 左右.每种腐殖质初始浓度设为

7.2mg C/L,模型化合物初始浓度设为 0.1mmol/L,以碳含量计为 7.2~10.8mg C/L,用 0.01mol/L 磷酸盐缓冲液(PBS, pH = 7.0)补充至 25mL,反应容器为 50mL 带有石英塞的石英管.定时从每个石英管中取出一定量的溶液至 5mL 离心管中,用 PBS 补充至 2mL,随后依次加入 80 μ L 5 $\times$ 10⁻⁶mol/L 茈菒亭溶液及 40 μ L 包括 12.5U/mL HRP 和 1mmol/L 苯酚的工作液,然后室温下放入振荡培养箱中震荡 5min,将该混合液倒入 1cm 比色皿中,用荧光分光光度法测定 H₂O₂ 的表观浓度.重复上述操作,以等量去离子水代替 HRP,作对照组.

3,5-二羟基苯甲酸(DHBA)直接光解产生 ROS 鉴定实验:反应体系包括 0.01mol/L PBS 缓冲液(pH = 7.0)、饱和浓度的 DHBA 和任一种捕获剂,捕获剂分别为 $\cdot$ OH 的捕获剂异丙醇 100mmol/L,¹O₂ 捕获剂呋喃甲醇(FFA)1mmol/L, DHBA 的三重态捕获剂山梨酸 10 μ mol/L 和 O₂⁻的捕获剂硝基蓝四唑(NBT) 0.5mmol/L^[18-20],定时从反应体系中取出 1mL 样品于液相小瓶中用 HPLC 测定 DHBA 浓度.

表 2 腐殖质的性质

Table 2 The properties of selected HS

腐殖质	来源	简称	C	H	O	N	C/O	C/H	C/N	O/H
富里酸 (FA)	Suwannee river II	SRFA	52.34	4.36	42.98	0.67	1.22	12.00	78.12	9.86
	Nordic lake	NLFA	52.31	3.98	45.12	0.68	1.16	13.14	76.93	11.34
	Pony lake	PLFA	52.47	5.39	31.38	6.51	1.67	9.73	8.06	5.82
腐殖酸 (HA)	Suwannee river II	SRHA	52.63	4.28	42.04	1.17	1.25	12.30	44.98	9.82
	Nordic lake	NLHA	53.33	3.97	43.09	1.16	1.24	13.43	45.97	10.85
天然有机质 (NOM)	Suwannee river	SRNOM	50.70	3.97	41.48	1.27	1.22	12.77	39.92	10.45

1.4 分析方法

H₂O₂ 浓度测定采用过氧化物酶-茈菒亭荧光衰减法^[5].设置荧光光谱仪激发波长 354nm,发射波长 496nm.激发和发射波长狭长均设为 1nm.荧光光谱仪定期用 100nmol/L 硫酸奎宁进行校正.在测定前,用去离子水归零.使用标准曲线把荧光信号的衰减转化为反应的 H₂O₂ 浓度.H₂O₂ 的定量检出限为 5nmol/L,线性范围为 10~200nmol/L,超过线性范围需稀释.

用 HPLC 测定 DHBA 的浓度.检测器为紫外检测器,检测波长为 254nm.分离柱为 Thermo BDS HYPERSIL C₁₈ 柱(150mm $\times$ 4.6mm,5 μ m).流动相为

80%水相(含 1%乙酸):20%甲醇,流速为 0.3mL/min,进样 20 μ L.

1.5 数据分析

H₂O₂ 生成浓度随光照时间的变化采用零级动力学模型拟合.

$$C_t = C_0 - k_t t \quad (1)$$

式中: C₀ 是指 t=0(min)时 H₂O₂ 浓度,nmol/L; C_t 指 t 时刻 H₂O₂ 浓度,nmol/L.

ROS 验证实验采用一级动力学模型拟合.

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (2)$$

式中: C₀ 指 t = 0 时 DHBA 浓度, μ mol/L; C 指 t 时刻 DHBA 浓度, μ mol/L; k₁ 是一级速率常数,min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 腐殖质的 H₂O₂ 光化学生成

如图 1 所示,随着光照时间的增加,腐殖质 H₂O₂ 的生成量也随之增加.光照时间达 300min 时,NLHA 与 SRFA 生成的 H₂O₂ 含量相对较多,约为 5000nmol/L,而 NLFA 生成的 H₂O₂ 量最少,为 1700nmol/L.不同的腐殖质生成 H₂O₂ 的快慢不同,可以通过生成速率(k)来表示.从图 1 可以看出 H₂O₂ 生成量随时间变化很好的符合准零级动力学,由此得到的 k 值列于表 3.可以看出,不同来源或形式的腐殖质生成 H₂O₂ 的速率范围为 6.379(NLFA)~15.784nmol/(L·min) (NLHA).该速率低于 Zhang 等^[21]所报道的 10mg/L 腐殖质经 302nm 的紫外光照射生成 H₂O₂ 的速率 9nmol/(L·s)(即 540nmol/(L·min)),而高于美国加州南部天然浴场海水中测得的 H₂O₂ 生成速率 44nmol/(L·h)(即 0.73nmol/(L·min))^[22],这可能与腐殖质浓度、光照波长和强度有关.从形式来看,HA 生成 H₂O₂ 的速率快于 FA,这和以前的报道相一致^[16].

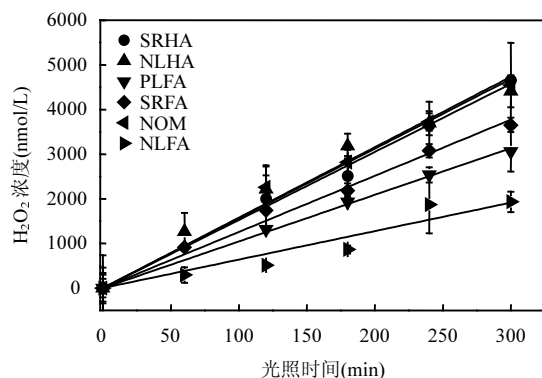
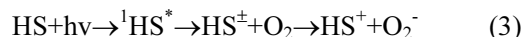


图 1 模拟太阳光照射下 6 种腐殖质的 H₂O₂ 生成动力学
Fig.1 Generation kinetics of H₂O₂ produced by six HS under simulated sunlight irradiation

表 3 模拟太阳光下 6 种腐殖质生成 H₂O₂ 的速率
Table 3 The generated rates of H₂O₂ from six HS under simulated sunlight

腐殖质	k [nmol/(L·min)]	拟合方程	R^2
SRHA	15.251	$y = 15.251x$	0.9975
NLHA	15.784	$y = 15.784x$	0.9895
SRNOM	15.616	$y = 15.616x$	0.996
SRFA	12.575	$y = 12.575x$	0.9960
PLFA	10.445	$y = 10.445x$	0.9992
NLFA	6.379	$y = 6.379x$	0.9614

腐殖质的 H₂O₂ 生成机制在过去 30a 得到了广泛研究,普遍认为腐殖质在光照条件下可能通过光致中间产物把电子转移给 O₂,形成了超氧负离子(O₂⁻),随后和水中 H⁺反应生成了 H₂O₂^[23-27].但关于 O₂ 如何被还原为 O₂⁻的相关机制说法不一^[21].目前最可能的机制是腐殖质光照条件下跃迁为单重激发态,该激发态作为电子受体或供体,发生分子内电子转移形成还原性自由基中间体^[21][式(3)].具体来说,该研究通过考察 O₂ 浓度和硼氢化钠(NaBH₄)还原作用对 SRHA 及 SRFA 在可见光及近紫外光照射下生成 H₂O₂ 速率及量子产率影响,探究了腐殖质和有色可溶性有机质光化学生成 H₂O₂ 的机制.结果表明虽然硼氢化还原反应大大减少了光吸收,但是 H₂O₂ 量子产率基本上未受影响;表观单色和多色量子产率先增加后减少,这表明了通过电荷转移或芳香酮/醛的光吸收不能导致明显 H₂O₂ 光化学生成.相对于 O₂,高浓度三重态捕获剂只能造成 H₂O₂ 量子产率少量减少(山梨酸)或少量增加(Cl⁻和 Br⁻),这暗示了 ¹O₂ 和激发的醌类三重态均不能明显地贡献于 H₂O₂ 光化学生成.H₂O₂ 量子产率和 O₂ 浓度的依存关系证明了与氧气反应生成超氧化物的中间体寿命相对较长,此中间产物也存在于厌氧环境中,且相对稳定.



2.2 腐殖质模型化合物的 H₂O₂ 光化学生成

如图 2 所示,15 种腐殖质模型化合物中有邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、苯醌、邻茴香胺、对茴香胺、水杨酸、2,6-二甲氧基-1,4 对苯醌共 8 种化合物未检测到生成的 H₂O₂,可能原因是这些化合物没有生成 H₂O₂ 或者生成的 H₂O₂ 量低于检出限.藜芦醇、对氨基苯甲酸、DHBA、2,5-二羟基-1,4-对苯醌、苯酚、苯甲酸和苯胺共 7 种化合物在光照条件下生成了可检测到的 H₂O₂,同腐殖质的 H₂O₂ 生成趋势相似,这 7 种化合物的 H₂O₂ 生成浓度随光照时间变化曲线也均符合准零级动力学,由此得到的 k 值如表 4 所示.同一浓度下,7 种化合物生成 H₂O₂ 的速率相差较大,其中 2,5-二羟基-1,4-对苯醌和 DHBA 生成 H₂O₂ 的速率最快, k 值分别高达 74 和 57nmol/(L·min),远远高于其他化合物的 H₂O₂ 生成速率,可能原因是苯环上的两个羟基在光化学反应生成 H₂O₂ 的过程中起了很大的作用^[16].其次为苯胺和藜芦醇,其生成速率约为 1~3nmol/(L·min);最后为

苯酚、苯甲酸和对氨基苯甲酸,其生成 H₂O₂ 的速率均<1nmol/(L·min).

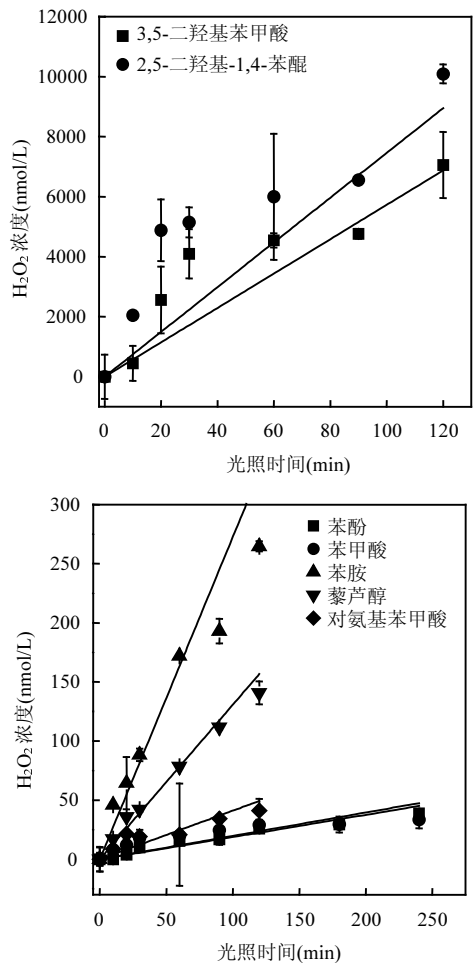


图2 模拟太阳光照射下 7 种腐殖质模型化合物的 H₂O₂ 生成动力学

Fig.2 Generation kinetics of H₂O₂ produced by seven HS model compounds under simulated sunlight irradiation

表 4 模拟太阳光照射下 7 种腐殖质模型化合物生成 H₂O₂ 速率

Table 4 The generating rates of H₂O₂ from seven HS model compounds under simulated sunlight irradiation

腐殖质模型化合物	<i>k</i> (nmol/L/min)	拟合方程	<i>R</i> ²
2,5-二羟基-1,4-苯醌	74.575	<i>y</i> = 74.575 <i>x</i>	0.9766
3,5-二羟基苯甲酸	57.271	<i>y</i> = 57.271 <i>x</i>	0.9657
苯胺	2.709	<i>y</i> = 2.709 <i>x</i>	0.9815
藜芦醇	1.307	<i>y</i> = 1.307 <i>x</i>	0.9910
对氨基苯甲酸	0.411	<i>y</i> = 0.411 <i>x</i>	0.8708
苯酚	0.188	<i>y</i> = 0.188 <i>x</i>	0.9521
苯甲酸	0.198	<i>y</i> = 0.198 <i>x</i>	0.8272

DHBA 是土壤腐殖层中含量最丰富的酚酸类化合物之一^[28].水体中的 DHBA 主要来源于陆地,常

被作为土壤有机质的示踪物.Sierra 等^[29]曾使用 DHBA、2,4-二羟基苯甲酸和邻苯二甲酸等化合物来模拟水环境中腐殖质的主要官能团.本研究结果也表明 3,5-二羟基是水体中 H₂O₂ 重要的潜在源(图 2 和表 4).因此,本文以 DHBA 为模型化合物代表,探讨了其生成 H₂O₂ 机制.

用分子探针手段考察了 DHBA 直接光解过程中是否产生了 ROS,结果见图 3.在分别加入异丙醇、FFA 和山梨酸之后,与对照组单独 DHBA 体系相比,DHBA 的光解速率常数并未发生明显变化,由此可以推断·OH、¹O₂ 和 ³DHBA* 在 DHBA 直接光解过程中所起的作用微乎其微,但当加入 NBT 后,DHBA 的光解速率常数相比对照有了明显的减小,这说明 O₂^{·-} 对 DHBA 的光解起到了重要的推动作用.基于已报道的腐殖质光化学生成 H₂O₂ 的可能机制^[21],推测 DHBA 在光照下生成了单重态 DHBA(¹DHBA*),然后 ¹DHBA* 发生分子内电子转移,生成了还原性的自由基,然后该类自由基和 O₂ 反应生成 O₂^{·-},随后和 H⁺ 反应生成 H₂O₂(公式 4-5).

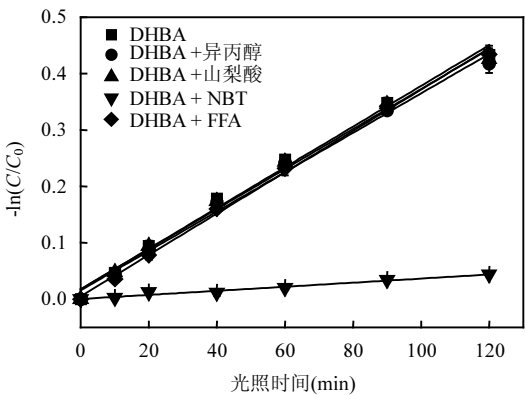
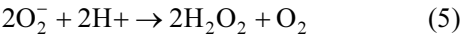
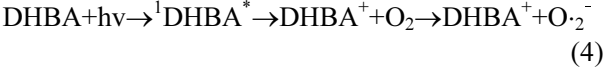


图3 DHBA 生成的 ROS 验证实验
Fig.3 ROS generation from DHBA photolysis

3 结论

3.1 考察的 6 种腐殖质和部分腐殖质模型化合物在模拟太阳光照射下能产生 H₂O₂.各腐殖质之间生成 H₂O₂ 的速率差异不大,浓度范围为 6.379~15.784nmol/(L·min),而各腐殖质模型化合物产生 H₂O₂ 的速率相差 1~2 个数量级.

3.2 通过分析 DHBA 光解生成 ROS 的种类得出 $O_2^{\cdot-}$ 对 DHBA 的光解起重要的促进作用. 基于腐殖质生成 H_2O_2 机制, 推测模型化合物 DHBA 生成 H_2O_2 机制可能为: 在光照条件下 DHBA 转化为单重态, 经分子内电子转移生成了还原性自由基中间体, 再与 O_2 反应生成 $O_2^{\cdot-}$, 随后和 H^+ 反应生成 H_2O_2 .

参考文献:

- [1] Garg S, Rose A L, Waite T D. Production of reactive oxygen species on photolysis of dilute aqueous quinone solutions [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2007,83:904–913.
- [2] Moffett J W, Zika R G. Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987,21:804–810.
- [3] Rose A L, Waite T D. Role of superoxide in the photochemical reduction of iron in seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006,70:3869–3882.
- [4] Clark C D, de Bruyn W J, Jakubowski S D, et al. Hydrogen peroxide production in marine bathing waters: implications for fecal indicator bacteria mortality [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008,56:397–401.
- [5] Clark C D, De Bruyn W J, Jones J G. Photochemical production of hydrogen peroxide in size-fractionated southern California coastal waters [J]. *Chemosphere*, 2009,76:141–146.
- [6] Scully N M, Lean D, McQueen D, et al. Photochemical formation of hydrogen peroxide in lakes: effects of dissolved organic carbon and ultraviolet radiation [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1995,52:2675–2681.
- [7] Helz G R, Zepp R G, Crosby D G. *Aquatic and surface photochemistry* [M]. Lewis Publishers, 1994:111–127.
- [8] Cooper W, Zika R, Pestasne R, et al. Photochemical formation of H_2O_2 in natural waters exposed to sunlight [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988,22:1156–1160.
- [9] Garg S, Rose A, Waite T. Photochemical production of superoxide and hydrogen peroxide from natural organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011,75:4310–4320.
- [10] Kavins M, Purmalis O. Humic substances as surfactants [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2010,8:349–354.
- [11] Rehm H J, Reed G. "Humification" Process or Formation of Refractory Soil Organic Matter [J]. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000:90–125.
- [12] Park J, Dec J, Kim J, et al. Effect of humic constituents on the transformation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes of birnessite [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999,33:2028–2034.
- [13] Montero L, Conradi S, Weiss H, et al. Determination of phenols in lake and ground water samples by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005,1071:163–169.
- [14] Davi M, Gnudi F. Phenolic compounds in surface water [J]. *Water Research*, 1999,33:3213–3219.
- [15] Rosarioortiz F L, Canonica S. Probe compounds to assess the photochemical activity of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50:12532–12547.
- [16] Clark C, De Bruyn W, Jones J. Photoproduction of hydrogen peroxide in aqueous solution from model compounds for chromophoric dissolved organic matter (CDOM) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014,79:54–60.
- [17] Klassen N, Marchington D, McGowan H. H_2O_2 Determination by the I_3^- method and by $KMnO_4$ titration [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66:2921–5.
- [18] Wang M J, Li J H, Shi H H, et al. Photolysis of atorvastatin in aquatic environment: Influencing factors, products, and pathways [J]. *Chemosphere*, 2018,212:467–475.
- [19] Zhou L, Zhang Y, Wang Q, et al. Photochemical behavior of carbon nanotubes in natural waters: reactive oxygen species production and effects on $\cdot OH$ generation by Suwannee river fulvic acid, nitrate, and Fe (III) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016,23: 19520–19528.
- [20] Nosaka Y, Nosaka A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis [J]. *Chemical Review*, 2017,117:11302–11336.
- [21] Zhang Y, Vecchio R, Blough N. Investigating the mechanism of hydrogen peroxide photoproduction by humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46:11836–11843.
- [22] Clark C, Bruyn W, Hirsch D, et al. Hydrogen peroxide measurements in recreational marine bathing waters in Southern California, USA [J]. *Water Research*, 2010,44:2203–2210.
- [23] Plane J M C, Blough N V, Ehrhardt M G, et al. Photochemistry in the sea-surface microlayer [M]. 1997:383–424.
- [24] Valentine J. *Active oxygen in chemistry* [M]. Springer Netherlands, 2013:280–333.
- [25] Petasne R, Zika R. Fate of superoxide in coastal sea water [J]. *Nature*. 1987,325(6104):516–518.
- [26] Ren D, Wang T, Chen F, et al. Effect of sodium hypochlorite on the structural and optical characteristics of humic acid in waters [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(6):2264–2272.
- [27] Ren D, Yang X X, Ma X D, et al. Structural characteristics of DOM and its effects on the photodegradation of 17 β -estradiol. *China Environmental Science*, 2015,35(5):1375–1383.
- [28] Suominen K, Kitunen V, Smolander A. Characteristics of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest soils under silver birch (*Betula pendula*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) [J]. *European Journal of Soil Science*, 2003,54 (2):287–293.
- [29] Sierra M, Fernandes A N, Szpoganicz B. Influence of amide linkages on acidity determinations of humic substances: Testing with model-mixtures [J]. *Talanta*, 2004,62(4):687–693.

作者简介: 李建华(1986-),女,河南许昌人,讲师,博士,主要从事环境化学研究.发表论文 10 余篇.