

两种表面活性剂在海水中的光化学降解研究

摘 要

海洋有机光化学是海洋化学的重要分支，并与海洋生物、海洋环境等学科密切相关。对海洋有机光化学进行系统深入的研究对进一步了解海洋中有机污染物的迁移变化规律具有重要的理论意义和实际意义。

表面活性剂的光化学降解是表面活性剂在环境中分解、转化的重要途径之一。表面活性剂分子吸收光能，导致分子键断裂，发生直接或间接光解。因此，研究表面活性剂在海水中的光化学降解具有非常重要的意义，通过对表面活性剂的降解研究，推测其在环境中的降解途径，了解表面活性剂使用的安全性，并指导表面活性剂的使用和合成。

本论文在已有科学研究的基础上，采用实验室模拟的方法，以两种有代表性的表面活性剂为研究对象，探讨了其在水环境中的光化学降解行为。通过仪器检测和实验分析，系统地研究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和吐温 80 的光降解反应。具体结果如下：

1. SDBS 的光降解情况：

(1) 300 W 高压汞灯照射下，在所选取的实验条件下，SDBS 发生了光降解反应，且符合一级反应动力学行为。各种实验条件下反应速率常数 (k) 的变化范围为 $0.0169\sim 0.0289\text{min}^{-1}$ 。

(2) 反应影响因素：

a.光源：SDBS 在高压汞灯下能够发生明显地降解而在天然日光下降解较慢，SDBS 在 500 W 高压汞灯照射条件下比 300 W 高压汞灯照射条件下降解速率明显要快，这是由于 SDBS 的光解受光强的影响较大。

b.溶液介质：SDBS 在去离子水中光反应最快，人工海水与天然海水相比，在人工海水中反应速率稍快。

c.重金属离子：不同的重金属离子对不同的物质表现出不同的作用，本论文验证了四种重金属离子的存在影响了 SDBS 的光降解反应。通过改变金属离子的浓度

观察其对光反应的影响,证明了不同浓度的重金属离子对 SDBS 光降解反应的作用有所不同。此外,实验还证明了重金属离子对 SDBS 光降解反应的影响是与溶液介质相互作用的结果。

d.光敏剂:本实验选用丙酮和腐植酸作为光敏剂讨论对 SDBS 光反应的影响,结果发现,在不同介质中光敏剂对 SDBS 的光降解都表现出促进作用,促进作用大小依反应物及反应溶液介质而定。

(3) pH 测定:对 SDBS 光降解过程中反应液进行 pH 检测,发现在蒸馏水介质中 pH 表现为降低趋势,但是在人工海水介质和天然海水介质中变化不明显。

2. 吐温 80 的光降解情况:

(1)在 2h 内,500 W 高压汞灯照射下吐温 80 发生降解。在所选取的实验条件下,吐温 80 的降解符合一级反应动力学行为。各种实验条件下降解速率常数(k)的变化范围为 $0.0046\sim 0.0183\text{min}^{-1}$ 。

(2)反应影响因素:

a.溶液介质:吐温 80 在人工海水中降解最慢,天然海水与去离子水比较,在去离子水中略快。

b.在三种不同的溶液介质中,四种重金属离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 对吐温 80 光降解反应的作用有所不同。

c.光敏剂:在不同介质中光敏剂对吐温 80 的光降解都表现出促进作用,促进作用大小依反应物及反应溶液介质而定。

综上所述,本论文针对海水中两种有毒污染物,对其光降解的反应情况、动力学及影响因素等方面进行研究,取得出了一系列研究结果。根据实验模拟结果,我们可以更好地了解天然海洋环境中此类表面活性剂的降解情况,为海洋环境中表面活性剂污染的治理提供重要的理论依据。

关键词:十二烷基苯磺酸钠;吐温 80;光化学降解;动力学;海水

Study on Photochemical Degradation of Two Kinds Surfactants of in Seawater

Abstract

Marine organic photochemistry (MOP), as one of the important branches of marine chemistry, has a close relationship with many marine subjects such as marine biology and marine environmental science. The comprehensive study on MOP is of realistic significance for further understanding the removal patterns of organic pollutants in ocean.

The photodegradation of surfactants is an important pathway for their decomposition and transformation in natural environment. Surfactants molecules can absorb the light energy and be photodegraded themselves (direct degradation). The degradation may also be sensitized by another compound (or other compound), which is referred to as indirect degradation. It is of great significance to study the photodegradation of surfactants in seawater, because through the study, we can get the products and pathway for their photodegradation in natural environment and realize the safety of surfactants in order to instruct the use of surfactants and synthesize of new products.

Based on the research work, the thesis focused on the photochemical degradation reaction of two representative surfactants in seawater by the simulated method in laboratory. Upon the instrument determination and analysis, we systematically studied the photochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS) and Tween80 and obtained the following results:

1. Photochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS)

(1) SDBS could be degraded remarkably under the irradiation of 300 W high pressure mercury lamp and showed the first-order reaction kinetic behavior. Under the different experimental conditions, the rate constants (k) of SDBS varied from 0.0169 to 0.0289 min^{-1} .

(2) Many factors in the experiments would influence the photodegradation:

a. Light source: SDBS was photodegraded a little under the irradiation of sunlight while it could be significantly degraded under the irradiation of high pressure mercury lamp. The photolysis rate of SDBS was faster under 500W high pressure mercury lamp than under 300W high pressure mercury lamp because the photodegradation of the SDBS was greatly influenced by light intensity.

b. Aquatic media: The photodegradation of SDBS in deionized water was fastest. Compared with seawater, synthetic seawater exhibited somewhat faster photo-reaction rate for SDBS.

c. Heavy metal ions: In all the reactions, different ions in different reaction systems displayed different roles. The results were obtained by changing the concentration of five heavy metal ions in SDBS solution. The effects of heavy metal ions were resulted mainly from the interaction between ions and aquatic media.

d. Photosensitizer: The selected photosensitizer acetone and humic acids could accelerate the reactions of SDBS and the degree of effect was determined by reactant and aquatic media.

(3) pH: The pH of solutions reduced in deionized water when pH was measured in the process of photodegradation of SDBS, but it tended to unchanged in natural seawater and synthetic seawater.

2. Photochemical degradation of Tween80

(1) Tween80 was degraded under the irradiation of 500 W high pressure mercury lamp within two hours. Under the different experimental conditions, the photolysis of Tween80 showed the first-order reaction kinetic behavior and the rate constants (k) of Tween80 varied from 0.0046 to 0.0183 min^{-1} .

(2) Many factors in the experiments would influence the photodegradation:

a. Aquatic media: The reaction in seawater was slowest while it seemed a bit faster in synthetic seawater than that in deionized water.

b. Heavy metal ions: In three different aquatic medias, four metal ions such as Cu^{2+} ,

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} displayed different roles.

c. Photosensitizer: The selected photosensitizer acetone could accelerate the reactions of Tween80 and the degree of effect was determined by reactant and aquatic media.

In brief, for the two toxic pollutants in seawater, a series of results have been obtained in the respects of photochemical degradation, photocatalytic degradation, kinetic behavior and the factors influencing them. Based on the experimental results in this thesis, we can have a further understanding of the photodegradation situations of these two kinds of surfactants in the marine environment.

Keywords: Sodium dodecylbenzene sulfonate; Tween80; Photochemical degradation; Kinetics; Seawater

独 创 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含未获得（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：单伟兴 签字日期：2009年6月12日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）。

学位论文作者签名：单伟兴

导师签字：马长明

签字日期：2009年6月12日

签字日期： 年 月 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编

0 前 言

海洋有机光化学是一门新兴的海洋学科,已受到海洋科学工作者的广泛关注。海水中的许多物质在海洋表面都能够吸收阳光的辐射,发生各种物理和化学变化,从而改变它们原有的结构、组成、含量、分布及相互作用等,并在海洋中元素的循环、物质的迁移变化和海洋生物的活动等方面产生重要影响。作为海洋化学的一个重要研究分支,海洋有机光化学与其他海洋学科,如海洋环境、海洋地球化学、海洋生物等密切相关,在整个海洋学研究领域内具有重要的地位。

海洋有机光化学的国内外研究进展及现状

海洋光化学是大约从20世纪60年代开始逐渐发展起来的一门新兴的海洋学科,是海洋化学的重要研究分支。在发展初期,其研究内容仅限于对光化学的初步认识,研究者们大多是对光化学反应^[1]、日光的照射作用^[2]、海水的紫外吸收^[3]等作以概括性的分析,有关文献只有一些关于海水和淡水环境中的零星和孤立的报告。

在20世纪70年代,海洋光化学的研究领域已大大地扩展。1977年Zafiriou^[4]对这一时期的有关研究作了综合性评述。此阶段光化学的研究实验通常是在实验室中模拟进行的,通过模拟实验,研究者们得出一些关于光反应过程和机理的规律性结论,如估算降解速率、确定光反应的三个步骤等。同时,有人已经对一些物质的光反应进行了个别分析,如苯并芘^[5]、氨^[6]等。

从80年代开始,海洋光化学受到越来越多的关注。对于反应过程和反应机理的描述以及大量对光过程的估测都比过去详细得多。通过对大量研究结果的综合,研究者们已经认识到光化学对影响元素的存在形式、元素的迁移和循环、物质的化学降解及生物群落的活动等方面均具有重要的作用。实验方法较前期有了很大发展,已发展到在海上进行现场调查,使研究结果更加可靠,并提供了某些具体的关于物质及其反应速率、降解产物以及与之相关的影响环境的证据。另外,人们已经认识到光氧化是原油及精炼石油产品风化的重要过程之一^[7,8]。Payne和Phillips^[9]比较详细地总结过这方面的内容,而其它对石油的专门研究也有很多^[10-12]。

上个世纪九十年代以来,海洋光化学成为一个热门的研究方向,其研究对象涉

及的范围很广,不仅包括天然海洋环境中存在的烷烃^[13]、稠环芳烃^[14,15]、腐殖质^[16,17]、叶绿素^[18]等,还有一些石油^[19-21]、聚合物^[22]、表面活性剂^[23,24]、农药^[25]、药物^[26]等陆源输入的物质,这些物质以各种途径进入海洋,它们的作用、变化与生物、环境、气候等方面密切相关,使研究具有了相当广泛的实际意义。很多研究者们对这些物质在海洋中的分布、降解速率、半寿期、生成产物以及降解机理等都进行了深入调查,并在如何减少其污染程度、保护生态环境等实际应用方面展开了进一步的探索。

表面活性剂的光化学研究

表面活性剂可分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性型四类。其中阴离子型直链烷基苯磺酸盐(简称LAS)和聚氧乙烯类非离子型(简称NIS)表面活性剂的应用非常广泛,几乎渗透到了所有的生产生活领域。阴离子表面活性剂(以直链烷基苯磺酸钠LAS为主)占总量的70%,非离子表面活性剂占总量的20%,其他占10%。随着世界经济的发展以及科学技术领域的开拓,其发展和应用十分迅猛。1995年的产量已达900万t,品种1万种以上,市场营销额100亿美元以上。随着环保意识的加强,人们对表面活性剂使用的安全性越来越重视,业内人士分析,环保和安全将成为未来表面活性剂工业发展的主要推动力。因此对表面活性剂污染可能产生的危害、降解性能和在环境中的累积性能等进行环境安全性评价具有十分重要的意义。

表面活性剂是国家严格控制排放的有毒物质,我国环境标准中把它列为第二类污染物质。它们或残留于土壤中,或通过陆地径流进入海域,然后经过雨水冲刷、河流及大气搬运而进入海洋^[27]。如在2003年5月胶州湾全湾表层海水中阴离子表面活性剂平均浓度为12.6 $\mu\text{g/L}$ ^[31]。它虽可生物降解,但却具有很强的生物毒性,表面活性剂还会在水面形成泡沫阻碍氧气向水中的扩散,导致水体的厌氧,使水质变坏,影响水生生物的生存,使水体自净受阻。能乳化水体中其他的污染物质,增大污染物的浓度,造成间接污染^[28]。因此研究其在水体中的光降解十分重要,对于保护资源,保持生态平衡促进经济发展都具有重要意义。文献中关于有机污染物的光化学研究大多侧重于废水处理,且降解方法多采用 TiO_2 催化降解^[29-30]。对于表面活性剂在天然水体中的光化学氧化则知之甚少。

在海洋表面活性剂污染的众多分解、去除途径中,光化学降解被普遍认为是一

种有效的方法。表面活性剂的光化学降解始于 20 世纪 60 年代初, 目前, 人们对光化学降解尚不如对微生物降解认识深刻, 但由于光能比生物代谢为表面活性剂降解提供的能量大, 在生物降解过程中几天甚至几周才能完成的周期, 在光解过程中几小时或几分钟即可实现^[32]。因此, 表面活性剂的光化学降解与转化研究虽然只有短短几十年的历史, 但随着表面活性剂环境化学的深入研究, 表面活性剂的光化学研究已成为十分活跃的研究领域, 表面活性剂的光化学降解已成为表面活性剂环境安全性评价中的重要内容之一。

海洋有机光化学的研究价值及意义

经过近几十年的发展, 海洋光化学已经逐步建立起了一些研究体系, 大量实验室模拟与现场调查工作的结果丰富了我们对于海洋有机化学的认识, 同时它们还证明, 对于海洋中制约物质循环、变化的一些有机难溶组分和由各种渠道进入海洋的污染物的去除和分解, 都可以通过光化学降解反应来完成, 甚至有人已将其归结为海洋有机物分解的主要途径^[33]和速率限制步骤^[17]。

光化学降解的另一个优势在于, 与海水中有机的生物分解、细菌消耗等方式相比, 光化学降解的限制条件更少、应用范围更广。另外, 光化学过程还可以间接地促进细菌对有机污染物的吸收消化过程。因而它们可以通过这种“先光氧化、再细菌消耗”的途径来实现降解的目的。总而言之, 从保护海洋的角度而言, 海洋有机光化学降解反应作为海洋中各种难溶有机物分解、变化的一种主要途径, 对它进行深入研究是非常必要的。

本论文的研究目的与预期成果

本论文把探讨海水环境中表面活性剂的光降解反应作为主要研究目的。国内外的光化学反应虽然已取得长足的进步, 但其中专门讨论光反应的影响因素以及不同因素之间相互作用的系统对比实验工作较少, 对海水环境中的研究就更少。本论文以海水中有代表性的表面活性剂为研究对象, 探讨光照条件、溶液介质、重金属离子、光敏剂、pH 对光反应的影响, 并对反应过程中溶液的 pH 和产物进行检测。希望在动力学、降解产物以及 pH 特征方面作出一定的探索。

对于天然海洋环境中的光化学研究, 由于气候、区域、陆源输入等许多因素的影响, 会造成不同海区间光化学反应的差别; 另外, 人为污染也是引起反应变化的

又一个原因。所以全球海洋在保持固有共性的同时，不同区域间也分别具有其个性。所以，本论文的实验室模拟研究能够通过改变反应条件，来比较细致地评价不同因素的作用，从而使得我们在这方面的研究填补国内外空白并与国际接轨。

1 文献综述

1.1 光降解反应原理

当天然日光照射到海水表面时，由于在空气、云层、海-气界面以及海水中颗粒物表面等处所产生的光散射，使进入到水体中的日光辐射损失大约为10%~20%^[34]，其余部分则被海水中水、颗粒物以及溶解态的无机组分和有机组分吸收，用以引发在水体内进行的光化学反应（图 1.1）。

海水中的有机物接受光照后发生的光反应过程主要包括三个较为明显的步骤：光吸收、初级光反应和次级光反应^[34,35]。

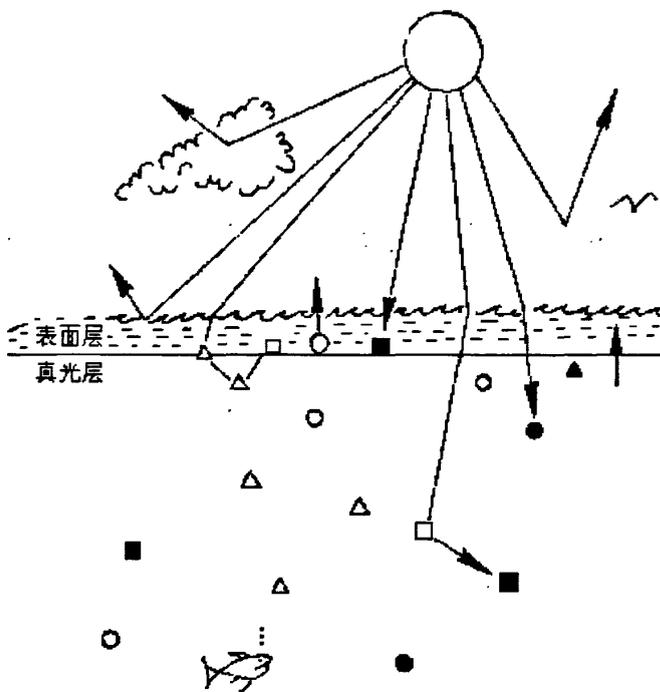


图 1.1 海-气界面处的日光照射示意图^[34]

1.1.1 光吸收

光吸收是一个非常短暂的过程，即：在激发光波的一个振动周期内，有机物发色团的基态分子（C）吸收光子而被激发，生成电子激发态（C*），因而这个步骤也称激化步骤。因为激发的时间周期太短，所以有机物分子的几何构型不会发生变化，形成的激发态几何构型与基态相同。

基态分子（S₀）激发后形成的电子激发态，根据激发态中轨道上电子自旋方向的不同又可分为激发单线态（S₁）和激发三线态（T₁）（图 1.2），不同激发态的形成主要取决于物质分子本身。

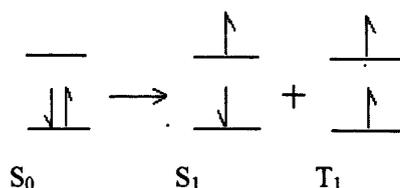


图 1.2 电子激发示意图

1.1.2 初级光反应

初级光反应是有机物发色团吸收光量子能量而激发后，发生的一系列平行和连续的反应，把吸收的光能转化为激化能，放出辐射，并产生初级光反应产物。该步骤基本上是反应物分子的电子激发态的化学转化，它与上述光物理能量转化过程发生竞争，当体系中的进一步反应在性质上变为热力学反应时，则此初级光反应过程就完成了。

有机物吸收光能后，所发生的初级光反应一般主要包括图 1.3 示的 12 种，其中后 6 种能够继续引发次级光反应。

一旦光子被发色团吸收，那么以后的大部分光化学反应都很少与吸收光的波长有关，因为光物理过程迅速把不同的起始状态转化为基本相同的反应状态，所以初级反应与波长无关，而是严格地以与发色团电子激发态成比例的速率进行。

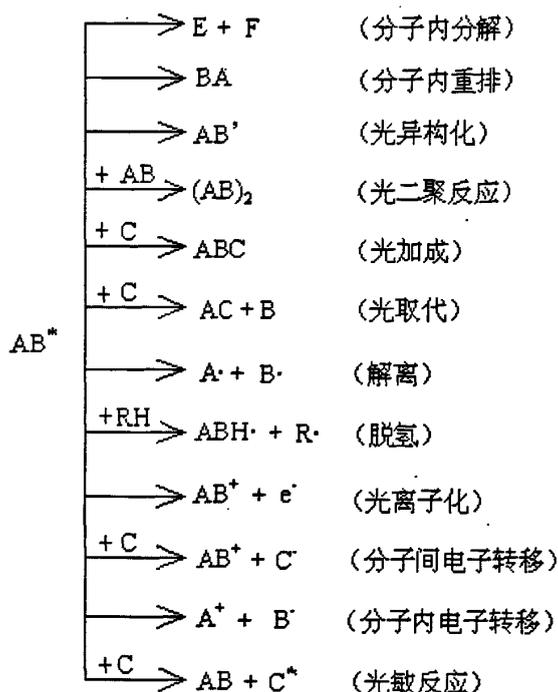


图 1.3 有机物的初级光化学过程

1.1.3 次级光反应

在某些情况下,生成的初级光反应产物比较活泼,它们将在体系中进一步发生分子间或分子内反应,即次级光反应。次级光反应是初级光反应产物与环境的热力学反应。次级光反应也与吸收光波长无关。

总之,有机物就是经过以上三个步骤逐步发生光降解,并最终分解成为小分子物质,参与到整个海洋的元素循环中。此外,当广泛讨论海洋有机物的光化学反应时,在有些情况下初级光反应和次级光反应并不能完全区分,它们是一个连续反应过程的前、后两部分。

1.2 表面活性剂的光降解反应类型及机理

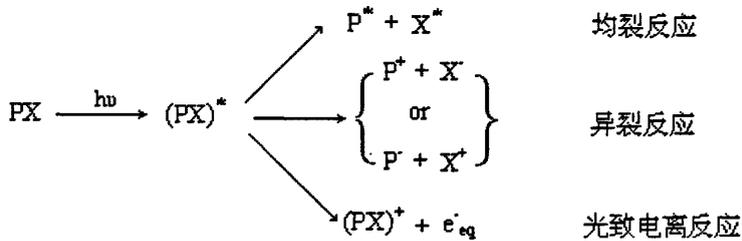
表面活性剂的降解是指表面活性剂在环境因素作用下结构发生变化,从对环境有害的表面活性剂分子逐步转化成对环境无害的小分子如 CO_2 、 NH_3 、 H_2O 等,从而引起化学和物理性质发生变化。完整的降解一般分为三步:

- 1.初级降解：表面活性剂的母体结构消失，特性发生变化；
- 2.次级降解：降解得到的产物进一步降解；
- 3.最终降解：表面活性剂完全转化为 CO_2 、 NH_3 、 H_2O 等无机物。

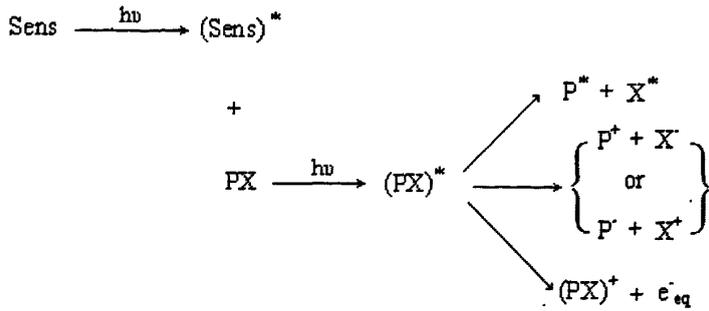
表面活性剂在海水中发生的光化学降解，其反应机理主要就在于表面活性剂分子吸收光能变成激发态从而引发各种反应：

表面活性剂光解就其光化学转化过程可分为直接光解和间接光解。

直接光解机理是指表面活性剂分子吸收光子的能量跃迁至激发单重态后发生反应转化为产物，激发单重态也可以通过系间窜跃产生激发三重态，激发三重态也可以发生均裂、异裂、光致电离，产生的微粒和周围介质直接发生反应。这类反应是天然水系统中发生的最简单的光化学过程。表面活性剂直接光解的过程可能如下^[31]：



间接光解机理是指当环境中存在的某些物质吸收光能呈激发状态后再诱发一系列表面活性剂参与的反应。在天然水系统中间接光解过程是普遍存在的，而且是特别重要的，因为这一过程可以使原来不能发生光解的表面活性剂发生化学变化。间接光解包括光敏化光解和光诱导降解。前者为激发供体(光敏剂)把激发能量传递给受体分子(表面活性剂)，表面活性剂即可进行光化学转化；后者是表面活性剂同光化学过程生成的中间体进行反应而降解的过程^[25]。表面活性剂光敏化过程可能如下^[31]：



在光降解表面活性剂的研究中，光降解和光催化氧化降解是近 30 年才发展起来的降解方法^[37]。光降解的优点是成本低，反应条件温和，不会产生二次污染。许多难于生物降解的物质都能通过光催化降解矿化为 CO_2 、 H_2O 或毒性较小的有机物。Hidaka^[38]等利用人工光源研究了阴离子表面活性剂 LAS 和阳离子表面活性剂十二烷基二甲基苄基氧化铵(BDDAC)在 TiO_2 表面上的催化降解，发现阴离子表面活性剂比阳离子表面活性剂降解快，芳环部分比烷基部分降解快。并应用 Langmuir-Hinshelwood 模型得出降解速度常数 k ，并发现 k 只与光源、催化活性、反应介质有关，而与表面活性结构无关。肖邦定等^[39]用人工光源研究了脂肪醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚 5 种非离子表面活性剂在 TiO_2 表面上的催化降解，发现当加入氧化剂后可提高降解速度，同时还发现 pH 值对降解速度有显著影响。蒋伟川等^[40]用半导体光催化法实验在不同 pH 值条件下的 LAS 的降解，发现金红石型 TiO_2 无催化作用，锐钛型 TiO_2 的催化作用较强，此外还发现 H_2O_2 及 Cu^{2+} 浓度对光催化降解也具有显著的影响。杨勇等^[41]利用高压紫外汞灯/ H_2O_2 高级氧化法降解 LAS, 试验取得了令人满意的效果，并用一元回归方程对不同降解时间后 LAS 残余浓度对反应时间的相关性进行了分析，推导出表观动力学模型。

1.3 海洋有机物光化学降解反应的影响因素

在海洋有机物光反应研究中，由于反应物的光降解主要是发生在海水表层，所以海水环境中存在的各种条件都能影响光降解，光照、海水介质、重金属离子、酸度及硝酸盐、亚硝酸盐作用等均在研究范围之内，天然存在的光敏剂作为能够促进激发光反应的关键物质，对光降解反应也有至关重要的影响。

1.3.1 光照条件

光照是光反应发生的前提条件,光源的变化能引起波长范围、光能量以及光强等多方面的差异。

就本论文研究而言,我们主要是讨论海水条件下的光化学反应,因此模拟海平面处的天然日光照射比分析波长影响、检测光强差异等都更为重要。天然海洋环境条件下的正常日光照射,一般是处于 290~1000 nm 之间的可见紫外及红外光区域,过去的许多模拟实验都是以天然日光照射或各种人工光源进行反应。应用到的人工光源主要有:紫外灯^[42,43]、荧光灯^[44]、低压汞灯(Hg)^[45]、中压汞灯(Hg)^[46,47]、高压汞灯(Hg)^[48,49]、高压氙灯(Ar)^[50]、碘钨灯(I-W)^[51]、氙灯(Xe)^[52]、氙汞灯(Xe-Hg)^[53]、钨灯(Os)^[54,55]、镝灯(Dy)^[56]、钨镝灯(Os-Dy)^[57]等,功率大约在 100w~1000w 之间不等,依各自实验的不同条件而定,我们从中可以看出,以高压汞灯的使用最为普遍。

将天然日光与各种人工光源的照射效果相比较^[50,58-60]可以明显看出,人工光源一般都比天然日光的激发作用大。因为大多数研究者在使用人工光源进行光照实验前,都证明它们能够模拟天然日光照射,所以造成激发作用差异的原因可能主要是天然日光到达溶液表面时,光强、光能等都有较大损耗,致使降解效率相对较低;而人工光源距离反应溶液近,光强大,则能够相当有效地激发并光解有机物。

在光照实验中,黑暗对比也是一个十分重要的组成部分。许多研究者都把黑暗状态下物质的分解情况考虑在内,以扣除其它非光解因素造成的物质消耗,使实验基本上只需要讨论光照的影响。其中,许多文献的结果都表明,黑暗状态下物质分解得很少,可以简单地作以忽略处理。

1.3.2 溶液介质

海洋光化学反应是在水溶液中发生的,那么溶液自身的性质和其中所含有的固有成分同样会影响到物质的光分解。受到广泛注意的实验介质主要包括蒸馏水、淡水、海水几种,还有一些实验使用了有机溶剂进行反应。将这些反应溶液介质相比较而言,自展开光化学研究以来,对淡水、污水的讨论远远多于海水,以往进行的模拟实验也大多是在蒸馏水^[43,48,49,56-58-61,62]或有机溶剂^[63-65]中进行

的。其主要原因在于,盐度是检测海水的一个重要参数,但盐度的存在会使分析变得困难、繁琐,而且天然海水中还有许多其它物质,它们对光解的作用更为复杂,所以许多人基于分析方便、容易而把注意力主要集中在淡水、污水的研究上。另一方面,也有研究者比较注重产生盐效应的离子的单独作用,因而在蒸馏水溶液中分别添加 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 等,观察它们的反应结果与变化。

后来,随着海洋逐渐受到关注,人们开始更多地评价在特定的反应环境下海水光反应发生的情况,于是才应用与海水相近的一些介质进行研究。很多物质在蒸馏水和天然水体中的降解速率和产物都有很大差别^[66,67],而且一些蝶呤在天然水体中的光解速率与其盐度也是密不可分的^[68]。这些结论都导致在海水介质中进行光降解实验的重要性更为突出。在研究中,有人针对取自不同区域的海水样品中的光反应物质^[69]、光产物^[70]的天然含量进行测定,从而来评价相应海域的光反应情况;也有研究者在实验室工作中应用天然海水^[71,72]、过滤天然海水^[73]、人工海水^[74]及氯化钠溶液^[58]等作为反应溶液介质,期望模拟实际的海水条件下的光降解反应。

在光化学反应研究中,所使用过的各种介质的组成成分不同,产生的影响也不同。与二次蒸馏水相比,人工海水含有多种阴、阳离子(阴离子: Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , Br^- , HBO_3^- ; 阳离子: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}),全部离子的共同作用使其具有天然海水的盐度;盐溶液与人工海水相似,也是其中只含有阴、阳离子,但其盐度不固定,可通过离子浓度来调节变化;天然海水所含物质最多最杂,它不仅含有以上的各种物质,还包括颗粒物和其它杂质。所以在一些文献中,作者们简单地比较了不同溶液介质的作用,其比较结果基本上定性地反映了在不同溶液中光反应程度的差异。通过这种比较,人们也确定出了阴、阳离子对农药光解的影响作用。如祝华^[75]和 Gray^[76]都提到 PO_4^{3-} 的影响,认为久效磷在实验中光反应活性逐渐降低,是因为反应生成了 PO_4^{3-} ,而 PO_4^{3-} 对此光反应有抑制作用。祝华^[75]对久效磷的研究中同时也发现 Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- 抑制其光解,而 SO_4^{2-} 促进反应。

不同溶液介质之间光反应的具体差异如下:

蒸馏水/盐溶液 (NaCl) /人工海水/天然海水:

Gutierrez 等^[77]在研究溶液反应介质对有机物降解的影响时,主要选择了蒸

馏水、NaCl 溶液 (0.45 mol/L) 和过滤海水进行烃类物质的光反应, 由于过滤海水经过一定的处理, 他们认为盐效应是过滤海水、NaCl 溶液与蒸馏水之间的唯一差别, 并以此讨论了盐效应对它们光氧化速率的影响。结果表明, 尽管盐的存在会使溶解氧的浓度降低, 但在盐量逐渐增大的溶液中光氧化速率实际上仍然保持恒定, 他们认为这是由于溶剂极性的作用, 使溶解氧的降低与光氧化速率增大间发生互补。之后, Gutierrez 等^[78]又模拟了海洋环境中水溶性烃类衍生物 (9,10-蒽二丙酸, ADP)、酚类污染物 (4-甲基-2-硝基苯酚, 4-M-2NP) 和硫化物 (蛋氨酸, Met) 的溶液介质对比光反应实验。实验结果与前一次有一定差别: 盐效应对 4-M-2-NP 的作用最强, 抑制了反应的进行; 对 Met 的效果不大, 但也表现出轻微的降低; 只有 ADP 稍有例外, 在过滤海水中反应得更快一些。依据上述结果作者提出, 虽然溶剂极性在光氧化过程中也起到一定的作用, 但总的来说盐效应占主要地位, 盐的存在确实降低了光氧化速率, 只是有的物质对盐效应的敏感性较小一些。而且对于有机物单分子氧的光氧化反应, 盐的存在减少了溶液中的溶解氧, 溶解氧又制约了光解反应中单态氧的生成, 从而降低了光解速率。

表 1.2 几种水体介质中对光反应的其它研究结果

| 参考文献 | 反应物质 | 不同介质中 反应速度比较 | 结果讨论 |
|-----------------------------|------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 祝华 ^[75] | 染料 4BS 染料 5GN | H ₂ O>SSW>NSW | 复杂的多种离子及 NSW 中的微量元素、有机物等抑制反应 |
| Miille 等 ^[59] | 五氯酚 | H ₂ O>NSW | 五氯酚与 Cl ⁻ 发生亲光核反应 |
| Valls 等 ^[23] | 长链烷基胺 | H ₂ O>NSW | |
| Mansour ^[76] | 杀虫剂 | H ₂ O<NSW | |
| Takahashi 等 ^[80] | 拟除虫菊酯杀虫剂 | H ₂ O<NSW | NSW 中光解比 H ₂ O 快 5~8 倍 |
| 杨桂朋等 ^[81] | 二苯并噻吩 | H ₂ O>NSW | 天然海水中含有较多的光敏物质 |

对于不同水溶液介质中光反应程度出现差异的原因, 目前还有人提出另一种

解释,即:天然水体中的光解要比蒸馏水中慢一些的原因,主要在于溶解有机物和悬浮颗粒能够造成光的衰减^[82];而对于一些天然水体中光解较快的情况,则可能是存在如腐殖质等天然光敏剂,它们可以引发间接光反应^[81,83]。

根据以上文献,经过分别对多种介质间的比较能够发现,盐效应是天然海洋环境中影响光降解速率的主要因素之一。有人认为,盐类物质存在的作用总的来说是抑制了光降解反应,减慢了光降速率,但降低、抑制的程度因物质而异,且实验溶液中人为加入或本身含有的各种物质也能影响这种盐效应。至于盐效应明确的作用机理和定量描述,还有待于进一步系统研究。

1.3.3 重金属离子

为维持体系中的氧化还原状态,使反应物更易于降解,有人认为可以加入重金属离子,它们可以作为有效的电子受体,保持反应状态,促进分解。而且环境水体本身就存在各种无机离子,天然海水中除含有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等多种正离子外,还包括如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子,其无机离子的含量高达 3%^[84]。所以从模拟海洋环境这一角度而言,加入重金属离子并检测其作用也应该成为研究范围内的一项内容。

虽然人们已经了解重金属离子对光反应具有的作用,但迄今国外研究的人却仍然不多。而国内的研究随着近些年才开始对光反应的关注,已有一些研究者把重金属离子列入研究范围,但由于国内在光反应研究与海洋环境相对比,更注重在废水处理方面的探索,所以大多数都以讨论重金属离子在某种污染物废水中的影响作用为主^[51]。

综合各种文献,受到研究较多、影响作用较明显的重金属离子主要有以下几种:

A. Hg^{2+} :

杨桂朋等^[85]对二甲基硫光氧化动力学的研究显示, Hg^{2+} (HgCl_2 , 4.98 $\mu\text{mol/L}$)能够促进光反应的进行,尤其是在海水条件下(pH8.0),可将反应速率常数提高到无离子时的 7 倍。

杨桂朋等^[81]还发现在二苯并噻吩光解中加入的 Hg^{2+} 也起到了很大的促进作用,使其光氧化速率常数提高了约 1 倍。

但朱秀华等^[81]以硝基氯苯光解反应的结果说明, HgCl_2 的存在对于邻硝基氯苯光解基本无影响。

B. Cu^{2+} :

战闰^[86]对苯酚、苯甲酚、农药灭多威和可溶性偶氮染料阳离子艳红 5GN 的光催化降解的研究结果表明, pH 较低时 (pH3.6) 少量 Cu^{2+} ($\leq 10^{-5}$ mol/L) 可促进反应, 而大量 Cu^{2+} ($> 10^{-5}$ mol/L) 则会抑制反应; 在中性条件下 (pH6.1), 抑制作用从浓度为 10^{-6} mol/L 时开始, 并随其浓度的升高而增大。

祝华^[75]在论文中也提到了的 Cu^{2+} 作用, 其应用的反应物是苯酚、对氯苯酚和久效磷。对于前两种酚类化合物, 10^{-4} mol/L 为 Cu^{2+} 最佳浓度; 对于久效磷, 结果与战闰^[83]类似。

Dunlap 等^[87]认为, Cu^{2+} 的加入对核黄素具有一定的促进作用, 但却极大地降低了其它蝶啶的光分解。

杨桂朋等^[85]在研究 Cu^{2+} 对二甲基硫溶液光反应的影响时, 发现 Cu^{2+} 对 DMS 光反应速率常数影响不大。但杨桂朋等^[82]在其它的实验中却发现, Cu^{2+} 的作用使二苯并噻吩的光氧化速率提高了 41%。

在海水光反应条件下, Lang 等^[88]借助于腐殖质激发态的猝灭, 认为 Cu^{2+} 能够抑制腐殖质的光降解, 同时对氯代苯酚的腐殖质光敏氧化也起到了同样的作用。

C. Zn^{2+} :

除 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 外, 杨桂朋等^[82]还报道了 Zn^{2+} 对二甲基硫光反应的作用。与 Hg^{2+} 作用相反, Zn^{2+} 使二甲基硫光解速率由 $4.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 降为 $4.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 表现出较弱的抑制作用。

Zn^{2+} 对二苯并噻吩光降解的影响不大, 在含有 Zn^{2+} 和不含有 Zn^{2+} 条件下的光解半寿期分别为 20.5 h 和 20.9 h^[78]。

D. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

对铁元素的研究起步较早, 70 年代已有人开始研究紫外照射下酸性水溶液中 Fe(III)-OH 络离子对有机污染物的光氧化过程^[89]。前人的基本结论是, Fe(III)-OH 络合物体系中主要成分是 Fe(OH)^{2+} , 它经过光化学还原可产生氢氧自由基。80 年代初, Momzikoff 等^[53]也讨论了天然海水中 Fe^{3+} 在芳氨酸光解时的影响,

结果显示 Fe^{3+} 在远大于海水中浓度条件下, 对其光反应无影响。但 Klemetova 等^[90]指出, 经照射后 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的过程明显地促进了光反应。最近, 对 Fe^{3+} 的研究仍有很多^[91,92]。周丹娜等^[90]曾总结了这方面的研究结果, 并提出 Fe^{3+} 催化降解有机物也有几点局限性, 它适宜的 pH 范围一般限制在前人文献中所报道的 3~5 之间, 但对于不同 pH 条件下, 对 Fe^{3+} 的光化学性能却缺乏详细研究; 另一方面, 其照射光源限制在紫外区, 一般使用 254 nm、313 nm 等波长的紫外光源, 这也制约了研究的实用性。

Fe^{2+} 也能够影响有机物的光降解^[87,88], 对于 Fe^{2+} 的单独作用, 一般而言是抑制了有机物光反应的进行。

对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的研究还主要表现在光降解的 Fenton 反应中, 即: 将 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、紫外光和 H_2O_2 三者相结合, 此时 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 表现出很大的促进作用, 能够有效地降解各种有机污染物^[91]。

除上面所述以外, Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等也曾受到研究讨论, 它们的作用均各有不同。

有人在讨论重金属离子影响的同时, 也初步提出了它们的作用机理。战闰^[83]认为, Cu^{2+} 表现出促进或抑制反应的性质, 是因为它与光催化剂 TiO_2 产生的不同作用造成的。 Cu^{2+} 在 TiO_2 表面的作用可分为简单吸附作用和离子交换作用两种, Cu^{2+} 在光降解反应中表现出的行为即是上述两种作用共同作用的结果。如果简单吸附占主要地位 (低 Cu^{2+} 浓度) 则其促进反应; 反之则抑制反应。这种机理的说法只是对光催化降解反应和 Cu^{2+} 的作用而言, 而对于其它重金属离子的普遍反应机理, 却还未有人发表。

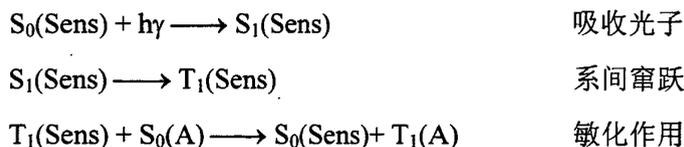
虽然重金属离子在天然海洋环境中的含量很少, 平均含量仅约为 $\mu\text{g/L}$ 数量级^[92], 但可以肯定的是, 它们对海水中有机物发生光反应的作用不容忽视。

1.3.4 光敏剂

天然海洋环境中, 在日光能够透射的表层海水范围内, 大多数物质吸光后生成激发态分子, 然后或者与水中溶解氧反应生成能量较高的单态氧, 单态氧再氧化原物质, 使其发生氧化降解; 或者裂解为自由基, 引发连锁反应, 最终达到降解的目的。但在有些情况下, 物质吸光并生成激发态后, 能够作为一种给予体,

将吸收的能量转移给其它分子（接受体），从而使后者成为有活性的物质。这个过程称为光敏反应，这种传递能量的物质叫作光敏剂。

光敏剂（Sens）是一类特别物质，它在反应中基本保持稳定，只进行能量传递。在吸光激发成三线态后，它们通过与基态接受体物质（A）的碰撞或短距离传递，使接受体获得能量生成三线态以发生光反应，而自身则又回到基态。此过程可以用下式表示：



由此我们可以看出，反应前后光敏剂的性质并未改变，只作为能量的传递者参与反应，产生光敏作用。

归纳起来，光敏剂具有以下几个特点，这几个特点也是实验中选择光敏剂的主要依据：

- (1) 光敏剂的三线态能量必须比接受体的三线态能量至少高 17 kJ/mol；
- (2) 光敏剂的三线态必须有足够长的寿命来完成能量传递，确保它不会生成三线态后立刻发射磷光而失去能量，并回到基态；
- (3) 必须有较高的系间窜跃效率，以避免单线态能量传递时可能出现的复杂情况；
- (4) 要求在光敏剂的吸收光谱内，反应物的吸收尽量少；
- (5) 光敏剂的化学活性低，避免与反应物发生光化学反应。

天然条件下光照的波长范围为 290~760 nm，其组成大致为小于 10% 的紫外光、50% 的可见光以及 40% 的红外光。由于大气层的消光作用和各种因素的干扰和影响，太阳辐射中的紫外光已减至极少，因而导致那些只能吸收紫外光的发色团激发效果不好，这时光敏剂就充分发挥了它们的作用。光敏剂以自身的激发引起了接受体的激发，使海水中任何难溶物质和污染物都更加易于发生降解，从而达到分解有机物、加快元素循环等目的。而且，光敏剂不仅可为某区域内的不吸光物质提供激发能量，对于一般吸光发色团，它的加入也能起到促进作用，可使光吸收步骤进行得更完全。

在光化学的研究发展过程中，光敏剂已受到广泛关注，人们根据物质的电子

结构选择出了许多不同的光敏剂，并在实验中加以验证。

A. 腐殖质:

作为海水中的一种主要天然组分，腐殖质受到了许多人的重视。Brucoleri 等^[96]以 119 篇文献综述了天然海水中光化学氧化剂的生成，其中就包括腐殖酸；还有很多文献也都提出腐殖酸可以作为杀虫剂等的光敏剂^[94,95]。Hwang 等^[99,100]、Skurlatov 等^[101]、Simmons 和 Zepp^[102]都将天然海水介质反应速率较快的原因归结为是受到了腐殖质的影响；Simmons 等^[102]和 Zepp 等^[103]还提出多种富里酸可以促进水体中有机物的光降解。

同时也应该注意到，对于腐殖质的作用还存在着其它观点。Mill 等^[46]对八种稠(杂)环芳烃的光降解研究显示，腐殖酸(8~12 $\mu\text{g}/\text{mL}$)对不同物质作用不同，发生光屏蔽或光猝灭、还是光敏效应，完全取决于作用物本身。对于大多数物质(如二苯并噻吩、苯并喹啉、苯并蒽等)，腐殖酸的加入吸收了一部分光，产生 30~37%的光衰减，因而使反应物光解速率发生更大程度的下降；但对于喹啉，加入腐殖酸后它在日光下反而加速光解，证明发生了光敏反应。朱秀华等^[84]在实验中所用的黄腐酸对于邻(o)、间(m)、对(p)硝基氯苯的光解都起到了阻化作用，而且随黄腐酸浓度增加光解速率依次减慢。其原因在于，硝基氯苯可能不受黄腐酸敏化，而且从不同地域(土壤、沉积物、水体等)获得的腐殖酸组成也不同，此外制备及配制溶液的方法也能对化合物光解产生不同的作用。

B. 蒽醌:

近年来，蒽醌(AQ)是最受到普遍重视的光敏剂之一。AQ 是海水中普遍存在的一种物质，已有人在取自许多海域的亲脂性天然海水中萃取物中发现了它的存在，它在 10^{-9} ~ 10^{-11} g/L 的浓度范围内即可在海水中检测出来的羰基化合物之一^[104]。经日光照射而激化后，AQ 成为一种主要的天然光敏剂，其天然含量就足以光敏氧化海水中的许多物质。Ehrhardt 等^[105]在光实验中只向水体内加入了痕量 AQ 并肯定地假设，在轻微污染海水中 AQ 的可检测浓度(约为 1 ng/L)就足以得到环境中同一数量级的有机物光降解速率^[106]。Ehrhardt 和 Petrick^[50]在研究烷基苯的光氧化时也提出，如水体中含有 5 ng/L~1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 AQ，那么烷基苯及其同族直链单烷基取代苯的饱和溶液都能在天然或人工光源照射下顺利光解。杨桂朋等^[78]还比较了 AQ、腐殖酸和富里酸三者的光敏能力，结果表明 AQ 的作

用不仅最大而且用量最少 (15mg/L), 这与以前文献^[66]所载相一致。AQ 作为人工光敏剂的显著作用还表现在, 研究者将其用于某些脂肪烃等物质的光氧化反应中, 如直链烷烃^[107]、环烷烃^[108]等, 而这些物质因为在海平面的日光紫外波长范围内缺乏吸收波段, 所以在自身光氧化时表现出惰性, 这从而也真正证明了 AQ 的敏化作用。Rontani^[74]的实验还表明了 AQ 在光反应中作为光敏剂的稳定性。

目前加入痕量葱醌作为三线态光敏剂的实验还有很多, 所涉及到的有机物还包括胆甾醇^[65]、叶绿醇^[66]等等, 这些研究者无不认为葱醌是一种夺取氢原子的有效光敏剂。同时由于 AQ 的光敏作用, 使得葱也成为了一种间接光敏剂, 因为葱在海平面的日光照射波长范围内吸光后, 可以直接光氧化生成 AQ。

C. 丙酮:

丙酮几乎存在于每一种天然水体环境中, 也是有效的三重态光敏剂, 通过电子能量转移机制, 能够加速一些除草剂的光解^[109]。Takahashi 等^[80]甚至还讨论了腐殖质与丙酮在溶液中的相互作用, 认为促进反应是它们共同存在的结果。陈世山^[110]的研究表明丙酮作为一种光敏剂, 只在水中表现出光敏作用, 而在 SSW 和 NSW 中没有改变反应速率。同时发现, 光敏剂的加入只是改变了光降解的反应速率, 但对 PCP 光降解反应后期反应物的降解过程并无多大影响。

此外, 许多研究者也同时对比了不同光敏剂间的作用差别。在较早的文献中, Momzikoff 等^[53]曾专门对光敏反应作了一定的探讨。他以芳氨酸作为作用基质, 研究了不同光敏剂 (核黄素和八种蝶呤衍生物)、不同光敏剂浓度 (10^{-9} ~ 10^{-6} mol/L) 下的光降解情况, 并把光敏剂浓度同反应中生成的单态氧 ($O_2^1\Delta_g$) 浓度联系起来, 确认其比例关系。研究结果显示, 在这些光敏剂中核黄素 (V_{B2}) 的光敏作用最大, 在 5min 后即已降解 80%, 且在一定照射时间 (≤ 5 min)、照射条件 (≥ 320 nm) 下, 反应物的消耗与光敏剂浓度具有较好的比例关系。单独使用黄素^[108]、蝶呤类化合物^[112]等的实验也有很多。

Klementova 和 Wagnarova^[90]比较了甲基兰、曙红、核黄素和葱醌-2-硫酸盐几种光敏剂的作用, 结果显示甲基兰几乎无影响, 而葱醌-2-硫酸盐则促进了反应的进行, 特别是在 Fe^{3+} 存在时, 速率提高了 25%。

在对能有效控制酸雨的二甲基硫进行研究时, Brimblecombe 和 Shooter^[69]应用了甲基兰作为光敏剂, 使二甲基硫在 1.0 小时内即分解了 60~70%。同时他们

也提出玫瑰红、葱醌和腐殖酸都是良好的光敏剂。而使用了玫瑰红^[78,113]和曙红^[71]来光敏有机物的光反应也很普遍。

对于光敏剂在反应中的作用,也存在着不少影响因素,光敏剂浓度、反应物浓度、不同物质自身结构所决定的反应机理都可能会干扰光敏作用。对于这些方面,还有待于进一步深入研究。

1.3.5 硝酸盐与亚硝酸盐

硝酸盐与亚硝酸盐在水环境中广泛存在,包括海水、表层淡水、大气降水和云层水,是氮元素在自然界中的重要形态。硝酸盐和亚硝酸盐以及进而转化的其它 N 形态易造成水体富营养化等危害,同时也可作为水环境中广泛存在的光敏剂。 NO_2^- 和 NO_3^- 在阳光辐射下可生成氮氧自由基和羟基自由基等活性中间体,对有机污染物的环境归趋和生态风险具有重要影响。许多研究者对硝酸盐与亚硝酸盐对有机污染物的敏化光解作用进行了研究。

Zafriou^[114], Zepp^[113], Stangroom^[116]等人对自然水体中痕量有机污染物的降解行为进行了研究。结果表明,在 NO_3^- 存在下,这些有机污染物的光解速度有了明显的提高。刘国光^[117]等研究了紫外光下 KNO_3 对罗丹明 B 光解的影响,发现 KNO_3 的加入可以显著提高罗丹明 B 的光解速率,并认为不仅对罗丹明 B 的光解有敏化作用,而且其自身还起着氧化剂的作用,能够直接提供氧化罗丹明 B 所需的氧。

硝酸盐和亚硝酸盐对有机物光解过程的影响不完全是敏化作用,在不同的反应条件下,其表现出的作用也不尽相同。吴祥为^[118]研究表明,向农药毒死蜱溶液中添加硝酸盐后,当硝酸盐的添加浓度为 1 mg/L 和 10 mg/L 时, NO_3^- 对毒死蜱的光解有微弱的敏化效应,因为在高压汞灯的紫外部分照射下, NO_3^- 在水溶液中生成了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{NO}_2\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 等活性自由基,具有较高的氧化电位,可以氧化有机污染物。当添加浓度为 50mg/L 时,表现为猝灭效应,这一现象表现为量-质转化效应。褚明杰^[119]等发现 NO_2^- 和 NO_3^- 对苯噻草胺的光解有猝灭作用,其中 NO_3^- 在 10: 1 的添加浓度下猝灭效率最明显。王丹军^[117]在研究中发现氯苯嘧啶醇的光解速率随着硝酸盐和亚硝酸盐浓度增大而减少,并认为是由于 NO_3^- 和 NO_2^- 在 190~260 nm 之间的吸收峰掩盖了氯苯嘧啶醇的吸收,对其光解产生了竞争作用

所致。

1.3.6 酸度 (pH)

在光化学降解反应发生时,反应溶液的酸度条件能够影响光反应进行的途径和程度;反过来,光反应引发的原物质分解及各种中间及最终产物的生成,也可以改变溶液的酸度。因此,酸度作为衡量光反应进行情况的一个因素,主要得到两方面的研究。一方面,研究者在实验前调节溶液 pH 处在不同位置,对比酸性、中性、碱性条件下光反应的不同结果;另一方面,研究者依照溶液原有的反应环境,不做人为调整,而在反应过程中不断取样测定其 pH 值,从而了解光反应进行过程中的变化情况。

A. 调节 pH:

到目前为止,绝大多数讨论酸度影响的研究仍停留在实验室的模拟实验阶段。无论是反应物质本身、还是添加的其它试剂(如光敏剂等),都可能要求溶液处在特殊的 pH 范围内,以便促进反应的进一步完成。另外,各自实验的不同研究目的与条件,也使得一些研究者在实验中确定或变换 pH 范围,以期待得到预计的实验结果。

最早系统研究 pH 影响的是 Landymore 等人^[68]。他们配制了 7 种不同 pH 的 0.5 mol/L NaCl 缓冲溶液 (pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10), 然后针对 7 种蝶呤测定光解速率常数, 并以其中的 4 种为例做光解速率常数 (k) ~ pH 图。从图中我们就能明显看出 pH 对蝶呤光降解的作用, 它们无一不是随着 pH 的增大而反应加快, 特别是两种 6,7-二羟基蝶呤。由此他们得出结论认为, 这些蝶呤光解速率在一定程度上依赖于水体中的 pH。

Mikami 等^[121]检测了杀虫剂杀螟硫磷在缓冲溶液 (pH.3~9) 中的光降解, 发现在不同的 pH 溶液中生成了不同的产物。

现在, 国内对 pH 影响的研究也越来越多。其中, 杨桂朋等^[85]研究者的讨论都比较详细, 具体数据见表 1.3。

到目前为止, 从研究实验中 pH 影响的文献结果来看, 已受到研究的物质大多数在碱性条件下反应活性比较高, 但我们也不能排除有例外的可能, 物质的特殊结构和其它反应条件都可能导致反应结果的不同。

B. 测定 pH:

近几年来, 研究者们对酸度的探讨更加深入, 不仅通过实验寻求有机物光降解的最佳 pH 环境, 同时也开始研究 pH 在光反应过程中的变化特点。

王琪全等^[45]也针对三氯甲烷(蒸馏水溶液)的光降解进行了 pH 测定研究。其总的 pH 变化趋势与陆妙琴等^[121]的结果相一致, 也是在减小过程中先在照射的前 10 min 内由 3.88 迅速降至 3.39, 然后又在之后的 90min 内再降至 2.95。他们认为, 三氯甲烷的这种 pH 变化结果可能与其光解后生成氯离子有关。

Takahashi 等^[80]还测定了杀螟硫磷(蒸馏水)光降解中的 pH 变化, 同样也发现照射 12 h 后 pH 由 5.4 下降至 3.7。

以上几篇文献都表明, 光解溶液的酸度改变主要取决于生成的光产物。但这一结论并不完全, 因为上述实验只限于蒸馏水溶液中, 对于含有许多其它物质的天然水体来说, 情况可能会有所区别且更加复杂。Glod 等^[123]曾将波罗的海的海水曝于日光下照射, 定期取样后的测定结果显示, pH 由 7.96 上升到了 8.15。但是 Ehrhardt 和 Weber^[108]测定了甲基环己烷光解中的 pH 变化后提出, 在光反应初始的海水溶液中 pH 为 7.89, 而光照后却降至 6.78, 他们也认为这主要是产物的作用结果, 并意味着生成了低分子量羧酸化合物。

至今, 研究光反应中 pH 变化的人仍然很少, 而且对于天然水体中光反应的讨论也还不多见, 所以在这方面的深入探讨是非常实际而有意义的, 它不仅可以反映光反应过程中出现的一些变化、间接表示出各种产物的生成或反应进行的途径, 还可以帮助我们分析不同溶液介质对光反应的作用差异。

表 1.3 不同 pH 条件下光降解反应的差别

| 反应物质 | pH | 光降解情况 | 文献 |
|------|-----|---|---------------------|
| 甲黄隆 | 5.0 | $6.30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | 杨曦等 ^[45] |
| | 7.0 | 光解速率: $6.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | |
| | 9.0 | $6.43 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | |
| 氯黄隆 | 5.0 | $1.85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | |
| | 7.0 | 光解速率: $1.87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | |
| | 9.0 | $1.90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | |
| 氯啞黄隆 | 5.0 | 光解速率: $9.83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | |

| | | | | |
|-----------|-----|-------------------|--------------------------------------|----------------------|
| | 7.0 | | | |
| | 9.0 | | | |
| 二甲基硫 | 6.0 | 光解速率: | $4.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | 杨柱朋等 ^[85] |
| 黑素金 | 酸性 | 1 h 后分别降解 | 44% | 侯筠 ^[60] |
| (邻, 间, 对) | <6 | 与 pH 成正比 | | 朱秀华等 ^[84] |
| 硝基氯苯 | >6 | 变化不明显 | | |
| 对硝基苯酚 | 2.0 | pH 的增大使 OH 更易于生成, | | 张晖等 ^[124] |

1.4 光降解反应动力学研究

从研究初期一直到现在,海洋光化学的研究内容大多是针对参与光化学的反应物质、反应历程、反应速度、生成的产物及其对环境的影响等方面,光化学降解作为各种难溶物质迅速溶解于水、加快循环的一种重要途径,目前对其动力学的研究已越来越多,也更加趋于精细,加快物质的反应速率已成为研究该课题的一个首要目的。

动力学研究主要是估测化学物质的寿命,并评价光降解相对于其它化学、物理及生物降解过程的重要性。在 30 多年的实验研究中,从计算降解速率和反应级数、描述反应动力学行为,到讨论影响光降解的因素,动力学研究已有了长足的发展,并取得了一定的成绩。

光降解动力学研究发展到现在,已不再仅仅局限于估算阶段,而是发展出了一系列的研究方法。就计算反应速率而言,因实验条件和目的等的不同,主要可分为反应物降解速率^[90,125,126]和产物(或生成的主要基团)生成速率^[127-129]两种。反应物降解速率是以反应物为标准,讨论它们在一定照射时间内分解的快慢;而产物生成速率则是由于研究范围或检测方法等的制约,使测定反应物的减少程度比较困难,所以采用计算产物的产率,再根据反应物与产物之间的比例间接体现反应物的分解。对于大多数海洋现场调查,用以表征光反应状况的一般是低分子量羧酸^[130]、 H_2O_2 ^[70]、 COS ^[131]等小分子物质,已有人证实它们在海水中的生成主要来源于难降解有机物的光化学反应,因此研究者们以这些化合物的变化、分布等来衡量相应海区的整体光降解情况。此外根据各研究者所用实验方法的不同,以测定其它物理量的增加或减少来表征有机物降解速率的也有很多,如:平均最

大延伸率（化学耗氧量（COD）^[132,133]、氧气的消耗^[71,90]、光密度^[134]、总有机碳含量（TOC）^[124,135,136]及反应介质压强^[44]等。总之，无论使用上述哪一种方法，研究者们都能够对光化学降解速率得出自己的结论，并以此进一步计算出速率常数（ k ）、半寿期（ $t_{1/2}$ ）等动力学参数。

在研究对象范围广泛的众多光降解实验中，光反应动力学也是主要的研究内容之一。研究者们对其动力学进行研究，都得出几乎一致的结论，即大多数物质都遵循一级反应动力学行为，并定量地得出了反应速率常数（ k ）和半寿期（ $t_{1/2}$ ）^[23]。还有一些研究者也证明了一级光降解反应，但只计算了反应速率，而没作速率常数和半寿期的讨论^[87,133]。

与此同时，综合大量文献后我们也还发现了另一些非一级动力学行为。Landymore 等^[68]在不同实验条件下对蝶呤光降解速率进行计算，他们分别将其归纳为零、一、二级光反应三种动力学行为。唐玉斌等^[137]已确定了低浓度葱（4.8~100 $\mu\text{g/L}$ ）的光解符合一级反应动力学，但又进一步提出，其一级反应是表观反应级数，实际在微观上应为二级反应。而熊楚才等^[51]归纳出的一级反应结果也有特别之处，苯酚溶液在整个光反应过程中并没有完全以一个恒定的速率进行，而是明显划分为前、后两部分。陆妙琴等^[122]在动力学研究中，对于 2,4,6-三硝基甲苯在紫外高压汞灯照射下的光解，只总结出其速率方程，未能具体求出反应级数：

$$u = u_0 \cdot e^{-0.77t^2 + 0.72t}$$

其中， u 为光降解后剩余浓度， u_0 为初识浓度， t 为照射时间。

总之，动力学行为分析作为光降解研究的主要内容之一，可能因物质、实验条件等的不同而出现差异，所以需要我们进行更多、更详细的研究。

1.5 小结

综上所述，海洋环境中的有机物在日光照射下，能够发生不同程度的光化学降解。在已有的研究结果中，符合一级动力学反应的占大多数，但也包括许多零级、二级或规律特殊的光反应。

光化学反应过程还会受到许多因素的影响，因此不同条件下的光反应因环境

的差异也就表现出大相径庭的结果：

(1) 光照条件：光照条件是光反应的前提，目前最主要的研究方向是模拟天然海洋环境中的照射条件。

(2) 溶液介质：溶液介质最为重要的影响因素就是阴、阳离子产生的盐效应，其次天然海水中存在的其它特殊物质对光反应的作用也不可忽视。有一些研究认为盐效应的作用是抑制反应，而对于天然海水则根据物质的不同有所差异，这个结论有待于进一步验证。

(3) 重金属离子：主要受到研究的重金属离子有 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等，它们的作用随不同物质而定。天然海洋环境中存在、且实验意义较大的是 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等离子。

(4) 光敏剂：光敏剂是光反应中的激发物质，它的效果明显，对它的研究也多且深入。可用于天然海水光反应的光敏剂有蒽醌、丙酮、核黄素、腐殖酸、二苯甲酮等，目前尚缺乏对这些光敏剂总的比较研究。

(5) 硝酸盐及亚硝酸盐：硝酸盐与亚硝酸盐在水环境中广泛存在，是天然水体中羟基自由基的主要来源。在不同的反应体系中，硝酸盐与亚硝酸盐的作用不尽相同。

(6) 酸度：不同 pH 环境的作用不能针对所有物质进行概括，应以实验结果为依据，具体物质具体分析。对已研究过的大多数物质来说，碱性条件更适于有机物的光降解。在 pH 研究的另一方面—测定 pH，则需要更多研究者的重视，它所具有的实际意义将促使人们产生更大的兴趣。

2 实验部分

2.1 实验设备、仪器与试剂

2.1.1 实验设备

| | |
|-------------------------|---------------|
| SGY1 型多功能光化学反应仪 | 南京斯东柯电气设备有限公司 |
| 85-2 恒温磁力搅拌器 | 国华电器有限公司 |
| 30ml 全玻璃注射器 | 上海注射器厂 |
| 照度计 CUSTOM UV-340 | 日本 CUSTOM 公司 |
| 醋酸纤维微孔滤膜 (0.45 μ m) | 上海新亚净化器厂 |

2.1.2 分析仪器

| | |
|-------------------------|---------------------|
| Shimadzu 2550 紫外可见分光光度计 | 日本岛津公司 |
| pHS-3C 型精密酸度计 | 上海大普仪器有限公司 |
| 十万分之一电子天平 | 德国 Sartorius 仪器有限公司 |

2.1.3 实验试剂

| | | |
|---|-----|-------------------------|
| 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) | 分析纯 | 日本 Tokyo Kasei Kogyo 公司 |
| 吐温 80 | 分析纯 | 美国 Fluka 试剂公司 |
| NaCl | 分析纯 | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |
| MgCl ₂ ·6H ₂ O | 分析纯 | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |
| Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | 分析纯 | 天津市耀华化工厂 |
| 丙酮 | 分析纯 | 烟台三和化学试剂有限公司 |
| PbCl ₂ | 分析纯 | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |

| | | |
|---|-----|---------------|
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 分析纯 | 天津市巴斯夫化工有限公司 |
| HgCl_2 | 分析纯 | 泰兴市化学试剂厂 |
| CdCl_2 | 分析纯 | 天津市博迪化工有限公司 |
| ZnCl_2 | 分析纯 | 天津市天大化工有限公司 |
| CHCl_3 | 分析纯 | 天津市博迪化工有限公司 |
| 亚甲基蓝 | 分析纯 | 美国 Fluka 试剂公司 |
| 磷酸二氢钠 | 分析纯 | 青岛化学试剂公司 |
| 酚酞 | 分析纯 | 青岛化学试剂公司 |
| KI | 分析纯 | 天津市博迪化工有限公司 |
| I_2 | 分析纯 | 天津市博迪化工有限公司 |
| 浓硫酸 | 分析纯 | 天津市博迪化工有限公司 |
| 氢氧化钠 | 分析纯 | 天津市博迪化工有限公司 |

2.1.4 反应溶液介质

| | |
|------------|--|
| 天然海水 (NSW) | 采集于青岛石老人海区, 为表层海水。经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后放置备用 |
| 人工海水 (SSW) | 1kg 溶液含有 24.7g NaCl, 13.0 g $\text{MgCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 9.0g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 954g H_2O [95] |
| 去离子水 (DW) | 中国海洋大学化学化工学院制备 |

2.2 实验装置

本实验所用的光化学反应仪为南京斯东柯电气设备有限公司生产的 SGY1 型多功能反应仪 (图 2.1)。仪器内部为柱形线状汞灯光源。本实验采用了高压汞灯分别照射 SDBS 和吐温 80。光源外围是石英冷阱, 通过自来水以达到冷却光源的目的, 对于 250~400nm 范围内的光的透光率大于 80%。冷阱外部为环状容器, 下有磁力搅拌器带动环转容器内的磁力搅拌子对溶液起到搅拌作用, 可通过调节磁力搅拌的转速来变换搅拌速度。

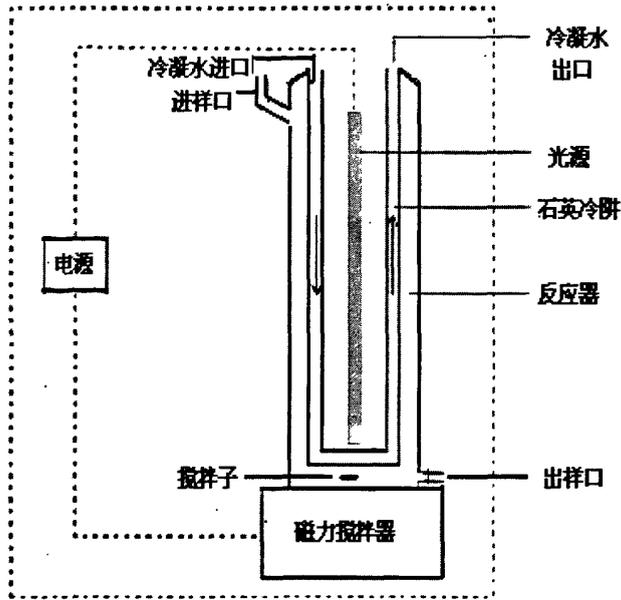


图 2-1 光化学反应器示意图

2.3 实验内容与步骤

2.3.1 实验内容

A. 光照条件比较

在光降解实验中，我们首先考察了光源对表面活性剂降解的影响。选取了天然日光(Sun)和人工光源两种光源进行照射。人工光源采用研究中最常见的高压汞灯(Hg)，本研究选用 300W、500W 两种型号的高压汞灯。

B. 介质比较

由于本实验是研究海水中的光化学反应，因此，天然海水是首选介质。但是由于天然海水成分复杂，为对比天然海水中的不同介质对光降解反应的影响，本实验还选用了人工海水、去离子水作为反应介质。

天然海水与人工海水的主要区别在于前者含有各种有机组分及微量元素，而海水中存在的各种组分在表面活性剂的光降解反应中起到重要作用。而去离子水相对于天然海水和人工海水而言，缺少前两者的阴、阳离子组分，通过比较，可

以得出盐效应对溶液的光化学反应的影响。

C. 重金属离子的影响

天然海水环境中存在的重金属离子对光反应的影响是不容忽视的,为进一步分析单一重金属离子对本论文研究对象光反应的影响,选取了天然海水中常见的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 四种痕量金属进行实验。选取它们的主要原因是考虑到以上四种金属离子,对表层海水中发生的各种物理、化学反应都有较大的影响。

D. 光敏剂激发

光敏剂是能够引发有机物发生光反应的关键物质,它们可以促进物质激发,并使得光反应迅速进行。选取一定浓度的丙酮和腐殖酸进行实验,考虑到它既可以有效激发反应,又在海水中普遍存在。

E. pH 检测

天然海水作为一个固定体系,它的pH基本保持7.8~8.3之间,改变反应体系的pH对光反应实验的实际意义不大。只对SDBS光降解反应间隔时间取样进行pH检测,以为实验结论提供依据。

2.3.2 实验步骤

2.3.2.1 溶液配制

1. SDBS 溶液

配制50mg/L的SDBS母液,反应时移取一定体积配成浓度为2mg/L的反应液。

2. Tween-80 溶液

配制50mg/L的Tween-80母液,反应时移取一定体积配成浓度的10 mg/L的反应液。

4. 亚甲基蓝溶液

于1000ml烧杯中加500ml水,加入50g磷酸二氢钠,搅拌下缓慢加入6.8ml浓硫酸,加入50mg亚甲基蓝指示剂,搅拌溶解,加水至1000ml,混匀,转入棕色试剂瓶保存。

5. 洗涤液

于1000ml烧杯中加入500ml水,加入50g磷酸二氢钠,搅拌加入6.8ml浓

硫酸，搅拌溶解，加水至 1000ml，混匀。

6. 酚酞指示剂

称取 0.25g 酚酞指示剂，溶于 40ml 无水乙醇中，加水 10ml，混匀。

7. 氢氧化钠 1mol/L

称取 10.0g 氢氧化钠溶于水并稀释至 250ml，混匀，保存至聚乙烯瓶中。

8. 硫酸 0.5mol/L

量取 27.7ml 浓硫酸在 800ml 水中溶解，稀释到 1000ml。

9. KI-I₂ 溶液

准确称取 1g I₂ 和 2g KI 加去离子水溶解定容 100ml 作为 KI-I₂ 显色剂，避光低温保存。

10. 其它溶液

分别将 CuCl₂、PbCl₂、ZnCl₂、CdCl₂ 直接溶解于去离子水、人工海水和天然海水中，配制 100mg/L 溶液，反应时提取一定体积添加至反应溶液中，使反应液中金属离子的浓度等于所需添加的浓度。

丙酮：将丙酮直接溶于去离子水、人工海水、天然海水中配成 2000mg/L 的溶液，反应时移取一定体积添加至反应溶液中，使反应液中丙酮的浓度等于所需添加的浓度。

腐殖酸：将腐殖酸直接溶于去离子水、人工海水、天然海水中配成 2000mg/L 的溶液，反应时移取一定体积添加至反应溶液中，使反应液中丙酮的浓度等于所需添加的浓度。

2.3.2.2 光照实验

SDBS、吐温 80 光照试验

本实验采用南京斯东柯电气设备有限公司生产的 SGY1 型多功能光化学反应仪，将配好的反应溶液 500ml 移至 500ml 的石英反应器内，进行光反应实验。

天然日光照射实验：选晴天的中午十一点至下午三点进行。（126-260 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）。

2.3.2.3 样品测定方法

1. SDBS 的测定

亚甲基分光光度法^[138]：SDBS 与亚甲基蓝反应，生成蓝色的离子化合物

(MBAS), 用氯仿萃取后, 用紫外-可见分光光度计在 650nm 波长处测定吸光度值。

2. Tween-80 的测定

KI-I₂ 分光光度法^[139]: 非离子表面活性剂 Tween-80 与显色剂 KI-I₂ 反应, 避光静置 120min, 用紫外-可见分光光度计在 500nm 波长处测定吸光度值。

3 结果与讨论

3.1 SDBS 光化学降解动力学研究

SDBS, 直链十二烷基苯磺酸钠, 分子式为 C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na, 白色浆状物或粉末。具有去污、湿润、发泡、乳化、分散等性能。在较宽 pH 范围内比较稳定, 能溶于水, 对水硬度不敏感, 对酸、碱水解的稳定性好。大量用作生产各种洗涤剂 and 乳化剂等原料, 可适量配用于香波、泡沫浴等化妆品中; 纺织工业的清洗剂、染色助剂; 电镀工业的脱脂剂; 造纸工业的脱墨剂。

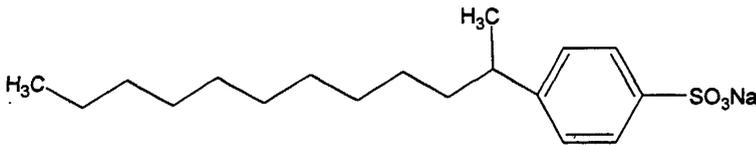


图 3-1 SDBS 的结构式

表面活性剂尤其是阴离子表面活性剂是国家严格控制排放的有毒物质, 而十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 是目前我国乃至全球应用最广的表面活性剂, 它虽可生物降解, 但却具有很强的生物毒性, 而且 SDBS 还会在水面形成泡沫阻碍氧气向水中的扩散, 导致水体缺氧, 使水质变坏, 影响水生生物的生存, 使水体自净受阻, 还能天然海水中的光降解。我国生产的合成洗涤剂以直链 SDBS 为主, SDBS 型洗涤剂产量约占合成洗涤剂总产量的 90% 左右, 它的大量使用, 不可避免的对水环境造成污染, 在我国环境标准中把它列为第二类污染物因此研究其在水体中的光降解十分重要。文献中关于有机污染物的光化学研究大多侧重于废水处理, 且降解方法多采用 TiO₂ 催化降解^[30]。对于 SDBS 在天然水体中的光化学氧化则研究甚少。2003 年 5 月胶州湾表层海水中阴离子表面活性剂平均浓度为 12.6 μg/L^[32]。本通过模拟海水条件下 SDBS 的光化学反应及其影响因素, 更

加深入的了解 SDBS 在水环境中的行为研究具有实际意义。

3.1.1 确定光降解反应的发生

3.1.1.1 亚甲基蓝分光光度法

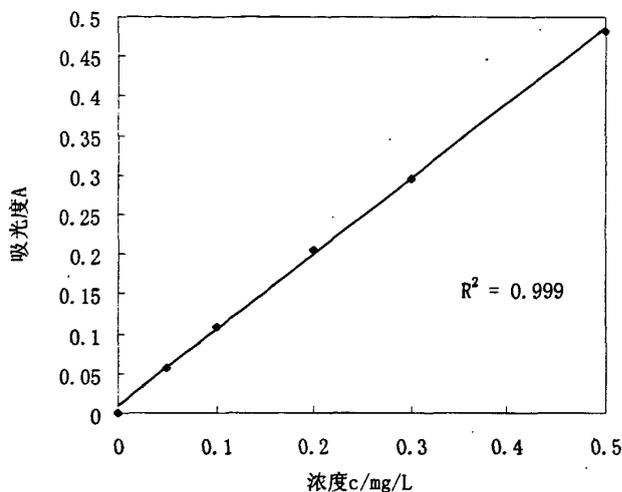


图 3-2 亚甲基蓝分光光度法标准曲线

在高压汞灯(Hg)照射下,溶解于去离子水的 SDBS 迅速降解。溶液中 SDBS 浓度随光照时间的增大不断减少,每隔一定时间取样,用亚甲基蓝分光光度法进行检测,绘制其残留率与时间关系曲线。

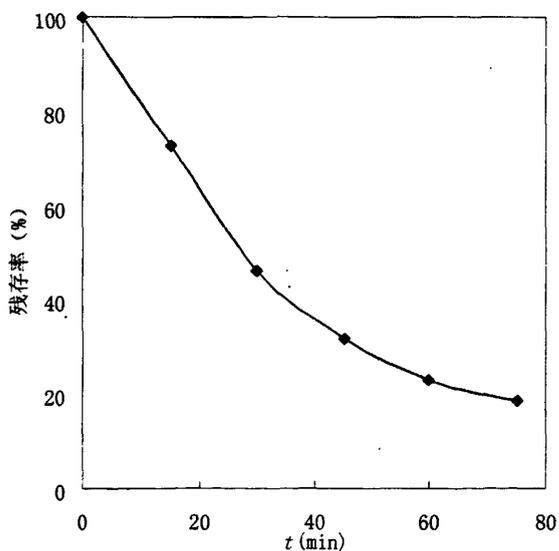


图 3-3 300 W 高压汞灯照射下 SDBS 在 DW 中的光反应情况

从图中 3-3 可以看出在 300 W 高压汞灯照射下, SDBS 的残存率逐渐减小,

80min 后降解了约 80%。以上结果可以确定 SDBS 溶解于水体中, 在高压汞灯的照射下发生了显著的光降解。根据此结论, 在以后的实验中开始进行光反应动力学的研究。

3.1.2 反应状况分析及动力学计算

在了解 SDBS 光解反应中浓度变化的基础上, 可以计算各种动力学参数, 并描述其动力学行为。SDBS 在光反应初期就开始迅速降解, 反应速率常数(k)维持恒定, 符合一级反应动力学行为。

根据一级动力学反应方程式:

$$\ln(C_t/C_0)=-kt$$

其中, C_0 为初始浓度, C_t 为一定照射时间后浓度, k 为反应速率常数 (min^{-1}), t 为照射时间(min)。将 $-\ln(C_t/C_0)$ 对时间 t 作图, 可以得到一条直线, 这条直线的斜率就是一级光反应速率常数 k , 其半衰期 $\tau = \ln 2/k$ 。

3.1.3 不同影响因素的作用

3.1.3.1 照射光源

将 SDBS 分别溶解在 DW、SSW、NSW 三种介质中, 在天然日光和高压汞灯两种光源下分别进行光降解反应, 同时设黑暗对照实验。残存率如图 3-4~3-6 所示:

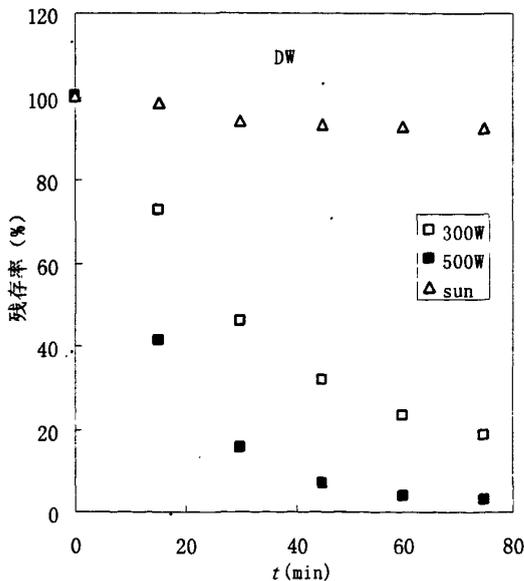


图 3-4 不同光照条件下 SDBS 在 DW 中的光解反应

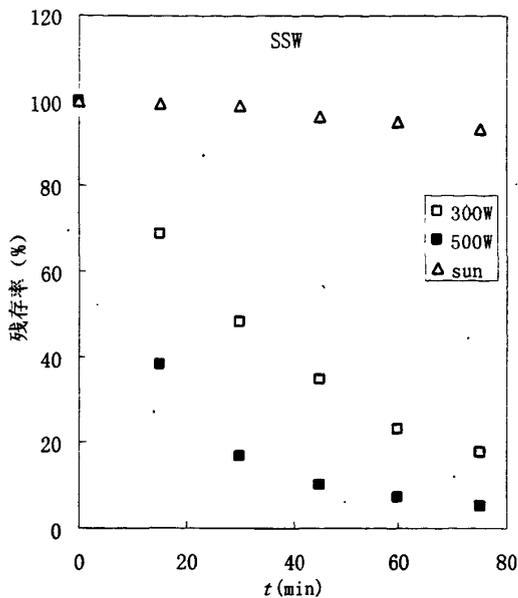


图 3-5 不同光照条件下 SDBS 在 SSW 中的光解反应

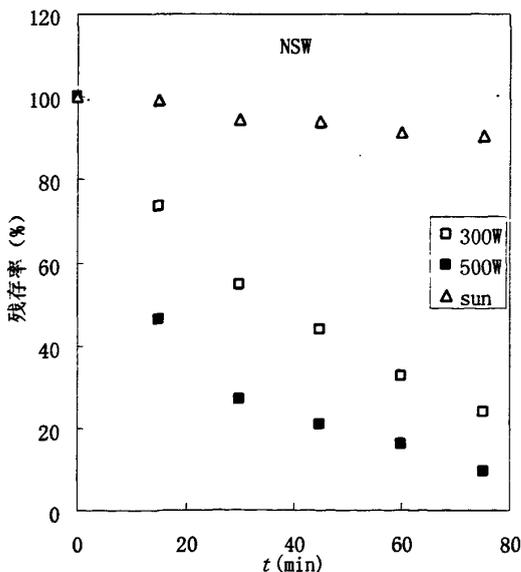


图 3-6 不同光照条件下 SDBS 在 NSW 中的光解反应

由图3-4~3-6可以看出，在三种介质DW、SSW和NSW中，SDBS在高压汞灯下的降解速率明显高于太阳光下的降解速率。而在500W照射条件下比300W照射条件下降解速率要快，这说明光源的强度对SDBS的光解有显著的影响。光照强度越大(500 W光强为1393 W/m²，300 W光强为836 W/m²)，也就是光的能量越

大,可能更有利于产生单线态氧,从而加快SDBS的降解^[144]。

这一结论与康春莉等^[145]对水环境中 α -萘酚光降解的研究中所得的结果是一致的。光照强度越大,也就是光的能量越大,可能更有利于产生单线态氧^[144],从而加快了 SDBS 的降解。此外由于天然日光到达溶液表面时,光强、光能等都有较大损耗,致使降解效率相对较低;而人工光源距离反应溶液近、光强大,则能够相当有效地激发并降解有机物。现有文献也表明人工光源比天然光源的激发作用大^[58]。

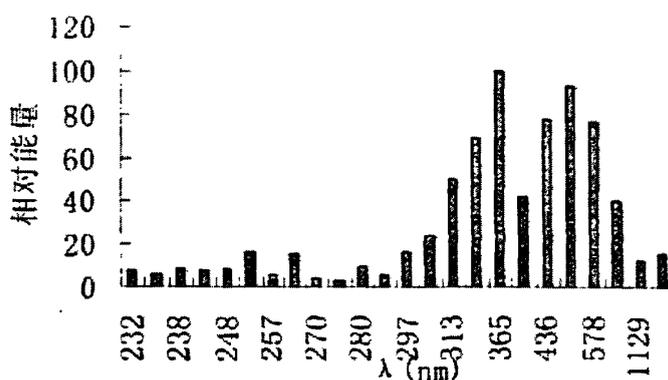


图 3-7 汞灯能量分布图

3.1.3.2 溶液介质

从表 3-1 和图 3-8 可知,在高压汞灯照射下, SDBS 在三种介质中的浓度随着光照时间的延长而逐渐下降, SDBS 在 DW、SSW、NSW 中的半寿期分别为 29.75 min、37.67min、30.53min。以 SDBS 在 DW 中的光降解速率常数为相对光解指数 1.0, 则它在 SSW、NSW 中的相对光解速率分别为 0.974、0.789。显然,以 DW 为基准, NSW 和 SSW 对 SDBS 的光化学降解反应都起到了抑制作用,并且 NSW 中的反应稍慢于 SSW。这一结论与文献报道的染料(直接耐酸大红 4BS, 阳离子艳红 5GB)的光反应情况相一致^[75]。

与 DW 相比, SSW 和 NSW 中含有的多种阴、阳离子使之具有一定的盐效应,从而使得溶解氧的浓度降低^[89], 溶解氧浓度的降低又制约了光解反应中单线态氧的生成,故 SDBS 在 NSW 和 SSW 中的光降解速率较慢。

另一个原因可能是因为在 NSW 中存在大量的溶解有机物,它们能够吸收大部

分光量子，因此成为与 SDBS 竞争光子的物质，即“筛光效应”^[150]，从而降低了 SDBS 的光降解反应速率。

Mansour^[148]等认为介质中·OH 浓度也是影响有机污染物光化学降解的一个重要因素，NSW 中光化学降解速率的减慢也与氯离子对·OH 的去除有关。机理如下：

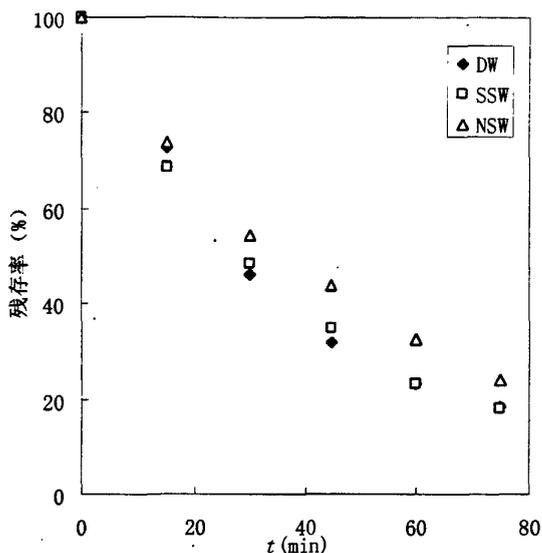
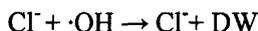


图 3-8 SDBS 在三种不同的介质中的光降解反应

表 3-1 SDBS 在高压汞灯下三种不同介质中的光降解比较

| 介质 | 光解动力学方程 | R^2 | 速率常数/ min^{-1} | 半寿期/ min | 相对光解 速率 |
|-----|---------------------------|--------|----------------------------|----------------------|------------|
| DW | $c_t = 1.951e^{-0.0233t}$ | 0.9912 | 0.0233 | 29.75 | 1.00 |
| SSW | $c_t = 1.904e^{-0.0227t}$ | 0.9962 | 0.0227 | 30.53 | 0.974 |
| NSW | $c_t = 1.974e^{-0.0184t}$ | 0.9868 | 0.0184 | 37.67 | 0.789 |

3.1.3.3 重金属离子的影响

3.1.3.3.1 同种浓度的金属离子对不同介质中 SDBS 光反应的影响

在大多数自然水体中，金属离子在水中存在一定的量，且随着农业上化肥和一些微量元素的不合理使用，致使环境中的金属阳离子日益增加。已有研究表明重金属离子对有机物的光反应能够产生一定的影响^[150-152]。

本实验选用四种海水中常见的离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 来研究其对 SDBS 光解规律的影响。在 DW、SSW、NSW 三种反应溶液中分别加入浓度为 0.1mg/L

的四种重金属离子进行反应，如图 3-9 所示：

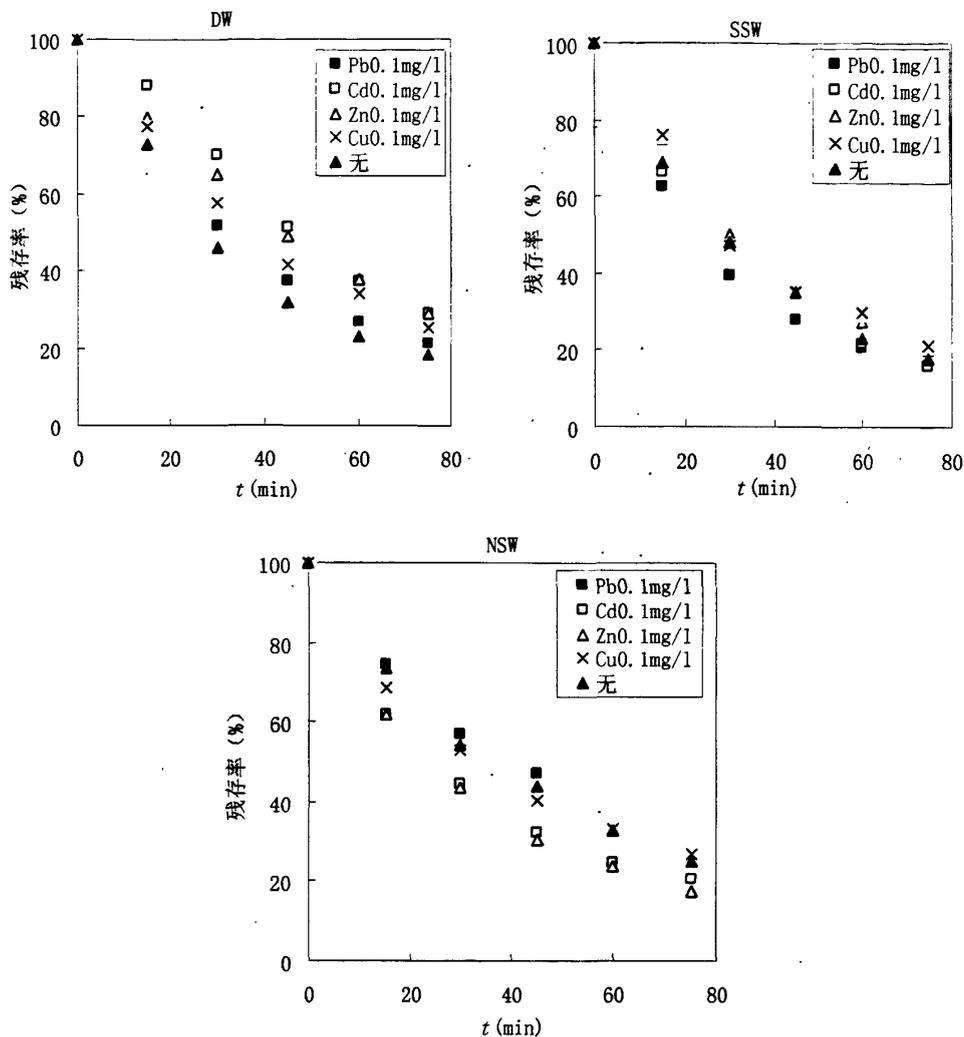


图 3-9 不同金属离子(0.1mg/L)对在三种不同介质中 SDBS 光反应的影响

表 3-2 重金属离子对 SDBS 在去离子水中高压汞灯下光解的影响

| 反应条件 | 速率常数 /min ⁻¹ | 半寿期 /min | R ² | 相对光解 速率 |
|--------------------|----------------------------|-------------|----------------|------------|
| DW | 0.0233 | 29.75 | 0.9912 | 1.00 |
| 加 Pb ²⁺ | 0.0217 | 31.94 | 0.9948 | 0.93 |
| 加 Cd ²⁺ | 0.0169 | 41.01 | 0.9910 | 0.73 |
| 加 Zn ²⁺ | 0.0166 | 41.75 | 0.9774 | 0.71 |
| 加 Cu ²⁺ | 0.0184 | 37.67 | 0.9869 | 0.79 |

(注：相对比率=加入重金属离子后 SDBS 的降解速率常数/未加重金属离子时 SDBS 的降解速率常数，下同)

由表 3-2 可见, 在 DW 中, 四种离子均使 SDBS 的光氧化速率有所下降, 其中 Zn^{2+} 的抑制作用最强, 相对光解速率为 0.71, Pb^{2+} 抑制作用最弱, 相对光解速率为 0.93。

表 3-3 重金属离子对 SDBS 在人工海水中高压汞灯下光解的影响

| 反应条件 | 速率常数/ min^{-1} | 半寿期/ min | R^2 | 相对光解 速率 |
|-------------|---------------------|-------------|--------|------------|
| SSW | 0.0227 | 30.53 | 0.9962 | 1.00 |
| 加 Pb^{2+} | 0.0245 | 28.29 | 0.9856 | 1.07 |
| 加 Cd^{2+} | 0.0246 | 28.17 | 0.9907 | 1.08 |
| 加 Zn^{2+} | 0.0216 | 32.09 | 0.9961 | 0.95 |
| 加 Cu^{2+} | 0.0207 | 33.48 | 0.9842 | 0.91 |

由表 3-3 可知, 在 SSW 中, 四种离子对光反应的作用与无离子时差别不大。其中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 稍微加速了光反应, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的存在均使 SDBS 的光氧化速率有所下降。

表 3-4 重金属离子对 SDBS 在天然海水中高压汞灯下光解的影响

| 反应条件 | 速率常数/ min^{-1} | 半寿期/ min | R^2 | 相对光解 速率 |
|-------------|---------------------|-------------|--------|------------|
| NSW | 0.0184 | 37.67 | 0.9868 | 1.00 |
| 加 Pb^{2+} | 0.0178 | 38.94 | 0.9857 | 0.96 |
| 加 Cd^{2+} | 0.0209 | 33.16 | 0.9788 | 1.14 |
| 加 Zn^{2+} | 0.0226 | 30.67 | 0.9875 | 1.23 |
| 加 Cu^{2+} | 0.0171 | 40.53 | 0.9864 | 0.93 |

由表 3-4 可知, 在 NSW 中, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的存在加速了光降解速率, 与纯天然海水的情况相比 Zn^{2+} 的加入使 SDBS 的光降解速率提高了 23%, 相对光解速率为 1.23。而 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 都不同程度地抑制了 SDBS 的光解, 但抑制程度不大, 相对光解速率分别为 0.96 和 0.93。

根据上述结果, 加入的大多数重金属离子在 NSW、SSW 和 DW 中所表现出的作用有所不同, 说明反应物、金属离子与溶液中含有的其他物质之间具有一定的相互作用, 从而在不同的实验中产生了或促进或抑制的不同效果。

3.1.3.3.2 不同浓度的金属离子对同种介质中 SDBS 光反应的影响

由以上的结果可知, 相同浓度的重金属离子对不同介质中的 SDBS 降解的影响不同。为了更好的了解重金属离子对 SDBS 光降解的影响, 我们在不同的介质中改变不同重金属离子的添加浓度以观察其对 SDBS 光反应的影响。在 DW、SSW、NSW 中分别加入 0.01 mg/L、0.04 mg/L 以及 0.1 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、

Cd^{2+} 、 Pb^{2+} ，讨论添加不同重金属离子浓度时，SDBS 的光降解反应情况。

1. DW 中不同浓度的金属离子对 SDBS 光解反应的影响

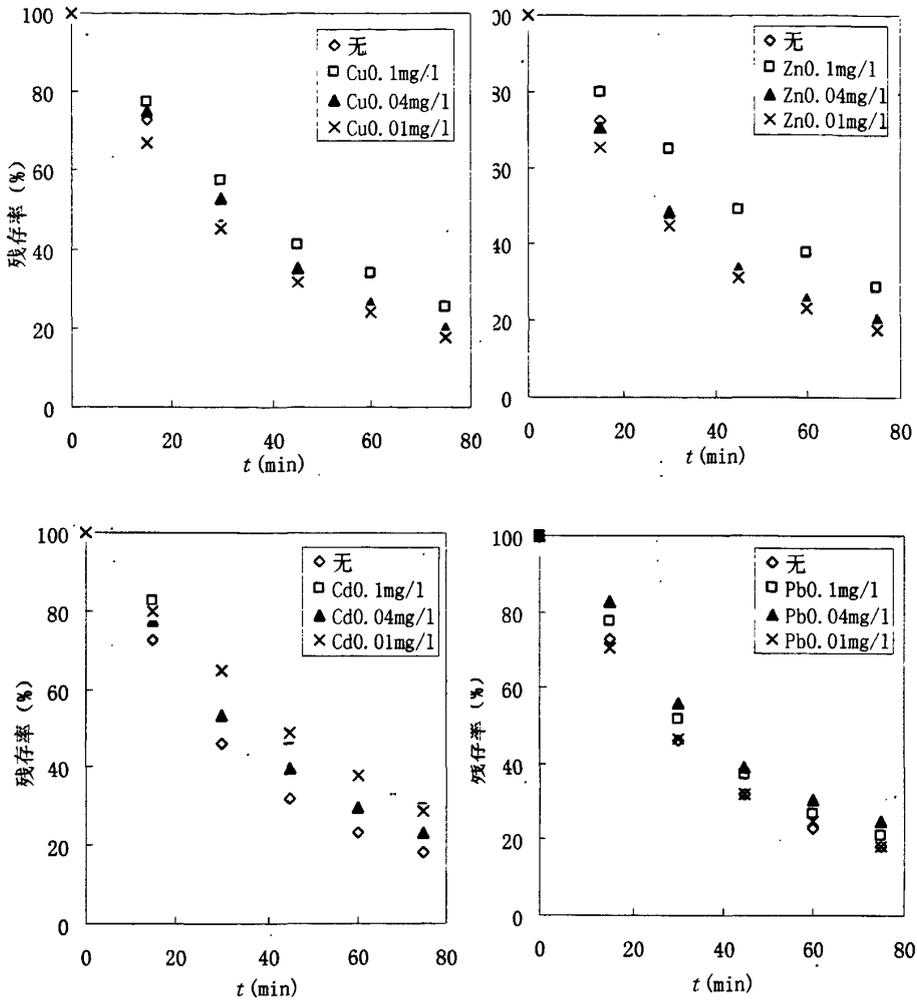


图 3-10 不同浓度金属离子对 DW 中 SDBS 光反应的影响

从图 3-10 中可以看出，不同浓度 Cu^{2+} 的加入均抑制了 SDBS 的光降解。这个结论和以上得出的结论是一致的。且随着 Cu^{2+} 浓度的增大，抑制程度增大。以 SDBS 在去离子水中未加入重金属离子时以高压汞灯为光源的光解速率常数为相对光解指数为 1 (表 3-5)，则加入 0.01mg/L、0.04mg/L、0.1mg/L 的 Cu^{2+} 时的相对光解速率分别为 0.97、0.95、0.79。

Zn^{2+} 对 SDBS 光降解的影响是浓度为 0.01mg/L 时，促进了 SDBS 光解，相对光解速率为 1.11，而浓度为 0.1mg/L 和 0.04mg/L 时抑制了 SDBS 的降解。

对于不同浓度的 Cd^{2+} 对 SDBS 光反应的作用,可以看出, Cd^{2+} 的存在对 SDBS 的光降解均起到了抑制作用,且随着浓度的增大,抑制程度增大。以 SDBS 在去离子水中未加入重金属离子时以高压汞灯为光源的光解速率常数为相对光解指数为 1.0 (表 3-5),则加入 0.01mg/L、0.04mg/L、0.1mg/L Cd^{2+} 时的相对光解速率分别为 0.92、0.86、0.73。

Pb^{2+} 的存在对 SDBS 的光降解均起到了抑制作用,浓度为 0.04mg/L 时的抑制作用最大,相对光解速率为 0.85,而 Pb^{2+} 浓度为 0.01mg/L 和 0.1mg/L 时的光解速率分别为 0.92 和 0.93。具体数据如表 3-5 所示。

对于 Cu^{2+} 产生这种影响的原因可能是, Cu^{2+} 氧化能力比较弱,没有在高压汞灯照射下激发形成其它的氧化性基团且自身可以和反应体系中光照光产生的 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,生成氧化能力较弱的 OH^- 。在加入高浓度的 Cu^{2+} 时, Cu^{2+} 和水分子形成浅蓝色的络合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 使得体系的透光率降低,屏蔽了下层的分子^[120],从而使得 SDBS 的光解率降低。

对于其它三种重金属离子,在不同添加浓度时对 SDBS 的光反应影响不同,说明这三种重金属离子对 SDBS 的影响存在一个浓度极值。但具体机理至今还尚不清楚,有待于进一步研究。

表 3-5 DW 中不同浓度金属离子对 SDBS 的光反应的影响

| 反应条件 | 速率常数 (k/min^{-1}) | 半寿期 (min) | 相对比率 | 相关系数 R^2 |
|-------------------------------------|--|--------------|------|---------------|
| Hg/DW | 0.0233 | 29.75 | 1.00 | 0.9912 |
| Hg/DW/ Cu^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0184 | 37.67 | 0.79 | 0.9969 |
| Hg/DW/ Cu^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0221 | 31.36 | 0.95 | 0.9959 |
| Hg/DW/ Cu^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0227 | 30.53 | 0.97 | 0.9936 |
| Hg/DW/ Zn^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0166 | 41.75 | 0.71 | 0.9974 |
| Hg/DW/ Zn^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0231 | 30.01 | 0.99 | 0.9933 |
| Hg/DW/ Zn^{2+} (0.01mg/L) | 0.0259 | 27.76 | 1.11 | 0.9885 |
| Hg/DW/ Cd^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0169 | 41.01 | 0.73 | 0.996 |
| Hg/DW/ Cd^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0200 | 34.66 | 0.86 | 0.9969 |
| Hg/DW/ Cd^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0214 | 32.39 | 0.92 | 0.9832 |
| Hg/DW/ Pb^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0217 | 31.94 | 0.93 | 0.9848 |

| | | | | |
|------------------------------------|--------|-------|------|--------|
| Hg/DW/Pb ²⁺ (0.04 mg/L) | 0.0198 | 35.01 | 0.85 | 0.9881 |
| Hg/DW/Pb ²⁺ (0.01 mg/L) | 0.0213 | 30.01 | 0.92 | 0.9972 |

2. SSW 中不同浓度的金属离子对 SDBS 光解反应的影响

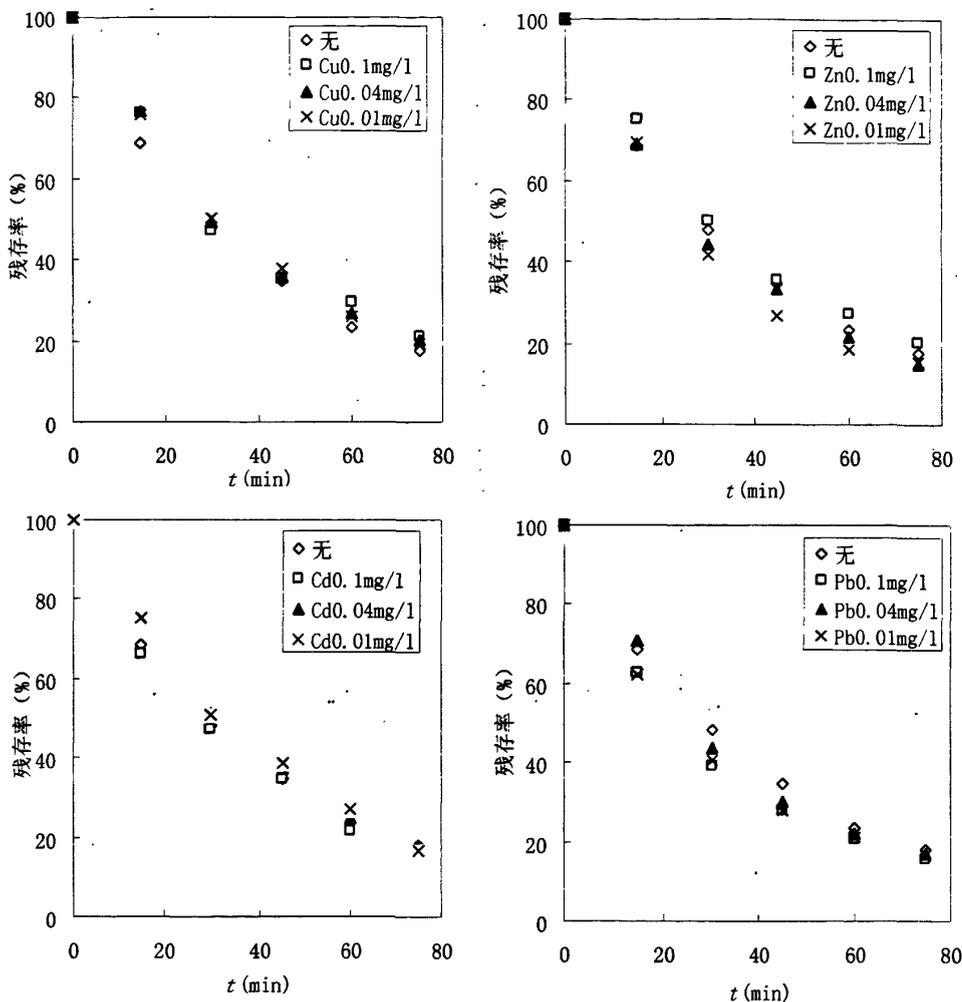


图 3-11 不同浓度金属离子对 SSW 中 SDBS 光反应的影响

在 SSW 中，比较不同浓度的 Cu²⁺对 SDBS 光反应的影响，总体来说，随着 Cu²⁺浓度的增加，反应速率常数呈下降的趋势。这种趋势与 DW 所得的结果是一致的。对于 Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 三种重金属离子对 SDBS 降解的影响，与 DW 中所得出的结论大不相同。除了加入 0.1mg/L 的 Zn²⁺能抑制 SDBS 的降解外，各种浓度的 Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺都不同程度地促进了 SDBS 的光反应。而且 Cd²⁺、Pb²⁺

对 SDBS 光降解的促进作用相似,均为随着添加浓度的增大,促进作用逐渐增大。在 SSW 中,四种重金属离子对 SDBS 光降解反应的影响与 DW 中的相差很大,可能是由于溶液介质与重金属离子相互作用的结果,从而产生了不同的实验结果。具体数据如表 3-6 所示。

表 3-6 SSW 中不同浓度金属离子对 SDBS 的光反应的影响

| 反应条件 | 速率常数 (k/min^{-1}) | 半寿期 (min) | 相对比率 | 相关系数 R^2 |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------|------|---------------|
| Hg/SSW | 0.0227 | 30.53 | 1.00 | 0.9962 |
| Hg/SSW/ Cu^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0207 | 33.48 | 0.91 | 0.9842 |
| Hg/SSW/ Cu^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0218 | 31.79 | 0.96 | 0.9944 |
| Hg/SSW/ Cu^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0222 | 31.22 | 0.98 | 0.9972 |
| Hg/SSW/ Zn^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0216 | 32.09 | 0.95 | 0.9961 |
| Hg/SSW/ Zn^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0253 | 27.40 | 1.11 | 0.9864 |
| Hg/SSW/ Zn^{2+} (0.01mg/L) | 0.0252 | 27.50 | 1.11 | 0.9797 |
| Hg/SSW/ Cd^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0246 | 28.18 | 1.08 | 0.9977 |
| Hg/SSW/ Cd^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0236 | 29.37 | 1.04 | 0.9980 |
| Hg/SSW/ Cd^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0235 | 29.49 | 1.03 | 0.9915 |
| Hg/SSW/ Pb^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0245 | 28.29 | 1.08 | 0.9856 |
| Hg/SSW/ Pb^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0241 | 28.76 | 1.06 | 0.9914 |
| Hg/SSW/ Pb^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0239 | 29.00 | 1.05 | 0.9848 |

3.NSW 中不同浓度的金属离子对 SDBS 光解反应的影响

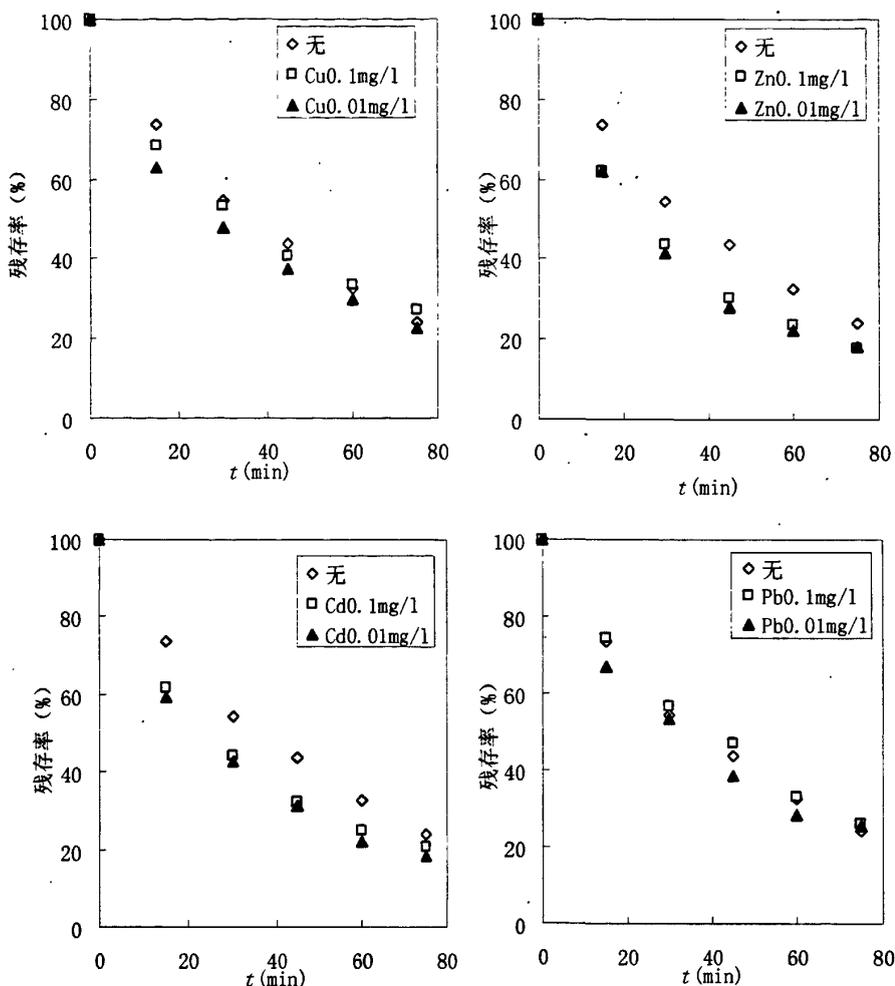


图 3-12 不同浓度金属离子对 SSW 中 SDBS 光反应的影响

由表 3-2 可以看出，在 NSW 中，当 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的添加浓度为 0.01mg/L 时，对 SDBS 的光解几乎没有影响，速率常数变化很小。当两种重金属离子的添加浓度为 0.1mg/L 时，均起到了抑制作用。 Cd^{2+} 的加入促进了光反应的进行，且随着浓度的增大，促进作用增强，这一影响作用与 SSW 中的相似。而不同浓度的 Zn^{2+} 起的作用相差不大，对 SDBS 的光反应起到较大的促进作用，这一结果与 DW 中所得出的结论相差较大。

根据上述结果，加入的重金属离子在 NSW、SSW 和 DW 中所表现出的作用不同，而且与已有研究文献也不尽相同^[84,85,87]。说明反应物、重金属离子与溶液中含有的其他物质之间具有相互作用，从而在不同的实验中产生了促进或抑制的

效果，但是其作用机理目前仍不甚清楚，还需要进一步研究。具体数据如表 3-7 所示。

表 3-7 NSW 中不同浓度金属离子对 SDBS 的光反应的影响

| 反应条件 | 速率常数 (k/min^{-1}) | 半寿期 (min) | 相对比率 | 相关系数 R^2 |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------|------|---------------|
| Hg/NSW | 0.0184 | 37.67 | 1.00 | 0.9868 |
| Hg/NSW/ Cu^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0171 | 40.53 | 0.93 | 0.9864 |
| Hg/NSW/ Cu^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0181 | 38.51 | 0.98 | 0.9812 |
| Hg/NSW/ Cu^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0189 | 36.67 | 1.03 | 0.9832 |
| Hg/NSW/ Zn^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0226 | 30.67 | 1.23 | 0.9885 |
| Hg/NSW/ Zn^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0224 | 30.94 | 1.22 | 0.9756 |
| Hg/NSW/ Zn^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0226 | 30.67 | 1.23 | 0.9885 |
| Hg/NSW/ Cd^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0209 | 33.16 | 1.14 | 0.9788 |
| Hg/NSW/ Cd^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0214 | 32.39 | 1.16 | 0.9856 |
| Hg/NSW/ Cd^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0224 | 30.94 | 1.22 | 0.9825 |
| Hg/NSW/ Pb^{2+} (0.1 mg/L) | 0.0178 | 38.94 | 0.97 | 0.9957 |
| Hg/NSW/ Pb^{2+} (0.04 mg/L) | 0.0170 | 40.77 | 0.92 | 0.9950 |
| Hg/NW/ Pb^{2+} (0.01 mg/L) | 0.0185 | 37.47 | 1.01 | 0.9845 |

3.1.3.5 光敏剂激发

本实验选择丙酮和腐殖酸作为光敏剂，添加浓度为 0.1mg/L 的光敏剂对 SDBS 在三种介质中光降解反应的作用如下：

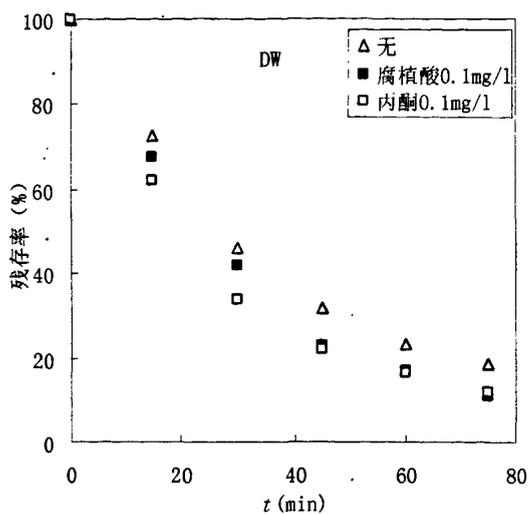


图 3-13 水中光敏剂对 SDBS 光反应的影响

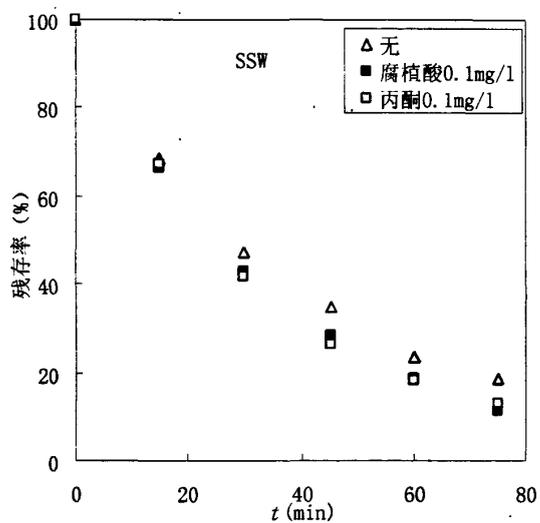


图 3-14 人工海水中光敏剂对 SDBS 光反应的影响

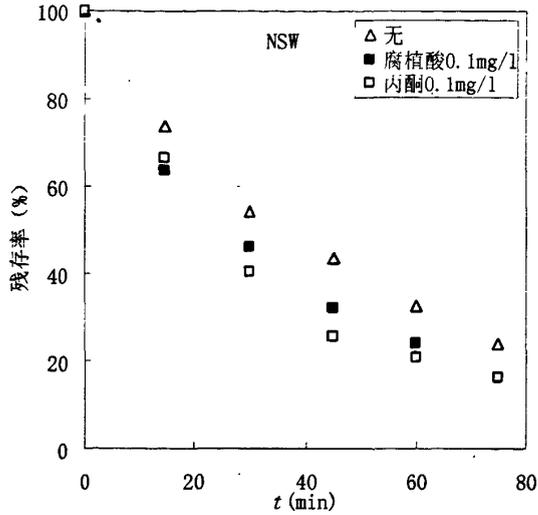


图 3-15 天然海水中光敏剂对 SDBS 光反应的影响
表 3-8 光敏剂对 SDBS 在不同溶液介质中光解反应的影响

| 反应条件 | 速率常数 (k/min^{-1}) | 半寿期 (min) | 相对比率 | 相关系数 R^2 |
|-----------------------|---------------------------------|--------------|------|---------------|
| Hg/DW | 0.0233 | 29.75 | 1.00 | 0.9912 |
| Hg/DW/丙酮 (0.1 mg/L) | 0.0289 | 23.98 | 1.24 | 0.9836 |
| Hg/DW/腐殖酸 (0.1 mg/L) | 0.03 | 23.10 | 1.29 | 0.9935 |
| Hg/SSW | 0.0227 | 30.53 | 1.00 | 0.9962 |
| Hg/SSW/丙酮 (0.1 mg/L) | 0.0255 | 27.19 | 1.12 | 0.9881 |
| Hg/SSW/腐殖酸 (0.1 mg/L) | 0.0246 | 28.18 | 1.11 | 0.9915 |
| Hg/NSW | 0.0184 | 37.67 | 1.00 | 0.9868 |
| Hg/NSW/丙酮 (0.1 mg/L) | 0.0249 | 27.84 | 1.35 | 0.9767 |
| Hg/NSW/腐殖酸 (0.1 mg/L) | 0.0202 | 34.31 | 1.10 | 0.9884 |

(注: 相对比率=加入丙酮和腐殖酸后 SDBS 的降解速率常数/未加丙酮和腐殖酸时 SDBS 的降解速率常数)

A 腐殖酸对 SDBS 光反应的影响

腐殖酸 (HA) 是天然水体中有机物的主要成分之一, 其对有机物光解的影响也受到了研究者的重视。

从实验得出的结果可以清楚看到, 腐殖酸在不同的介质条件下, 都表现出光敏作用, 其中在去离子水中表现出的促进作用最强, 以未加入腐殖酸时的光解速率常数为相对光解指数 1.0, 则加入腐殖酸后的相对光解速率提高到 1.29, 而在

人工海水和天然海水介质中促进作用较弱。很显然，光敏剂的作用与光反应溶液介质是密不可分的。此实验也从另一个角度证明了介质对光反应的影响是不容忽视的。具体数据如表 3-8 所示。

B 丙酮对 SDBS 光反应的影响

实验结果表明，光敏剂丙酮在不同的介质条件下，都表现出一定的光敏作用，在太阳光照射下，SDBS 在水体中直接光解很微量，间接光解为其主要光解过程。其光解主要通过环境中广泛存在的光敏剂转移光能而发生。从以上的结果中可以看出丙酮在三种介质中对 SDBS 的光反应都起到促进作用。在天然海水中促进的程度最大，以未加丙酮时的光解速率常数为相对光解指数 1.0，则加入丙酮后的相对光解速率提高到 1.35，提高了 35%。在人工海水中丙酮对光反应的促进作用最弱，光解速率提高了 12%。这说明在三种介质中的影响程度不同，这与三种介质中所含的物质有关。具体数据如表所示。

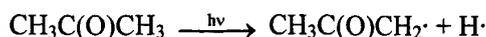
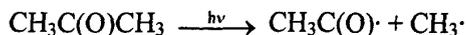
实验结果表明，光敏剂丙酮在不同的介质条件下，都表现出一定的光敏作用，其中在SSW中的作用最为突出。很显然，光敏剂的发生作用与光反应溶液介质是密不可分的。此实验也从另一个角度证明了介质对光反应的影响是不容忽视的。将光敏剂加入反应溶液前后，一般会因不同的实验条件而产生不同的结果，有机物光降解反应的变化在理论上主要会出现两种情况：

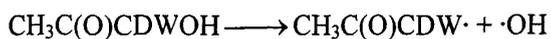
(1) 光敏剂自身基本维持稳定，而促进了反应物对光子的吸收，起到了传能的催化作用，加速了有机物的降解；

(2) 在实验条件下，光敏剂自身发生了光降解，不但没有促进反应物的光解，反而与反应物竞争吸收光能，抑制反应。

本实验发生的是第一种情况。原因可能如下：

丙酮在光子的作用下可进行 C-C 键的 α -断裂形成自由基对，可以有效促进有机物的光氧化。即^[153]





可见,如果要强化丙酮促进 SDBS 的光降解,充入足量的氧气也是很重要的。
3.1.3.5 pH 检测

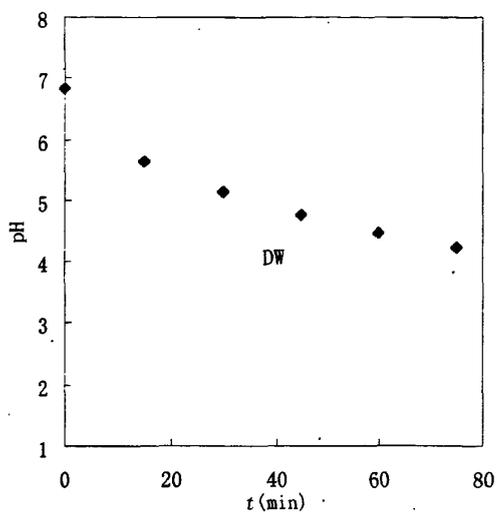


图 3-16 DW 中 SDBS 光解反应的 pH 变化

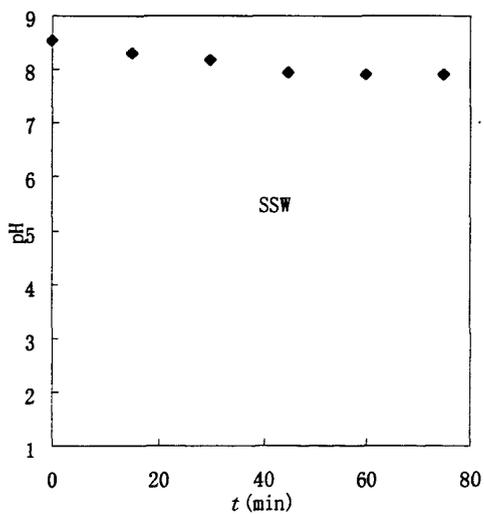


图 3-17 SSW 中 SDBS 光解反应的 pH 变化

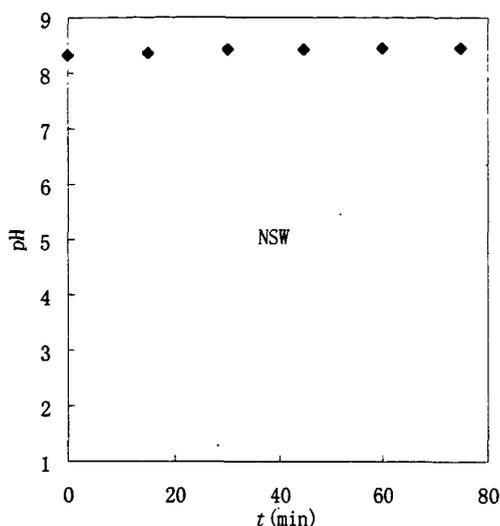


图 3-18 NSW 中 SDBS 光解反应的 pH 变化

如上图所示, 在光照实验的进行过程中对光反应液进行 pH 检测发现在去离子水中 SDBS 的 pH 都有降低的趋势, 说明在 SDBS 的光降解过程中, 有酸性物质生成, 但在人工海水和天然海水中 pH 变化不明显, 这与人工海水和天然海水是一个复杂的缓冲体系有关。

3.1.4 小结

由 SDBS 光化学降解反应的全部实验结果, 可以得出以下几个主要的结论:

1. 水体中 SDBS 在太阳光下降解较慢, 但经高压汞灯照射激发则发生光化学降解, 其浓度变化明显。

2. SDBS 的光反应动力学研究结果显示, 在光降解反应过程中, 反应常数基本维持稳定, 表现上符合一级反应动力学行为。因此, 根据一级反应原理, 计算出 SDBS 在符合一级动力学反应阶段的速率常数 (k), k 值在不同的体系中变化范围为 $0.0169 \text{ min}^{-1} \sim 0.0289 \text{ min}^{-1}$ 。

3. 实验中的许多因素都能够影响 SDBS 在水体中的光降解反应, 具体作用如下:

a. 照射光源: SDBS 水溶液在天然日光下光降解反应不明显, 而高压汞灯能够有效激发 SDBS 的光降解, 且 SDBS 在 500W 高压汞灯照射下的光解速率明显大于其在 300W 高压汞灯照射下的光解速率。这主要是由于 SDBS 的光降解受光

强的影响较大。光照强度越大,也就是光的能量越大,可能更有利于产生单线态氧,从而加快了 SDBS 的降解。

b.溶液介质: 300W 高压汞灯下, SDBS 在三种不同介质中都较易降解,降解速率大小顺序为去离子水>人工海水>天然海水。照射 90min 左右在去离子水、人工海水和天然海水中的残存率分别为 17.42%、18.42%和 24.01%。

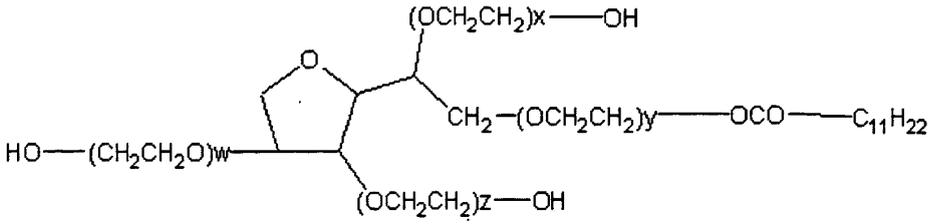
c.重金属离子: 重金属离子对光反应的影响,与溶液介质有一定的关系。四种重金属离子在不同浓度,不同介质中的作用不尽相同,作用大小也有所不同。总的来说,在所选取的实验条件下除不同浓度的 Zn^{2+} 对光反应会起到不同程度地促进作用外, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在不同浓度,在不同介质中对 SDBS 的光降解反应均表现出不同程度地促进或抑制作用。

d.光敏剂: 在三种介质中,加入浓度为 0.1mg/L 的光敏剂丙酮和腐殖酸,结果发现它们对 SDBS 的光解都起到了促进作用,光敏剂的影响与介质的影响相结合导致不同的影响结果的产生。

4.pH 检测: 在光照实验的进行过程中对光反应液进行 pH 检测发现在去离子水中 SDBS 的 pH 都有降低的趋势,说明在 SDBS 的光降解过程中,有酸性物质生成,但在人工海水和天然海水中 pH 变化不明显,这与人工海水和天然海水是一个复杂的缓冲体系有关。

3.2 吐温 80 光氧化降解动力学研究

吐温 80: 英文名为 Emulsifier -80; Tween-80, 乳化剂 80, 琥珀色油状液体,为聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂。相对密度 1.08,黏度 425mPa·s,闪点>149℃,酸值<2,羟值 65~80,HLB 值 15.0,分子式为 $C_{64}H_{124}O_{26}$,平均分子量为 1310。有脂肪味,能溶解于水和多数有机溶剂,不溶于矿物油,植物油。用作油/水型乳化剂,也可用作增溶剂、稳定剂、扩散剂、抗静电剂、纤维润滑剂。它也用作食品、化妆品的乳化剂、合成纤维油剂的乳化剂、柔软剂和润滑剂。



其中 $x+y+z+w=80$

图 3.19 Tween-80 的结构示意图

3.2.1 确定光降解反应的发生

3.2.1.1 KI-I₂ 分光光度法

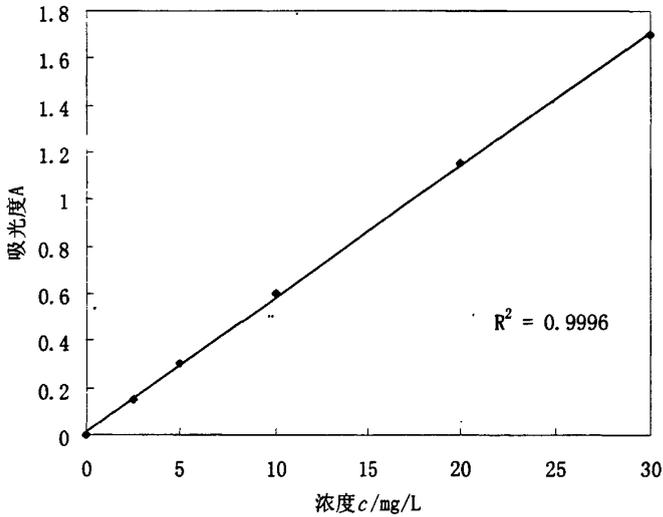


图 3-20 KI-I₂ 分光光度法标准曲线

在 500W 高压汞灯 (Hg) 照射下, 溶解于去离子水的吐温 80 迅速降解。溶液中吐温 80 浓度随光照时间的增大不断减少, 每隔 20min 取样, 用 KI-I₂ 分光光度法进行检测, 绘制其残存率与时间关系曲线。

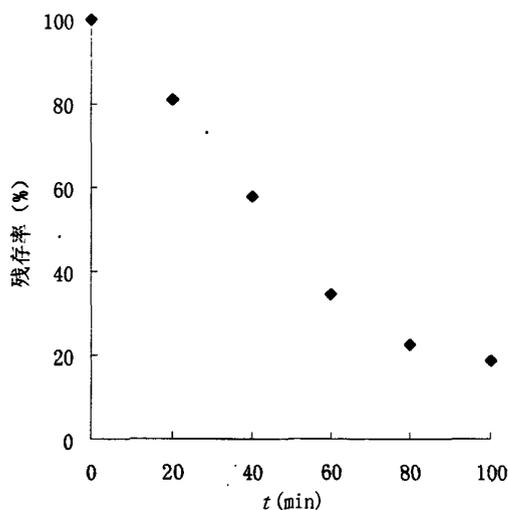


图 3-21 500 W 高压汞灯照射下吐温 80 在 DW 中的光反应

从图中 3-21 可以看出在 500W 高压汞灯照射下,吐温 80 的残存率逐渐减小,100min 后降解了约 80%。以上结果可以确定吐温 80 溶解于水体中,在高压汞灯的照射下发生了显著的光降解。根据此结论,在以后的实验中开始进行光反应动力学研究。

3.2.2 反应状况分析及动力学计算

在了解吐温 80 光解反应中浓度变化的基础上,可以计算各种动力学参数,并描述其动力学行为。吐温 80 在光反应初期就开始迅速降解,反应速率常数(k)维持恒定,符合一级反应动力学行为。

根据一级动力学反应方程式:

$$\ln(C_t/C_0) = -kt$$

其中, C_0 为初始浓度, C_t 为一定照射时间后浓度, k 为反应速率常数 (min^{-1}), t 为照射时间(min)。将 $-\ln(C_t/C_0)$ 对时间 t 作图,可以得到一条直线,这条直线的斜率就是一级光反应速率常数 k ,其半衰期 $\tau = \ln 2/k$ 。

3.2.3 不同影响因素的作用

3.2.3.1 溶液介质

将吐温 80 分别溶解在去离子水、人工海水、天然海水三种介质中,在光源

高压汞灯下分别进行光降解反应，残存率如图 3-21 所示：

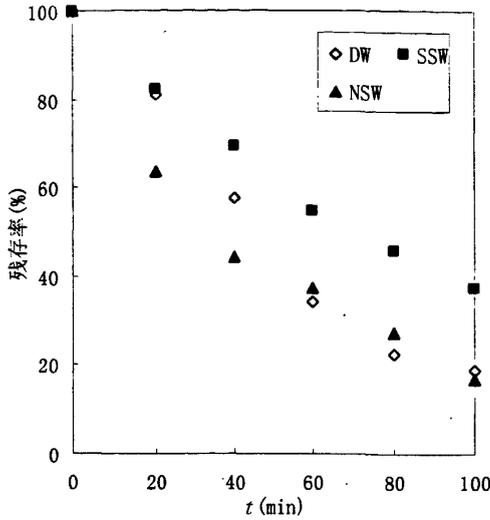


图 3-22 吐温 80 在三种不同的介质中的光降解反应

表 3-9 Tween80 在高压汞灯下三种不同介质中的光解比较

| 介质 | 光解动力学方程 | R^2 | 速率常数/ min^{-1} | 半寿期/ min | 相对光解速率 |
|-----|--------------------------|--------|----------------------------|-------------|--------|
| DW | $c_t=8.662e^{-0.0183t}$ | 0.9883 | 0.0183 | 37.88 | 1.00 |
| SSW | $c_t=10.352e^{-0.0098t}$ | 0.9986 | 0.0098 | 70.73 | 0.54 |
| NSW | $c_t=13.819e^{-0.0135t}$ | 0.9722 | 0.0135 | 51.34 | 0.74 |

在 DW、SSW、NSW 中 Tween80 的半寿期分别为 37.88min、51.34min、70.73min。以 Tween80 在去离子水中的光降解速率常数为相对光解指数 1.0，则它在人工海水、天然海水中的相对光解速率分别为 0.54、0.74(表 3-9)。显然在去离子水中的光解速率大于在人工海水和天然海水中的光解速率，这与阴离子表面活性剂 SDBS 得出的结论一致。但 Tween80 在天然海水中降解速率大于在人工海水中的降解速率，与阴离子表面活性剂 SDBS 的光解情况相反。

3.2.3.2 重金属离子

3.2.3.2.1 同种浓度的金属离子对不同介质中 Tween80 光反应的影响

1. DW 中不同浓度的金属离子对 Tween80 光解反应的影响

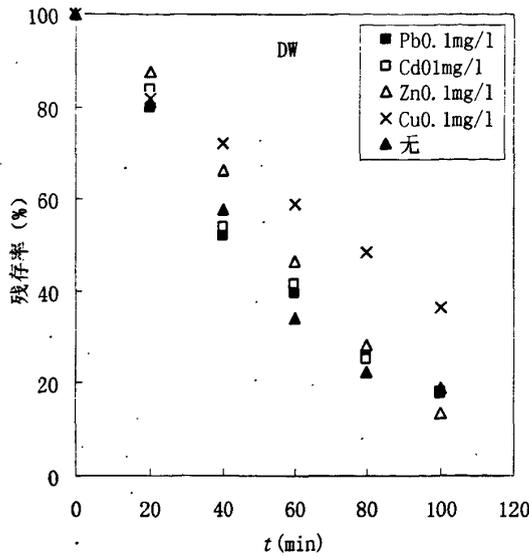


图 3-23 0.1mg/L 不同重金属离子对 DW 中 Tween80 光反应的影响

从图 3-23 中可以看出，在高压汞灯照射下，Tween80 在去离子水中降解的速率很快。加入浓度为 0.1mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 时，只有 Zn^{2+} 对 Tween80 的光化学反应表现出较弱地促进作用，这一结论和文献报道的 Zn^{2+} 对二甲基硫光反应影响的结论相一致^[101]。而 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 都不同程度地抑制了 Tween80 的光化学反应，其中 Cu^{2+} 抑制作用最明显，以未加重金属时的光解速率常数为相对光解指数 1.0，则加入 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 后的相对光解速率分别为 0.96、0.97、1.07、0.54。具体数据如表 3-10 所示：

表 3-10 重金属离子对去离子水中 Tween80 光解的影响

| 反应条件 | 速率常数/ min ⁻¹ | 半寿期/ min | R ² | 相对光解 速率 |
|--------------------|----------------------------|-------------|----------------|------------|
| DW | 0.0183 | 37.88 | 0.9883 | 1.00 |
| 加 Pb^{2+} | 0.0176 | 70.73 | 0.9938 | 0.96 |
| 加 Cd^{2+} | 0.0177 | 39.16 | 0.9883 | 0.97 |
| 加 Zn^{2+} | 0.0195 | 35.55 | 0.9876 | 1.07 |
| 加 Cu^{2+} | 0.0098 | 70.73 | 0.9873 | 0.54 |

2. SSW 中不同浓度的金属离子对 Tween80 光解反应的影响

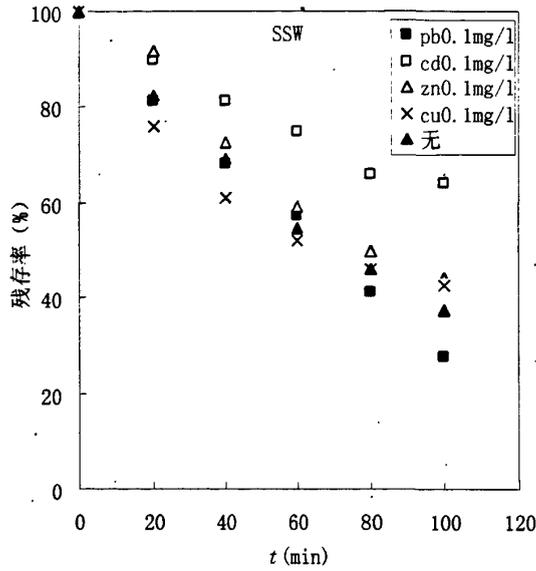


图 3-24 0.1mg/L 不同重金属离子对 SSW 中 Tween80 光反应的影响

在 SSW 中加入浓度为 0.1mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 四种金属离子，从图 3-24 中不难看出它们对光反应的影响作用与在介质去离子水中有明显不同，在 SSW 中，只有 Pb^{2+} 对 Tween80 的光化学反应表现出较强的促进作用，降解速率提高了 26%，而 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 都不同程度地抑制了 Tween80 的光化学反应，其中 Cd^{2+} 抑制作用最明显。以未加入重金属时的光解速率常数为相对光解指数 1.0，则加入 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 后的相对光解速率分别为 1.26、0.47、0.89、0.86。具体数据如表 3-11 所示。

表 3-11 重金属离子对人工海水中 Tween80 光解的影响

| 反应条件 | 速率常数/ min ⁻¹ | 半寿期/ min | R^2 | 相对光解 速率 |
|--------------------|----------------------------|-------------|--------|------------|
| SSW | 0.0098 | 70.73 | 0.9986 | 1.00 |
| 加 Pb^{2+} | 0.0123 | 56.35 | 0.9776 | 1.26 |
| 加 Cd^{2+} | 0.0046 | 150.68 | 0.9855 | 0.47 |
| 加 Zn^{2+} | 0.0087 | 79.67 | 0.9900 | 0.89 |
| 加 Cu^{2+} | 0.0084 | 82.52 | 0.9689 | 0.86 |

3. NSW 中不同浓度的金属离子对 Tween80 光解反应的影响

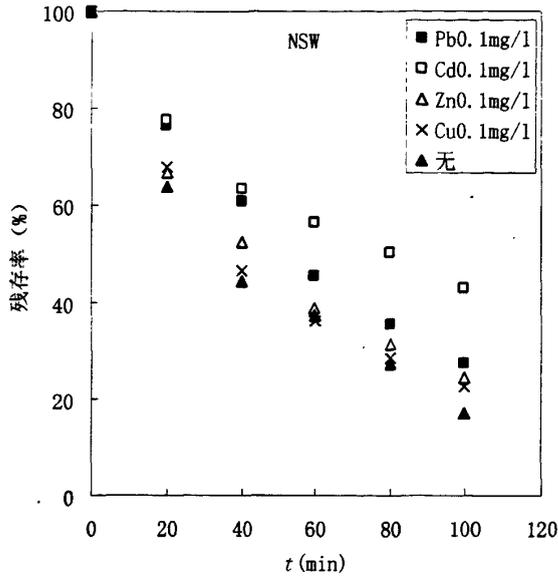


图 3-25 0.1 mg/L 不同重金属离子对 NSW 中 Tween80 光反应的影响

从图 3-25 中可以看出, 高压汞灯下, 在 NSW 中加入 0.1mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 四种金属离子, 只有 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 对 Tween80 的光化学反应表现出抑制作用, 而 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 不同程度地促进了 Tween80 的光化学反应, 以 Tween80 在天然海水中以高压汞灯为光源的光解速率常数为相对光解指数 1.0, 则加入 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 后的相对光解速率分别为 0.96、0.60、1.06、1.09。具体数据如表 3-12 所示。

表 3-12 重金属离子对天然海水中 Tween80 光解的影响

| 反应条件 | 速率常数/ min^{-1} | 半寿期/ min | R^2 | 相对光解 速率 |
|--------------------|----------------------------|-------------|--------|------------|
| NSW | 0.0135 | 51.33 | 0.9772 | 1.00 |
| 加 Pb^{2+} | 0.0130 | 53.32 | 0.9994 | 0.96 |
| 加 Cd^{2+} | 0.0081 | 85.57 | 0.9766 | 0.60 |
| 加 Zn^{2+} | 0.0143 | 48.47 | 0.9865 | 1.06 |
| 加 Cu^{2+} | 0.0147 | 40.53 | 0.9864 | 1.09 |

3. 2. 3. 2. 2 不同种浓度的金属离子对不同介质中 Tween80 光反应的影响

由以上的结果可知, 相同浓度的重金属离子对不同介质中的 SDBS 降解的影响不同。为了更好的了解重金属离子对 Tween80 光降解的影响, 我们在介质 NSW 中改变不同重金属离子的添加浓度以观察其对 Tween80 光反应的影响。在 NSW

中分别加入 0.01mg/L 和 0.1 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} ，讨论添加不同重金属离子浓度时，Tween80 的光降解反应情况。

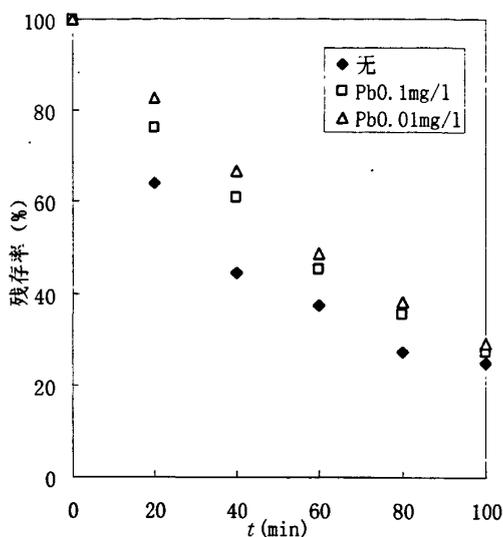


图 3-26 不同浓度的 Pb^{2+} 对 NSW 中 Tween80 光反应的影响

从图 3-26 可以看出，在 NSW 中，当添加 Pb^{2+} 的浓度为 0.01mg/L 时，抑制了 Tween80 的光降解，而且随着添加浓度的增大，抑制作用越明显。以 Tween80 在天然海水中以高压汞灯为光源的光解速率常数为相对光解指数 1.0，则加入 0.01mg/L、0.1mg/L 的 Pb^{2+} 时的相对光解速率分别为 0.96、0.93（表 3-13）。

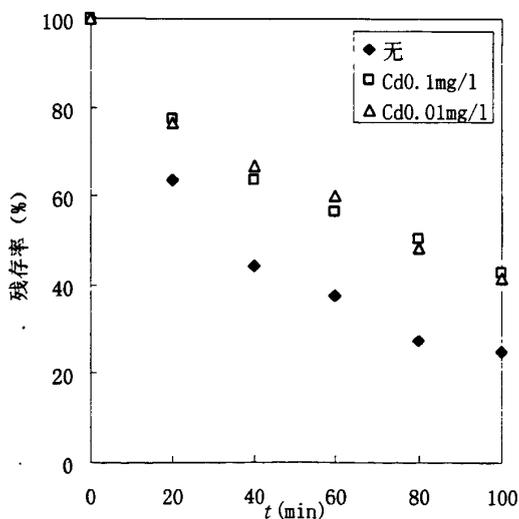


图 3-27 不同浓度的 Cd^{2+} 对 NSW 中 Tween80 光反应的影响

从图 3-27 中可以看出, 在 NSW 中, 当添加 Cd^{2+} 的浓度为 0.01mg/L 时, 抑制了 Tween80 的光降解, 而且随着添加浓度的增大, 抑制作用越明显。以 Tween80 在天然海水中以高压汞灯为光源的光解速率常数为相对光解指数 1.0, 则加入 0.01mg/L 、 0.1mg/L 的 Cd^{2+} 时的相对光解速率分别为 0.62、0.60 (表 3-13), 显然抑制作用相当明显。

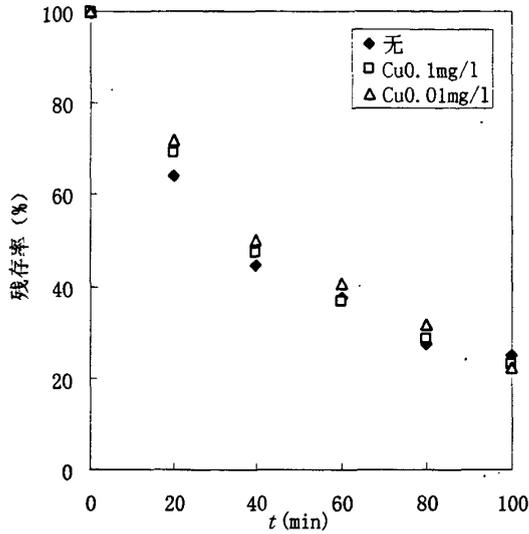


图 3-28 不同浓度的 Cu^{2+} 对 NSW 中 Tween80 光反应的影响

由图 3-28 可以看出, 在 NSW 中, 当添加 Cu^{2+} 的浓度为 0.01mg/L 时, 促进了 Tween80 的光降解, 而且随着添加浓度的增大, 促进作用越大。以 Tween80 在天然海水中以高压汞灯为光源的光解速率常数为相对光解指数 1.0, 则加入 0.01mg/L 、 0.1mg/L 的 Cu^{2+} 时的相对光解速率分别为 1.08、1.09 (表 3-13), 这与 SDBS 光降解试验中得出的结论截然相反。

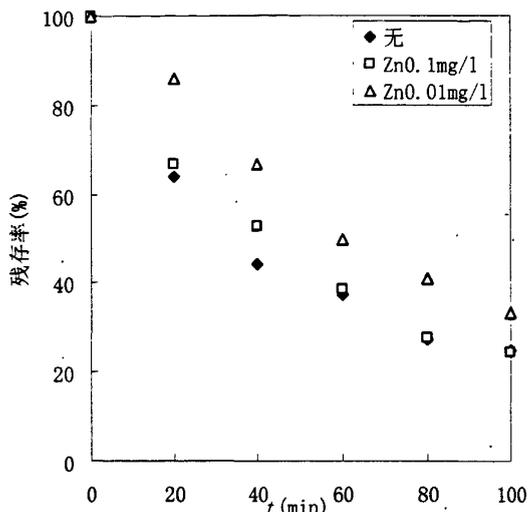


图 3-29 不同浓度的 Zn²⁺对 NSW 中 Tween80 光反应的影响

由图 3-29 可以看出，在 NSW 中，当添加 Zn²⁺的浓度为 0.1mg/L 时，促进了 Tween80 的光降解，当添加 Zn²⁺的浓度为 0.01mg/L 时，抑制了 Tween80 的光降解，。以 Tween80 在天然海水中以高压汞灯为光源的光解速率常数为相对光解指数 1.0，则加入 0.01mg/L、0.1mg/L 的 Zn²⁺时的相对光解速率分别为 0.85、1.06（表 3-13）。

表 3-13 不同种浓度的金属离子对不同介质中 Tween80 光反应的影响

| 反应条件 | 速率常数 /min ⁻¹ | 半寿期/min | 相对比率 | R ² |
|-----------------------------------|-------------------------|---------|------|----------------|
| NSW | 0.0135 | 51.34 | 1.00 | 0.9722 |
| NSW / Pb ²⁺ (0.1mg/L) | 0.0125 | 55.45 | 0.93 | 0.9951 |
| NSW / Pb ²⁺ (0.01mg/L) | 0.0130 | 53.32 | 0.96 | 0.9994 |
| NSW / Cd ²⁺ (0.1mg/L) | 0.0081 | 85.57 | 0.60 | 0.9761 |
| NSW / Cd ²⁺ (0.01mg/L) | 0.0084 | 82.52 | 0.62 | 0.9852 |
| NSW/ Zn ²⁺ (0.1mg/L) | 0.0143 | 48.47 | 1.06 | 0.9865 |
| NSW / Zn ²⁺ (0.01mg/L) | 0.0115 | 60.27 | 0.85 | 0.9939 |
| NSW / Cu ²⁺ (0.1mg/L) | 0.0147 | 47.15 | 1.09 | 0.9845 |
| NSW / Cu ²⁺ (0.01mg/L) | 0.0146 | 47.47 | 1.08 | 0.9940 |

3. 2. 3. 3 光敏剂激发

本实验选择丙酮作为光敏剂，添加浓度为 0.1mg/L 光敏剂对 Tween80 在三种介质中光降解反应的作用如图 3-29~3-31 所示：

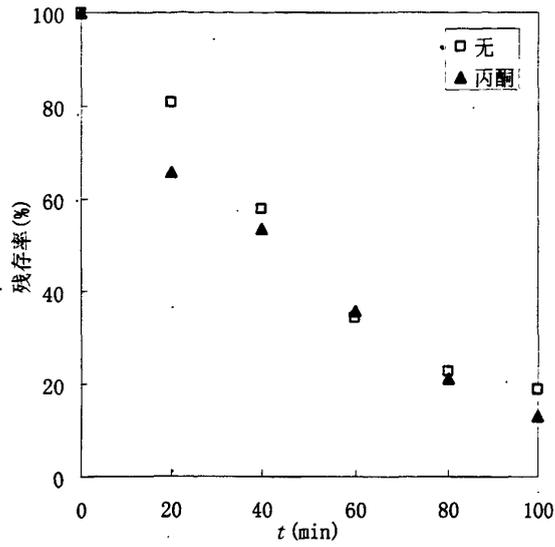


图 3-30 丙酮对 DW 中 Tween80 光反应的影响

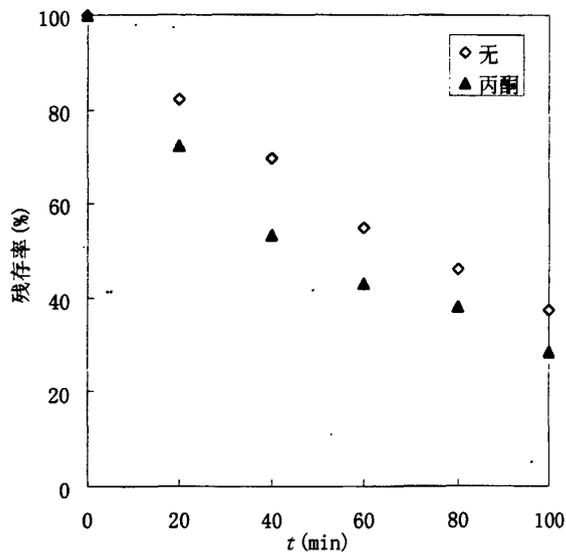


图 3-31 丙酮对 SSW 中 Tween80 光反应的影响

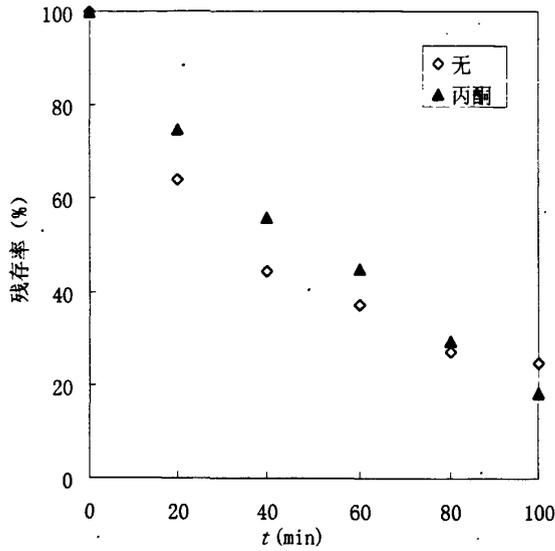


图 3-32 丙酮对 NSW 中 Tween80 光反应的影响

实验结果表明,光敏剂丙酮在不同的介质条件下,都表现出一定的光敏作用,其中在人工海水中的光敏效果最大,降解速率提高了 24%,而在去离子水和天然海水中光敏效果不是太明显,分别提高了 9%和 7%。此实验也从另一个角度证明了介质对光反应的影响是不容忽视的。其具体作用比较如表 3-14 所示。

表 3-14 光敏剂对 Tween80 在不同溶液介质中光解反应的影响

| 反应条件 | 速率常数 (k/min^{-1}) | 半寿期 (min) | 相关系数 R^2 | 相对比率 |
|----------------------|---------------------------------|--------------|---------------|------|
| Hg/DW | 0.0183 | 37.88 | 0.9883 | 1.00 |
| Hg/DW/丙酮 (0.1 mg/L) | 0.0199 | 34.83 | 0.9848 | 1.09 |
| Hg/SSW | 0.0098 | 70.73 | 0.9986 | 1.00 |
| Hg/SSW/丙酮 (0.1 mg/L) | 0.0122 | 56.81 | 0.9820 | 1.24 |
| Hg/NSW | 0.0135 | 51.33 | 0.9772 | 1.00 |
| Hg/NSW/丙酮 (0.1 mg/L) | 0.0144 | 48.13 | 0.9754 | 1.07 |

3.2.3 小结

由 Tween80 光化学降解反应的全部实验结果,可以得出以下几个主要的结论:

(1)在 2h 内, 500 W 高压汞灯照射下吐温 80 发生降解。在所选取的实验条件下, 吐温 80 的降解符合一级反应动力学行为。各种实验条件下速率常数(k)的变化范围为 $0.0046 \text{ min}^{-1} \sim 0.0183 \text{ min}^{-1}$ 。

(2)实验中的许多因素都能够影响 Tween80 在水体中的光降解反应, 具体作用如下:

a.溶液介质: 吐温 80 在人工海水中降解最慢, 天然海水与去离子水比较, 在去离子水中略快。

b.重金属离子不同的重金属离子对不同的物质表现出不同的作用, 本论文验证了四种重金属离子的存在影响了吐温 80 的光降解反应。通过改变金属离子的浓度观察其对光反应的影响, 证明了不同浓度的重金属离子对吐温 80 光降解反应的作用有所不同。

c.光敏剂: 在不同介质中光敏剂对吐温 80 的光降解都表现出促进作用, 促进作用大小依反应物及反应溶液介质而定。

4 总 结

本论文中, 主要以两种代表性的表面活性剂 SDBS、Tween80 作为研究对象, 进行了水体中光降解的模拟实验研究, 得出它们光降解情况并描述了其动力学行为, 探讨了光降解反应的机理。本论文还针对不同的反应物讨论了影响光降解反应的各种影响因素, 包括: 照射光源、溶液介质、重金属离子、光敏剂等。

本论文的主要实验结果如下:

2. 光降解情况

太阳光照射下, SDBS 在三种介质中的降解较慢, 90min 左右在去离子水、人工海水及天然海水中的降解率分别仅为 7.7%、6.3%和 9.5%。而在高压汞灯照射下, SDBS 降解很快, 其中在 500W 高压汞灯下比在 300W 降解的要快, 500W 高压汞灯 SDBS 在去离子水、人工海水及天然海水中的降解率分别为 97.2%、94.9%、90.5%。300W 高压汞灯下 SDBS 在去离子水、人工海水及天然海水中的降解率分别为 81.6%、82.3%、75.9%。由此可以看出 SDBS 在不同光源下的光解速率表现出很大的不同, 表现为: 500W 高压汞灯 > 300W 高压汞灯 > 太阳光。

500W 高压汞灯照射下, 2h 左右 Tween80 在去离子水、人工海水以及天然海水中的降解率分别为 81.2%, 62.7%, 75.2%。

3. 动力学研究

SDBS 在光降解反应前期, 反应常数基本维持稳定, 表观上符合一级反应动力学行为。因此, 根据一级反应原理, 计算出 SDBS 在符合一级动力学反应阶段的速率常数 (k)。 k 值在不同的体系中变化范围为 $0.0169 \text{ min}^{-1} \sim 0.0289 \text{ min}^{-1}$ 。

Tween80 的光降解符合一级动力学方程, 一级动力学反应阶段的速率常数 (k) 在不同的体系中变化范围为 $0.0046 \text{ min}^{-1} \sim 0.0183 \text{ min}^{-1}$ 。

4. 反应影响因素

(1) 光源: 通过比较照射光源对 SDBS 和 Tween80 反应的影响, 发现高压汞灯对光反应的激发效率明显高于天然日光, 而且在 500W 高压汞灯照射条件下比 300W 高压汞灯照射条件下降解速率要快, 这说明光源的强度对 SDBS 的光解有显著的影响。

(2) 溶液介质: 对于阴离子表面活性剂 SDBS, 去离子水中的反应速率明显高于人工海水和天然海水; 人工海水与天然海水相比, 人工海水反应速率略高。这说明天然海水中存在大量的溶解有机物, 吸收大部分光量子, 会产生光的“过滤效应”, 从而降低 SDBS 光降解反应速率。对于 Tween80, 去离子水中的反应速率明显高于人工海水和天然海水, 但天然海水与人工海水相比, 天然海水要高于人工海水, 可能是海水中的光敏剂促进了光反应。

(3) 重金属离子: 不同的重金属离子对于不同的物质表现出不同的作用, 验证了重金属离子的存在的确影响了 SDBS 和 Tween80 的光降解反应。在 SDBS 和 Tween80 的光降解反应实验中, 通过改变金属离子的浓度观察对反应的影响, 证明不同浓度的金属离子对 SDBS 光降解反应的作用有所不同。另外通过实验证明重金属离子对表面活性剂光降解反应的影响是溶液介质相互作用的结果。

(4) 光敏剂: 光敏剂对两种表面活性剂在不同介质中的光降解反应都表现出促进作用, 但是促进作用大小依反应物及反应溶液介质而定。

4.pH 检测: 在光照实验的进行过程中对 SDBS 溶液进行 pH 检测, 发现在去离子水中, SDBS 的 pH 都有降低的趋势, 说明在 SDBS 的光降解过程中, 有酸性物质生成。在人工海水和天然海水中变化不明显, 这是因为它们是一个缓冲体系。

总之，本论文以两种表面活性剂作为研究对象，较系统地研究了它们的光反应降解，并在分析反应的情况下，描述反应动力学行为和讨论影响因素等方面取得了一些有价值的研究数据和结果。

参考文献

- [1]Calvert J G, Pitts J N. Photochemistry. Wiley, New York, 1966: 899
- [2]Robinson N. Solar radiation. Elsevier, Amsterdam, 1967: 347
- [3]Armstrong F A J, Boalch G T. The ultraviolet absorption of seawater. J. Mar. Biol. Assoc., 1961, 41: 591-597
- [4]Zafiriou O C. Marine organic photochemistry previewed. Mar. Chem., 1977, 5: 497-522
- [5]Andelman J B, Suess M J. The photodecomposition of 3, 4-benzpyrene sorbed on calcium carbonate. In: Faust S D, Hunter J V, Organic Compounds in Aquatic Environments, Marcel Dekker, New York, 1971: 638
- [6]Joussot-Dubien J, Kadiri A. Photosensitized oxidation of ammonia by singlet oxygen in aqueous solution and in seawater. Nature, 1970, 227: 700-701
- [7]Bongiovanni R, Borgarello E, Pelizzetti E. Oil spills in aquatic environment: The chemistry and photochemistry at the water/oil interface. Chim. Ind. 1989, 71: 12-17
- [8]Literathy P, Haider S, Samban O, Morel G. Experimental studies on biological and chemical oxidation of dispersed oil in seawater. Water Sci. Tech. 1989, 24: 845-856
- [9]Payne J R, Phillips C R. Photochemistry of Petroleum in water. Environ. Sci. Technol., 1985, 19(7): 569-579
- [10]Tjessem K, Kobberstad O, Aaberg A. Photochemically induced interactions in Ekofisk crude oil. Chemosphere, 1983, 12(11/12): 1395-1406
- [11]Ducreux J, Berthou F, Bodennec G. Study of the weathering of a crude petroleum spread on the surface of seawater under natural conditions. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1986, 24: 85-111
- [12]Looström B. Swedish remote sensing systems for oil spill surveillance at sea. Oil & Petrochem. Pollut., 1983, 1(4): 235-241
- [13]Anba-Lurot F E, Guiliano M, Doumenq P, et al. Sensitized photooxidation of n-hexadecane in sea water: Identification of non-acidic photoproducts. Intern J Environ Anal Chem., 1996, 63(4): 289-299
- [14]Kirson U, Paalme L, Uibopuu H, et al. Photochemical oxidation of PAH and heteroaromatic analogs in different model conditions. Polycyclic Aromat Compd., 1993, 3: 103-109

- [15]Andersson J T. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles III. Photochemical stability of the potential oil pollution markers phenanthrenes and dibenzo-thiophenes. *Chemosphere*, 1993, 27(11): 2097-2102
- [16]Miller W L, Moran M A. Interaction of photochemical and microbial processes in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment. *Limnol Oceanogr.*, 1997, 42(6): 1317-1324
- [17]Mopper K, Zhou X, Kieber R J, et al. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, 1991, 353:60-62
- [18]Rontani J F, Grossi V, Faure R, et al. "Bound" 3-methylidene-7,11,15-trimethylhexadecane-1,2-diol: a new isoprenoid marker for the photodegradation of chlorophyll a in seawater. *Org. Geochem.*, 1994, 21(2): 135-142
- [19]Ali L N, Mantoura R F C, Rowland S J. The dissolution and photo-degradation of Kuwaiti crude oil in seawater. Part 1: Quantitative dissolution and analysis of the seawater-soluble fraction. *Mar Environ Res.*, 1995, 40(1): 1-17
- [20]赵云英, 杨庆霄. 溢油在海洋环境中的风化过程. *海洋环境科学*, 1997, 16(1): 45-52
- [21]Nicodem D E, Guedes C L B, Correa R J. Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a Brazilian intermediate crude oil. *Mar Chem.*, 1998, 63(1/2): 93-104
- [22]Andrady A L. Weathering of polyethylene (LDPE) and enhanced photodegradable polyethylene in the marine environment. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 39: 363-370
- [23]Valls M, Bayona J M, Albaiges J, et al. Fate of cationic surfactants in the marine environment. 2: Photooxidation of long-chain alkylamines in aqueous media. *Chemosphere*, 1990, 20(6): 599-607
- [24]冯良荣, 谢卫国, 吕绍洁, 邱发礼. TiO₂ 光催化氧化十二烷基苯磺酸钠[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, (2): 14-20.
- [25]王一茹, 刘长武, 蔡罗保等. 光诱导下农药的化学转化及其环境意义. *环境科学*, 1991, 12(2): 68-73
- [26]Lunestad B T, Samuelsen O B, Fjelde S, et al. Photostability of eight anti-bacterial agents in seawater. *Aquaculture*, 1995, 134(3-4): 217-225
- [27]沈国兴, 严国安, 彭金良等. 表面活性剂对藻类的生态毒理学研究 II: 毒性机理及其富集和降解. *环境科学进展*, 1999, 7(6): 131-140

- [28]王宝辉,张学佳,纪巍,匡丽,韩会君.表面活性剂环境危害性分析[J].化学进展,2007,26(9):1263-1267.
- [29]Utsunomiya A, Watanuki T, Matsushita K et al. Assessment of the toxicity of linear alkylbenzene sulfonate and quaternary alkylmmonium choride by measuring C-13-glycerol in *Dunaliella* sp.. *Chemosphere*, 1997, 3: 2479-2490.
- [30]冯良荣,谢卫国,吕绍洁,邱发礼.TiO₂光催化氧化十二烷基苯磺酸钠[J].环境污染治理技术与设备,2001,(2):14-20.
- [31]李晓东.光催化氧化法降解直链十二烷基苯磺酸钠的研究[D].四川联合大学硕士学位论文,1998.5.
- [32]李玉,俞志明,宋秀贤,母清林,孙松.胶州湾海水中阴离子表面活性剂的含量及分布[J].海洋与泥沼,2007,36(5):285-288.
- [33]Ali L N, Mantoura R F C, Rowland S J. The dissolution and photo-degradation of Kuwaiti crude oil in seawater. Part 2: A laboratory photo-degradation apparatus and photodegradation kinetics of a model seawater soluble hydrocarbon (phenanthrene). *Mar Environ Res.*, 1995, 40(2): 319-335
- [34]杨桂朋.关于海洋光化学反应的研究.海洋科学,1988,6:51-55
- [35]赖利 J P,切斯特 R.化学海洋学.海洋出版社(第一版),1992:382-428
- [36]科恩 D O,德里斯科 R L.有机光化学原理.科学出版社,1989
- [37]刘星娟,杜尧国,许峰等.天然水中十二烷基苯磺酸钠(DBS)的光解作用[J].环境化学,1986,5(5):55-59.
- [38] Hisao Hidaka, Jincai Zhao. Photodegradation of surfactants. 8. comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzyl dodecyl dimethyl ammonium chloride on the TiO₂ surface[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 2226—2230.
- [39]肖邦定,胡凯,刘剑彤等.非离子表面活性剂在人工光源辐照下的光催化降解[J].中国环境科学,1991,19(1):9—13.
- [40]蒋伟川,王琪全.水溶液中十二烷基苯磺酸钠的半导体光催化降解的研究[J].环境科学,1994,15(6):1-3.
- [41]杨勇 季民等 UV/H₂O₂处理LAS废水的研究 天津大学硕士学位论文.2006,6
- [42]吴敦虎,任淑芬,盛晓梅.紫外光照射水中腐殖酸分解的研究.环境化学,1985,4(3):56-60
- [43]齐斌,陈忠明,邵可声等.OH自由基引发的甲烷光化学氧化体系中有有机过氧化物的研究.

环境化学, 1998, 17(4): 309-313

[44]Nair M, Luo Z, Heller A, Rates of photocatalytic oxidation of crude oil on salt water on buoyant, cenosphere-attached titanium dioxide. *Ind Eng Chem Res.*, 1993, 32: 2318-2323

[45]杨曦, 王晓书, 朱春媚等. 磺酰胺类除草剂在环境中的光降解研究-水溶液中的光降解动力学. *环境科学*, 1998, 19(6): 29-32

[46]Mill T, Mabey W R, Lan B Y, et al. Photolysis of polycyclic aromatic hydro-carbons in water. *Chemosphere*, 1981, 10(11/12): 1281-1290

[47]Lichtenthaler R G, Haag W R, Mill T. Photooxidation of probe compounds sensitized by crude oils in toluene and as an oil film on water. *Environ Sci Technol.*, 1989, 23(1): 39-45

[48]王琪全, 蒋伟川, 包亦毅等. 水溶液中三氯甲烷的半导体光催化降解的研究. *环境污染与防治*, 1992, 14(1): 2-4

[49]樊邦棠, 李坚. 可溶性染料光催化降解研究(二). *环境污染与防治*, 1989, 11(6): 7-10

[50] Ehrhardt M, Petrick G. On the sensitized photo-oxidation of alkylbenzenes in seawater. *Mar Chem.*, 1984, 15(1): 47-58

[51]熊楚才, 栾和林. 非均相光敏氧化治理含酚废水的研究. *环境化学*, 1987, 6(3): 37-44

[52]戴树桂, 王菊先, 王义. 2,4,6-三氯酚在模型水生生态系统中的归宿. *环境化学*, 1994, 13(6): 510-518

[53]Momzikoff A, Santus R, Giraud M. A study of the photosensitizing properties of seawater. *Mar Chem.*, 1983, 12(1): 1-14

[54]Sydnes L K, Hansen S H, Burkow I C. Factors affecting photooxidation of oil constituents in the marine environment I. Photochemical transformations of dimethylnaphthalenes in an aqueous environment in the presence and absence of oil. *Chemosphere*, 1985, 14(8): 1043-1055

[55]Anba-Lurot F E, Guiliano M, Doumenq P, et al. Photooxidation of 3,3'- and 4,4'-dimethylbiphenyls in natural seawater. *Intern J Environ Anal Chem.*, 1995, 61: 27-34

[56]Tjessem K, Aaberg A. Photochemical transformation and degradation of petroleum residues in the marine environment. *Chemosphere*, 1983, 12(11/12): 1373-1394

[57]Tjessem K, Kobberstad O, Aaberg A. Photochemically induced interactions in Ekofisk crude oil. *Chemosphere*, 1983, 12(11/12): 1395-1406

[58]Berry R J, Mueller M R. Photocatalytic decomposition of crude oil slicks using TiO₂ on a floating substrate. *Microchem J.*, 1994, 50(1): 28-32

- [59]Miille M J, Crosby D G. Pentachlorophenol and 3, 4-dichloro-aniline as models for photochemical reactions in seawater. *Mar Chem.*, 1983, 14(2): 111-120
- [60]侯筠. 紫外光降解黑索金 (RDX) 的研究. *环境科学*, 1991, 12(4): 90-93
- [61]Thominette F, Verdu J. Photo-oxidative behavior of crude oils relative to sea pollution. Part I. Comparative study of various crude oils and model systems. *Mar Chem.*, 1984, 15(2): 91-104
- [62]吴东平, 潘红磊. 紫外光催化氧化技术处理有机污染物的研究动态. *环境工程*, 1998, 16(3): 64-66
- [63]Motoyoshiya J, Okuda Y, Matsuoka I, et al. Tetraphenylporphine-sensitized photooxygenation of (E, E) - and (E, Z)-1-aryl-1, 3-pentadienes generating cis-endoperoxides. *J Org Chem.*, 1999, 64: 493-497
- [64]Yoon U C, Oh S W, Lee S M, et al. A solvent effect that influences the preparative utility of N-(dilylalkyl) phthalimide and N-(silylalkyl) maleimide photochemistry. *J Org Chem.*, 1999, 64: 4411-4418
- [65]Rontani J F, Raphel D, Aubert C. Photochemical degradation of cholesterol induced by anthraquinone. *J Photochem Photobiol.*, 1993, 72(2): 189-193
- [66]Ross R D, Crosby D G. The photooxidation of aldrin in water. *Chemosphere*, 1975, 4(5): 277-282
- [67]Soderquist C J, Bowers J B, Crosby D.G. Dissipation of molinate in a rice field. *J Agric Food Chem.*, 1977, 25: 940-945
- [68]Landymore A F, Antia N J. White-light promoted degradation of leucopterin and related pteridines dissolved in seawater, with evidence for involvement of complexation from major divalent cations of seawater. *Mar Chem.*, 1978, 6(4): 309-325
- [69]Brimblecombe P, Shooter D. Photo-oxidation of dimethylsulphide in aqueous solution. *Mar Chem.*, 1986, 19(4): 343-353
- [70]Moore C A, Farmer C T, Zika R G. Influence of the Orinoco River on hydrogen peroxide distribution and production in the Eastern Caribbean. *J Geophys [Oceans] Res.*, 1993, 98, C2: 2289-2298
- [71]Pajares A, Stettler G, Gianotti J, et al. On the eosin-sensitized photo-oxidation of phenolic-type contaminants. Evaluation through oxygen uptake measurements. *Toxic Environ Chem.*, 1997, 60: 129-137

- [72]蔡乃才, 简翠英, 董庆华. TiO_2 光催化剂表面载铂方法的研究. 催化学报, 1989
- [73] Ehrhardt M G, Burns K A, Bicego M C. Sunlight-induced compositional alterations in the seawater-soluble fraction of a crude oil. *Mar Chem.*, 1992, 37(1/2): 53-64
- [74]Rontani J F. Identification by GC/MS of acidic compounds produced during the photosensitized oxidation of normal and isoprenoid alkanes in seawater. *Intern J Environ Anal Chem.*, 1991, 45: 1-9
- [75]祝华. 有机物的二氧化钛光催化降解研究. 青岛海洋大学硕士论文, 1993: 79
- [76]Low G K-C, Zhang M P. Degradation of hazardous organic in water by titanium dioxide photo-catalytic oxidation. In *Proc. Emerging Technologies for Hazardous waste Management*, Atlanta, Georgia, 1992, 2: 507-510.
- [77]Gutierrez M I, Luiz M, Garcia N A. Modelling the photo-oxidation of hydrocarbons in seawater. Effect of salinity *Sci Mar.*, 1994, 58(3): 207-211
- [78]Gutiérrez M I, Luiz M, García N A. Modelling the photochemical fate of organic compounds in seawater: a study on singlet molecular oxygen-mediated reactions. *Mar Pollut Bull.*, 1995, 30(8): 555-557
- [79]Mansour M, Feicht E A, Behechti A, et al. Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. *Chemosphere*, 1997, 35(1/2): 39-50
- [80]Takahashi N, Mikani N, Yamada H, et al. Photodegradation of the pyrethroid insecticide fenprothrin in water, on soil and on plant foliage. *Pestic Sci.*, 1985, 16(2): 119-131
- [81]杨桂朋, 高先池, 许高君等. 海水中二苯并噻吩的光化学氧化动力学研究. 青岛海洋大学学报, 1999, 29(3): 500-506
- [82]Miller G C, Zepp R G. Effects of suspended sediments on photolysis rates of dissolved pollutants. *Water Res.*, 1979, 13(5): 453-459
- [83]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
- [84]朱秀华, 郎佩珍. 水中硝基氯苯光解动力学. 环境化学, 1991, 10(5): 21-27
- [85]杨桂朋, 张正斌, 刘心同等. 二甲基硫光化学氧化反应的动力学研究. 青岛海洋大学学报, 1997, 27(2): 225-232
- [86]战闰. TiO_2 光催化降解有机物的动力学及盐效应. 青岛海洋大学硕士论文, 1994: 51
- [87]Dunlap W C, Susic M. Photochemical decomposition rates of pteridines and flavins in

- seawater exposed to surface solar radiation. *Mar Chem.*, 1986, 19(2): 99-107
- [88]Lang K, Wagnerova D M, Klementova S, et al. Humic substances-excited states, quenching by metal ions, and photosensitized degradation of chloro-phenols. *Collet Czech Chem Commun.*, 1997, 62(8): 1159-1168
- [89]Balzani V, Carassiti V. *Photochemistry of Coordination Compounds*. Academic Press, London: 1970: 1-63
- [90]Klementova S, Wagnerova D M. Photoinitiated transformation of glyoxalic and glycolic acids in aqueous solution. *Mar Chem.*, 1990, 30: 89-103
- [91]Maruthamuthu P, Huie R E. Ferric ion assisted photooxidation of haloacetates. *Chemosphere*, 1995, 30(11): 2199-2207
- [92]Deng N, Fang T, Tian S. Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe(III)-hydroxy complex I. Photodegradation kinetics *Chemosphere*, 1996, 33(3): 547-557
- [93]周丹娜, 吴峰, 邓南圣. 不同形态 Fe (III)盐水解产物的光化学性质及其对有机物光降解作用的研究进展. *水处理技术*, 1998, 24 (5) : 254-258
- [94]Engwall M A, Pignatello J J, Grasso D. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo fenton reaction. *Wat Res.*, 1999, 33(5): 1151-1158
- [95]张正斌, 刘莲生. *海洋物理化学*. 科学出版社, 1989, 8-11
- [96]Brucocoleri A, Lepore G, Langford C H. The physical chemistry of photochemical oxidant generation in natural water systems. *Adv Environ Sci Technol.*, 1994, 28: 187-220
- [97]Draper W M, Crosby D G. Hydrogen peroxide and hydroxyl radical: intermediates in indirect photolysis reactions in water. *J Agric Food Chem.*, 1981, 29: 699-702
- [98]Zepp R G, Wolfe N L, J Gordon A, et al. Light-induced transformations of methoxychlor in aquatic systems. *J Agric Food Chem.*, 1976, 24: 727-733
- [99]Hwang H M, Hodson R E. Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water. *Environ Sci Technol.*, 1986, 20: 1002-1007
- [100]Hwang H M, Hodson R E, Lee R F. Photolysis of phenol and chlorophenols in estuarine water. In: *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, ACS Symp. Ser., 1987, 327: 27-43
- [101]Skurlatov Y L, Zepp R G, Baughman G L. Photolysis rates of (2, 4, 5-trichlorophenoxy) acetic acid and 4-amino-3, 5, 6-trichloropicolinic acid in natural waters. *J Agric Food Chem.*, 1983,

31: 1065-1071

[102]Simmons M S, Zepp R G. Influence of humic substances on photolysis of nitroaromatic compounds in aqueous systems. *Wat Res.*, 1986, 20(7): 899-904

[103]Zepp R G, Baughman G L, Schlotzhauer P F. Comparison of photo-chemical behavior of various humic substances in water. *Chemosphere*, 1981, 10:109-117,119-126, 479-486

[104]Ehrhardt M G, Bouchertall F, Hopf H P. Aromatic ketones concentrated from Baltic Sea water. *Mar Chem.*, 1982, 11(5): 449-461

[105]Ehrhardt M G, Weber R R. Formation of low molecular weight carbonyl compounds by sensitized photochemical decomposition of aliphatic hydro-carbon in seawater. *Fresenius J Anal Chem*, 1991, 339: 772-776

[106]Ehrhardt M G, Burns K A. Petroleum-derived dissolved organic compounds concentrated from inshore waters in Bermuda. *J Exp Mar Biol Ecol.*, 1990, 138: 1-2, 35-47

[107]Rontani J F, Giral P J P. Significance of photosensitized oxidation of alkanes during the photochemical degradation of petroleum hydrocarbon fractions in seawater. *Intern J Environ Anal Chem.*, 1990, 42: 61-68

[108]Ehrhardt M G, Weber R R. Sensitized photo-oxidation of methylcyclo-hexane as a thin film on seawater by irradiation with natural sunlight. *Fresenius' J Anal Chem.*, 1995, 352: 357-363

[109]Choudhry G G, Roof A A M, Hutzinger O. Mechanisms in sensitized photochemistry of environmental chemicals. *Toxical Environ Chem.*, 1979, 2:259

[110]陈世山. 海水中农药的光化学降解研究. 青岛海洋大学硕士论文, 2001: 40-41

[111]Mopper K, Zika R G. Natural photosensitizers in seawater: riboflavin and its breakdown products. *ACS Symp Ser.*, 1987, 327: 174-190

[112]Momzikoff A, Santus R. Photochemistry of pteridines in euphotic layer; first data. *Oceanis*, 1979, 5: 505-511

[113]Miskoski S, Garcia N A. Influence of the peptide bond on the singlet molecular oxygen-mediated ($O_2 [^1\Delta g]$) photooxidation of histidine and methionine dipeptides. A kinetic study *Photochem Photobiology.*, 1993, 57(3): 447-452

[114]Zafiriou O C, True M B. Nitrate Photolysis in Seawater by sunlight. *Mar. Chem.*, 1979, 8(1): 33-42

[115]Zepp R G, Hoigne J, Bader H. Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Chemicals in water.

- Environ. Sci. Technol., 1987, 21(5): 443-450
- [116]Stangroom S J, Macleod C L, Lester J N. Photosensitized Transformation of Herbicide 4-chloror-2-methylphenoxy Acetic Acid (MCPA) in water. *Water Res.*, 1998, 32(3): 623-632
- [117]刘国光, 丁学军, 张治学等. 硝酸根对罗丹明 B 光解的敏化作用. *环境化学*, 2003, 22(6): 564-567
- [118]吴祥为. 毒死蜱在水中降解动态研究. 安徽农业大学学位论文, 2004:38-40
- [119]褚明杰, 岳永德, 花日茂等. 几种物质对苯噻草胺在水中光降解的影响. *应用生态学报*, 2006, 17(1): 156-158
- [120]王丹军. 氯苯嘧啶醇的光化学降解研究. 安徽农业大学硕士学位论文, 2004: 43-44
- [121]Mikami N, Imanishi K, Yamada H, et al. Photodegradation of fenitrothion in water and on soil surface, and its hydrolysis in water. *Nippon Noyaku Gakkaishi*, 1985, 10(2): 263-272
- [122]陆妙琴, 王相明, 巩玉华等. α -TNT 水溶液光降解研究. *环境科学*, 1987, 8(2): 15-20
- [123]Glod P, Pawlak Z. Photodegradation of carbaryl in seawater. *Stud Mater Oceanol.*, 1983, 41: 181-192 (Pol)
- [124]张晖, 程江, 杨卓如等. O_3 /UV 法降解水中对硝基酚. *环境化学*, 1996, 5(4): 313-319
- [125]Kieber D J, Jiao J, Kiene R P, et al. Impact of dimethylsulfide photo-chemistry on methyl sulfur cycling in the Equatorial Pacific Ocean. *J Geophys Res.*, 1996, 101, C2, 3715-3722
- [126]Literathy P, Morel G, Al-Bloushi A. Environmental transformation, photo-lysis of fluorescing petroleum compounds in marine waters. *Water Sci Technol.*, 1991, 23 (1-3): 507-516
- [127]Andersson J T, Bobinger S. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles II. Photochemical oxidation of benzo [b] thiophene in aqueous solution. *Chemosphere*, 1992, 24(4): 383-389
- [128]Thominette F, Verdu J. Photo-oxidative behaviour of crude oils relative to sea pollution. Part II. Photo-induced phase separation. *Mar Chem.*, 1984, 15(2): 105-115
- [129]钟晋贤, 杨文襄, 牟玉静等. 二甲基硫醚光解及二甲基二硫醚生成速率研究. *环境科学*, 1994, 15(5): 27-30
- [130]Mopper K. Low molecular weight carboxylic acids in the sea: photooxidative production and biological cycling. Report, 1990, AD-A240198, 12
- [131]Weiss P S, Andrews S S, Johnson J E, et al. Photoproduction of carbonyl sulfide in South Pacific Ocean waters as a function of irradiation wavelength. *Geophys Res Lett.*, 1995, 22(3): 215-218

- [132]Ince N H. Light-enhanced chemical oxidation for tertiary treatment of municipal landfill leachate. *Water Environ Res.*, 1998, 70(6): 1161-1169 .
- [133]樊邦棠, 李坚. 可溶性染料光催化降解研究. *环境污染与防治*, 1989, 11(4): 16-18
- [134]刘星娟, 杜尧国, 许峰等. 天然水中十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 的光解作用. *环境化学*, 1986, 5(5): 56-59
- [135]Wenzel A, Gahr A, Niessner R. TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Wat Res.*, 1999, 33(4): 937-946
- [136]郁志勇, 王文华, 彭安. 紫外光作用下氯酚的矿化程度比较. *环境化学*, 1998, 17(5): 490-493
- [137]唐玉斌, 王郁, 林逢凯等. 多环芳烃蒽在水体中的光解动力学模拟研究. *中国环境科学*, 1999, 19(3): 262-265
- [138]GB / T7494—1987, 阴离子表面活性剂的测定亚甲兰分光光度法[S].
- [139]杨建成, 曾清如, 杨海君等. 应用 KI—I₂ 分光光度法研究非离子表面活性剂在天然吸附剂上的吸附行为. *分析测试学报*, 2006, 25 (4) :66-70
- [144]陈伟, 甘南琴, 宋立荣. 微囊藻毒素在单波长紫外光照射下的光降解动态研究. *化学学报*, 2004,62(2): 142-147
- [145]康春莉, 李 军, 郭 平, 刘星娟, 杜尧国, 凌立新. 水环境中 α -萘酚光降解的研究. *吉林大学学报(理学版)*,2002,40(3): 316-319
- [146]Panades R, Ibarz A. Photodegradation of carbendazim in aqueous solutions. *Water Res Esplugas S*, 2000, 34(11): 2951-2954
- [147]Dimou A D, Sakkas V A, Albanis T A. Trifuralin photolysis in natural waters and under the presence of isolated organic matter and nitrate ions: Kinetics and photoproduct analysis.*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004,163: 473-480
- [148]Mansour M, Feicht E A. Transformation of chemical contaminants by biotic and abiotic processes in water and soil. *Chemosphere*, 1994, 28(2): 323-332
- [149]Lu M C, Chen J N, Chang C P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvosinsecticide with fenton's reagent. *Chemosphere*, 1997, 35(10): 2285-2293
- [150]Kamiya M, Kameyama K. Effects of selected metal ions on photodegradation of organophosphorus pesticides sensitized by humic acids . *Chemosphere*, 2001, 45: 231-235
- [151]郁志勇, 宋林, 朱燕, 孙震, 唐晓纯. 金属离子和氧化剂对 4-氯酚光化学降解的影响

用科学学报, 2003, 21 (4): 419-422

[152]杨桂朋, 王玉珏. 水体中锰离子对酚类有机物的光化学降解的影响. 海洋环境科学, 2006, 25 (1): 52-54

[153]周作明. 水体中三唑磷 (Triazophos) 的光化学降解性能研究. 湖南农业大学硕士学位论文. 2002, 6: 19

[154]Mill T, Gould C W. Environ Sci Technol., 1979, 13: 205-208

[155]Soo M K, Sven U G, Alfons V. Landfillleachate treatment by a photoassisted fenton reaction. Wat Sci Tech., 1997, 35(4): 239-248

[156]胡德文, 程沧沧. 紫外-过氧化氢和亚铁离子体系对硝基苯光降解的研究. 重庆环境科学, 1999, 21(3): 34-36

[157]周细红, 曾清如. 紫外光和光氧化剂对水中氯仿及三氯乙烯和四氯乙烯的光降解作用. 湖南农业大学学报, 2001, 27(4): 130-133

[158]Mack J, Bolton J R. Photochemisrry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, Journal of Photochemistry and Photobiology. Chemistry, 1999

[159]Jacob N, Balakrishnan I, Reddy M P. Characterization of the droxyl radical in some photochemical reactions. J Phy Chem., 1977, 81(1): 17-22

[160]Biltran F J, Ovejero G, Acedo B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with drogen peroxide. Water Research, 1993, 27(6): 1013-1021

[161]Wang C X, Yediler A, Peng A, et al. Photodegradation of Phenathrene in the presence of humic substances and hydrogen peroxide. Chomosphere of 1995, 30 (3): 501-51

致 谢

本论文是在尊敬的导师高先池工程师和杨桂朋教授的悉心指导下完成的。从论文的选题、实验方案的设计、资料的收集以及论文的写作，无不凝结着导师的心血和汗水。导师严谨的治学态度、睿智的学术思维、渊博的学识、忘我的工作热情将使学生受益终身并永远激励学生不断进取；恩师的言传身教是学生做人的楷模！值此论文完成之际，谨向敬爱的恩师表示最衷心的感谢和最崇高的敬意！

衷心感谢曹晓燕老师、陆小兰老师、于娟老师、刘春颖老师、陈容老师、张军师兄、于胜良师兄对我在生活、学习以及实验中所给予的无私帮助，他们是我人生中一笔宝贵的财富。

在论文的实验和撰写过程中，本实验室的孙晓春师姐、林志峰师兄、李芯芯师姐、周立敏师姐、张洪海师兄，以及同届孙璐霓、陈强、王为磊、张亮、宿鲁平、陈岩等都曾给予了不遗余力的帮助，在此谨向他们致以最衷心的感谢！

中国海洋大学化学化工学院的领导、老师和同学在我学习的三年间，给予了许多帮助，在此向他们致以最诚挚的谢意！

值此论文付梓之际，向我的家人表示由衷的感谢！

最后，衷心感谢在百忙之中抽出时间审阅本论文的专家教授。

单体兴
2009.4

学期间发表的学术论文与研究成果

单体兴, 杨桂朋*, 高先池。水体系中十二烷基苯磺酸钠的光化学氧化动力学研究。海洋环境科学, 出版中。