含碳酸盐水溶液中扑热息痛的光解研究

高颖，杨曦*，刘钰
（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，南京 210093）

摘要：采用动力学方法研究了环境浓度范围内的扑热息痛在含碳酸盐溶液中的光解，比较了碳酸盐自由基和羟基自由基对扑热息痛的光解效果，探讨了 pH 值、硝酸根离子、腐殖质、氯化钠、钙镁离子等因素对扑热息痛光解的影响．利用 GC/MS 技术鉴定了扑热息痛的光解产物，并探讨了扑热息痛在碳酸根体系中可能的光解途径．结果表明，扑热息痛与碳酸盐自由基反应的二级反应速率常数为 $k_a = 5.0 \times 10^7\ L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$，低于与羟基自由基反应的二级反应速率常数 $k_b = 8.1 \times 10^9\ L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$，但是由于天然水体中碳酸盐自由基的稳态浓度较高，所以碳酸盐自由基对扑热息痛光解的影响和羟基自由基大致相当．提高体系 pH 值，加入硝酸根离子、氯化钠或者钙镁离子都会加快扑热息痛的光解速率；而加入 Suwannee 河富里酸则会降低光解速率．

关键词：扑热息痛；碳酸盐；光解；自由基
中图分类号：X52 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2008)03-0643-07

Photodegradation of Paracetamol in Carbonate Solution

GAO Ying, YANG Xi, LIU Yu
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The photodegradation of paracetamol in the solution of carbonate with comparably environmental concentration was studied through kinetics method. Experiments were carried out to compare the different photodegradation effects of paracetamol in the solution of carbonate radical and hydroxyl radical. The effects of such factors, pH, nitrate, humic matters, chloride sodium, calcium and magnesium were also analyzed. The products of the photodegradation were identified with GC/MS, and the degradation mechanism of paracetamol was discussed. The results indicate that, the scondary reaction rate constant (k_a) between paracetamol and carbonate radical is $5.0 \times 10^7\ L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$, which is lower than that with hydroxyl radical [$k_b = 8.1 \times 10^9\ L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$]. But in natural aqueous system, the stable concentration of carbonate radical is much higher than that of hydroxyl. Therefore, the effect of carbonate radical on paracetamol approximately equals to that of hydroxyl radical. The degradation rate of paracetamol increases when the system was changed with higher pH, adding of nitrate, chloride sodium, calcium and magnesium which increase the rigidity of the water, while decreases when the SRFA is present.

Key words: paracetamol; carbonate; photodegradation; radical

扑热息痛是解热、镇痛的常用药之一，但是过量服用会产生肝毒性和其他副作用[1]．据报道，天然水体中扑热息痛的浓度可达 6 ~ 10 μg/L[2,3]，扑热息痛作为潜在的环境污染物已经受到了环境学界的关注[4,5]．

天然水体中存在一些影响有机污染物光解的活性物质，其中得到广泛研究的有硝酸根离子和腐殖质．硝酸根离子是天然水体中普遍存在的无机阴离子[6]，光照条件下可以生成羟基自由基等活性自由基[7]，促进有机污染物的光解；腐殖质占溶解有机质的 90%[8]，环境浓度以碳计可达 0.3 ~ 30 mg/L[9]，它的存在会淬灭水体中的活性氧自由基[10]，对有机污染物的光解产生抑制作用．但是对于碳酸盐自由基[11,12]、氯化钠[13]及硬度[14]等影响有机物光解的因素还没有系统地研究．

本研究通过考察扑热息痛在碳酸盐溶液中的光解行为，探讨了 4-苯甲酰苯甲酸作为光敏剂生成碳酸盐自由基的方法及其与扑热息痛的作用机制，对 pH 值、硝酸根离子、腐殖质、氯化钠、水体硬度等因素的影响进行了分析，完善了碳酸盐自由基速率常数的测定方法，通过鉴定扑热息痛的光解产物推测了可能的反应途径．

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

扑热息痛（纯度 ≥ 98%，Sigma 公司）；4-苯甲酰苯甲酸（CBBP，纯度 ≥ 99%，Aldrich 公司）；对硝基苯胺（纯度 ≥ 99%，Fluka 公司）；Suwannee 河富里酸（SRFA）购自国际腐殖质协会（IHSS）；*N*, *O*-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide（BSTFA，Supelco 公司）；乙腈（HPLC 级，Tedia 公司）；其余试剂均为分析纯．

收稿日期：2007-04-02；**修订日期**：2007-06-09
基金项目：国家自然科学基金项目（50578074，20207004）
作者简介：高颖（1983 ~ ），女，硕士研究生，主要研究方向为环境化学，E-mail: njuenvironment@yahoo.com
* 通讯联系人，E-mail: yangxi@nju.edu.cn

XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂);500 W 中压汞灯(北京电光源研究所);UV2450 紫外-可见分光光度仪(Shimadzu 公司,日本);Agilent1100 高效液相色谱(Agilent 公司); GC-TOF 色质联用仪(英国 Micromass 公司);pH 计(上海任氏有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 扑热息痛与碳酸盐自由基反应速率常数的测定

分别配制 20 μmol/L扑热息痛、4 mmol/L碳酸盐和不同浓度 CBBP 混合溶液;20 μmol/L扑热息痛、10 μmol/L CBBP 和不同浓度碳酸盐混合溶液;15 μmol/L 对硝基苯胺、10 μmol/L CBBP 和不同浓度碳酸盐混合溶液;20 μmol/L扑热息痛、15 μmol/L对硝基苯胺、10 μmol/L CBBP 和 4 mmol/L碳酸盐混合溶液.置于 50 mL 石英试管中,放入 XPA 系列光化学反应仪,以 500 W 中压汞灯(峰值:365.7 nm,波长范围:260 ~ 570 nm)为光源,置于 Pyrex 玻璃(滤去 280 nm 以下的紫外光)柱形水套中,进行光解试验.取样后用 Agilent 1100 HPLC 测定扑热息痛和对硝基苯胺浓度.HPLC 分析条件为:Discovery C18 柱(5 μm,150 mm×4.5 mm),柱温 30℃,流速 1 mL•min^{-1},流动相为甲醇/水 = 50/50(体积比),检测波长 254 nm.

1.2.2 扑热息痛与羟基自由基反应速率常数的测定

分别配制 20 μmol/L扑热息痛溶液;15 μmol/L苯甲酸溶液;20 μmol/L扑热息痛、15 μmol/L苯甲酸和 4 mmol/L硝酸根的混合溶液.进行光解实验,一定时间后采样,HPLC 测定扑热息痛、苯甲酸的浓度.

1.2.3 pH 值对扑热息痛光解的影响

将 20 μmol/L扑热息痛、10 μmol/L CBBP 与 4 mmol/L碳酸盐混合溶液的 pH 值调整为 6.2、8.0、10.3,进行光解实验 ,一定时间后采样,HPLC 测定扑热息痛浓度.

1.2.4 硝酸根离子对扑热息痛光解的影响

配置 20 μmol/L扑热息痛、4 mmol/L碳酸盐与不同浓度硝酸根的混合溶液;20 μmol/L扑热息痛与不同浓度硝酸根的混合溶液.进行光解实验,一定时间后采样,HPLC 测定扑热息痛浓度.

1.2.5 腐殖质、氯化钠、钙镁浓度对扑热息痛光解的影响

向 20 μmol/L扑热息痛、10 μmol/L CBBP 与 4 mmol/L碳酸盐混合溶液中分别加入 0、1、10、15 mg/L SRFA,0、5、10 mmol/L的氯化钠,0、10、20 mmol/L的钙离子和镁离子,进行光解实验,一定时间后采样,HPLC 测定扑热息痛的浓度.

1.2.6 碳酸盐溶液中扑热息痛光解产物的鉴定

将 0.3 mmol/L 扑热息痛,50 μmol/L CBBP 和 10 mmol/L 碳酸盐混合溶液光解 12 h.用等体积乙酸乙酯萃取 2 次,旋转蒸发至干.将固体溶解于 2 mL 乙腈中,加入 0.5 mL BSTFA,50℃水浴恒温 30 min,进行衍生化.用氮气吹扫浓缩至 0.5 mL,进行 GC/MS 测定.GC/MS 条件:GC-TOF 色质联用仪,采用 DB-5 柱.程序升温:60℃,保持 2 min,以 5 ℃/min的速率升至 280℃.载气为 He;进样量为 1 μL;离子源为 EI,70 eV.

2 结果与讨论

2.1 扑热息痛与碳酸盐自由基二级反应速率常数的测定

扑热息痛在碳酸盐溶液中 5 h 光解率低于 10%,加入不同浓度的 CBBP 后光解率迅速上升(图 1).扑热息痛在 CBBP 溶液中(pH = 5.5)5 h 光解率不足 5%,当溶液中加入 1、4、8 mmol/L碳酸盐(pH 值分别为 8.6、8.7、8.8,碳酸盐浓度相同时 pH 值相同,下同)后分别增至 35%、71%、92%(图 2).由此可见,CBBP 或碳酸盐单独存在时,对扑热息痛的敏化作用较弱,扑热息痛光解的主要原因是由激发态 CBBP 能量转移生成的碳酸盐自由基对扑热息痛的氧化作用.相同条件下,对硝基苯胺的光解与扑热息痛存在类似的规律(图 3).

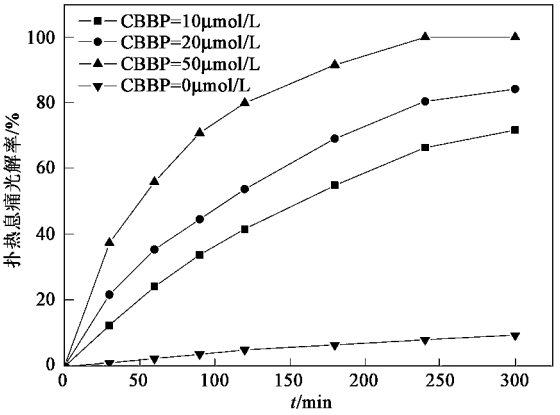


图 1 CBBP 对碳酸盐溶液中扑热息痛光解的影响

Fig.1 Effect of CBBP on photolysis of paracetamol in carbonate solution

将扑热息痛和对硝基苯胺置于 10 μmol/L CBBP 与 4 mmol/L碳酸盐混合溶液中进行光解,其光解曲线如图 4 所示,扑热息痛与对硝基苯胺 5h 光解率分别为 28%和 34%.根据公式[10]:

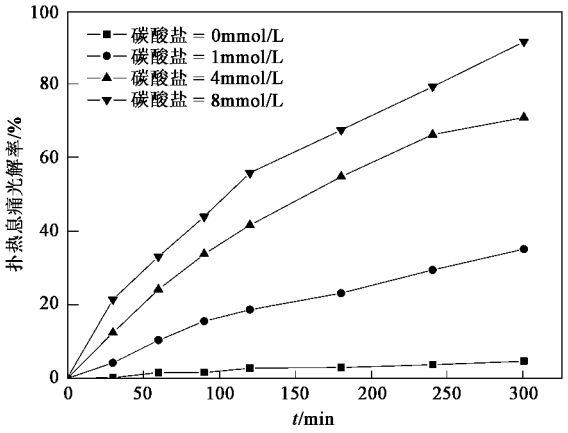


图 2　碳酸盐自由基对扑热息痛光解的影响

Fig.2　Effect of carbonate radical on photolysis of paracetamol

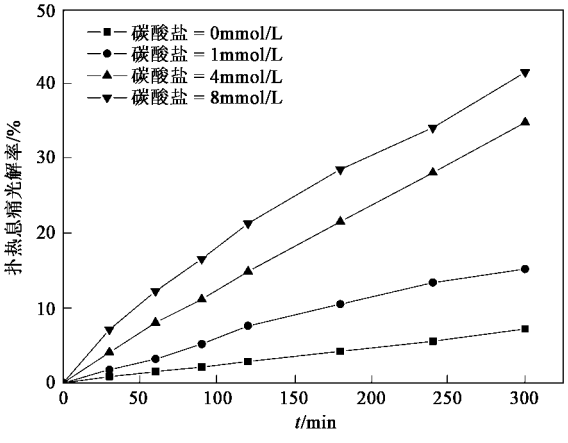


图 3　碳酸盐自由基对对硝基苯胺光解的作用

Fig.3　Effect of carbonate radical on photolysis of 4-niteroanilne

$$\ln\left(\frac{[P]_0}{[P]_{(t)}}\right) = \frac{k_{CO_3^{\bullet-},P}}{k_{CO_3^{\bullet-},R}}\ln\left(\frac{[R]_0}{[R]_{(t)}}\right)$$

式中,$[P]_0$、$[P]_{(t)}$、$[R]_0$、$[R]_{(t)}$分别代表化合物 P 和 R 起始时刻和 t 时刻的浓度值;$k_{CO_3^{\bullet-},P}$、$k_{CO_3^{\bullet-},R}$分别代表化合物 P 和 R 与碳酸盐自由基反应的速率常数.已知对硝基苯胺与碳酸盐自由基的二级反应速率常数为 $7.3\times10^7\,L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$[15],由此可以算出扑热息痛与碳酸盐自由基的二级反应速率常数 $k_a = 5.0\times10^7\,L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$.

2.2　扑热息痛与羟基自由基二级反应速率常数的测定及碳酸盐自由基和羟基自由基的比较

利用上述方法测定扑热息痛与羟基自由基的二级反应速率常数.扑热息痛与苯甲酸在硝酸根溶液中的光解曲线如图 5 所示,已知苯甲酸与羟基自由基二级反应速率常数为 $4.3\times10^9\,L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$[16],可

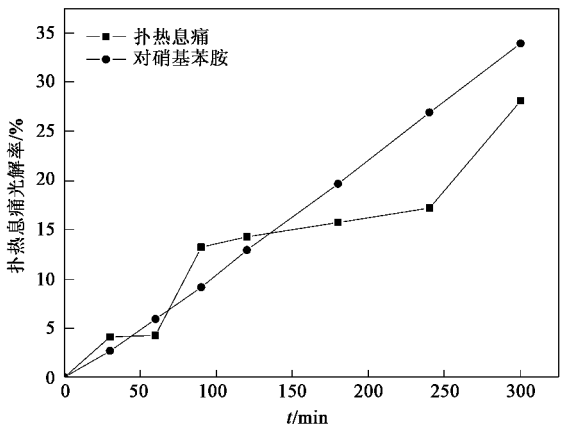


图 4　扑热息痛与碳酸盐自由基反应速率常数的测定

Fig.4　Measurement of reaction velocity coefficient between paracetamol and carbonate radical

以算出扑热息痛与羟基自由基二级反应速率常数 $k_b = 8.1\times10^9\,L\cdot(mol\cdot s)^{-1}$.

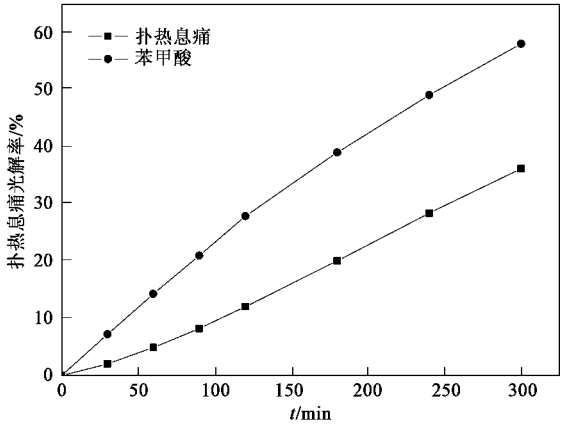


图 5　扑热息痛与羟基自由基反应速率常数的测定

Fig.5　Measurement of reaction velocity coefficient between paracetamol and nitrate radical

天然水体中碳酸盐自由基和羟基自由基的稳态浓度分别约为 $10^{-15}\sim10^{-14}$ mol/L[8]和 $1.5\times10^{-18}\sim5\times10^{-16}$ mol/L[17].假设在某天然水体中碳酸盐自由基的浓度为 5×10^{-15} mol/L,羟基自由基浓度约为 1×10^{-17} mol/L[17],由以上求得的数率常数可以估算出扑热息痛在碳酸盐自由基体系中的降解速率为 $25\times10^{-8}\ s^{-1}$,在羟基自由基体系中的降解速率为 $8\times10^{-8}\ s^{-1}$.

虽然碳酸盐自由基与扑热息痛二级反应速率常数比羟基自由基低,但由于碳酸盐自由基在天然水体中具有较高的稳态浓度,两者综合的结果为在天然水体中碳酸盐自由基与羟基自由基对扑热息痛环

境行为的影响程度相当，甚至会强于羟基自由基的影响.

2.3 pH 值对扑热息痛光解的影响

pH 值对扑热息痛光解影响如图 6 所示.实验表明，在相同条件下，随着溶液 pH 值增加，扑热息痛的光解速率不断增加.在 pH 值分别为 6.2、8.0、10.3 的溶液中，反应速率常数分别为 3.7×10^{-3}、3.9×10^{-3}、4.0×10^{-3} min^{-1}.这是因为随着溶液 pH 值升高，扑热息痛（$pK_a=9.4$）[18]更多地以离子形态存在，酚羟基上氧原子的负电荷增加了苯环上的电子云密度，有利于具有亲电性的自由基进攻而发生光化学转化[19].此外，在较高 pH 值条件下，溶液中的离子主要以碳酸根的形态存在（表 1）[7].研究表明由羟基引发的碳酸根自由基生成速率约为碳酸氢根自由基的 46 倍[16]，因此升高 pH 值有利于扑热息痛的光解.

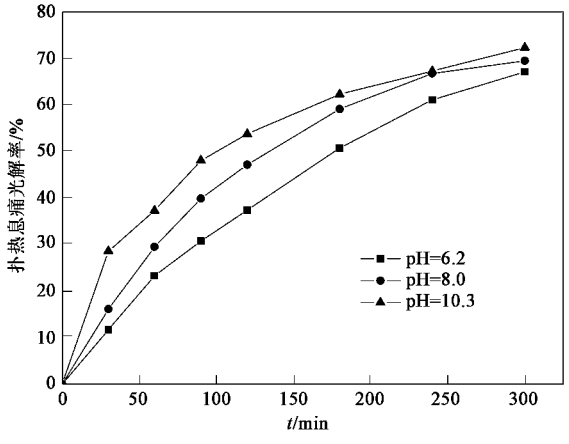


图 6 pH 值对扑热息痛光解的影响

Fig.6 Effect of pH on photolysis of paracetamol

表 1 pH 为 6、8、10 时蒸馏水中的碳酸盐形态[7]/%

Table 1 Inorganic carbonate speciation at pH 6, 8, 10 in distilled water/%

形态	pH 6	pH 8	pH 10
CO_2	43.9	0.7	0.000 7
碳酸氢根	56.0	90.3	9.1
碳酸根	0.06	9.0	90.9

2.4 硝酸根离子对扑热息痛光解的影响

硝酸根离子对扑热息痛光解影响结果如图 7 所示.由图 7 可知，在仅有碳酸盐存在的溶液中，扑热息痛的光解效果不佳；随着硝酸根离子浓度的增加，其光解效果依次增强.在硝酸根离子浓度分别为 0、1、4、8 mmol/L的溶液中，反应速率常数分别为 9.2×10^{-4}、3.1×10^{-3}、1.0×10^{-2}、2.4×10^{-2} min^{-1}.这是由于硝酸根离子光解产生羟基自由基[20]，它既能够与扑热息痛直接反应，也能够与碳酸盐反应生成可以快速使扑热息痛光解的碳酸盐自由基[21].

由于羟基自由基对扑热息痛也有光解作用，因此设计对照实验扣除其影响，进一步探明碳酸根自由基对扑热息痛的光解效应.扑热息痛在不同浓度硝酸根溶液中的光解速率（k_c）和对照光解率，以及在相同条件下加入 4 mmol/L碳酸盐后的光解速率（k）和光解率如表 2 所示.碳酸盐自由基的降解效果可以用 Δk（$k-k_c$）和 Δ 光解率近似表示.由表 2 可见，随着硝酸根浓度的提高，相同浓度的碳酸盐产生的碳酸盐自由基的降解效果不断提高.这说明随着硝酸根浓度的提高，其光解生成的羟基自由基的浓度也随之升高，从而生成了更多的碳酸盐自由基，加速了扑热息痛的光解.

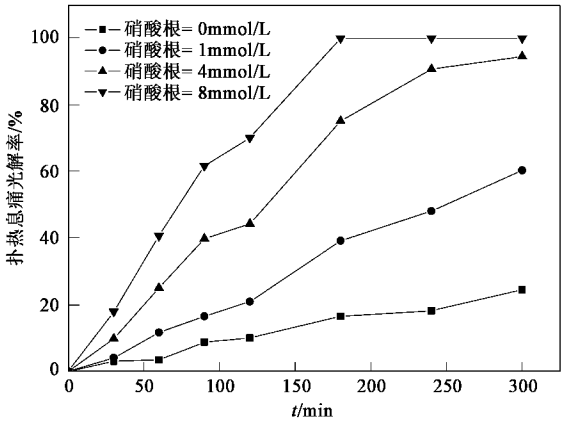


图 7 硝酸根离子对扑热息痛光解的影响

Fig.7 Effect of nitrate on photolysis of paracetamol

表 2 硝酸根对碳酸盐体系的影响

Table 2 Effect of nitrate on photolysis of paracetamol in carbonate solution

硝酸根浓度 /mmol·L^{-1}	k $\times10^3$	光解率 /%	k_c $\times10^3$	对照光解率/%	Δk $\times10^3$	Δ 光解率/%
1	2.51	36.9	1.25	25.1	1.26	11.8
4	7.01	75.0	5.01	61.2	2.00	13.8
8	10.93	100.0	8.03	77.0	2.90	23.0

2.5 腐殖质对扑热息痛光解的影响

富里酸（SRFA）对扑热息痛光解影响结果如表 3 所示.实验表明，在相同条件下，随着 SRFA 浓度的增加，扑热息痛的光解速率不断减小.这可能与 SRFA 分子与光敏剂 CBBP 竞争吸收光子，减少了使 CBBP 激发光解的光子通量[22]以及 SRFA 对体系中碳酸盐自由基的淬灭效应有关[23].

表 3　SRFA 对扑热息痛光解的影响

Table 3　Effect of SRFA on photolysis of paracetamol

c_{SRFA} /mg•L^{-1}	5 h 光解率 /%	$k \times 10^3$ /min^{-1}	半衰期 /min	r
0	72	4.8	143	0.98
1	67	3.5	198	0.98
10	63	3.4	201	0.99
50	56	2.7	257	0.96

2.6　氯化钠对扑热息痛光解的影响

氯化钠对扑热息痛光解影响结果如图 8 所示. 实验表明，在相同条件下，随着氯化钠浓度的增加，扑热息痛的光解速率不断增加. 在氯化钠浓度为 0、15、30 mmol/L的溶液中，反应速率常数分别为 3.3×10^{-3}、3.8×10^{-3}、4.1×10^{-3} min^{-1}. 这可能是由于引入的氯化钠使溶液离子强度增加，影响了扑热息痛基态与激发态之间的转化，导致其光解行为随之改变[13]，相关机理还需要进一步深入研究.

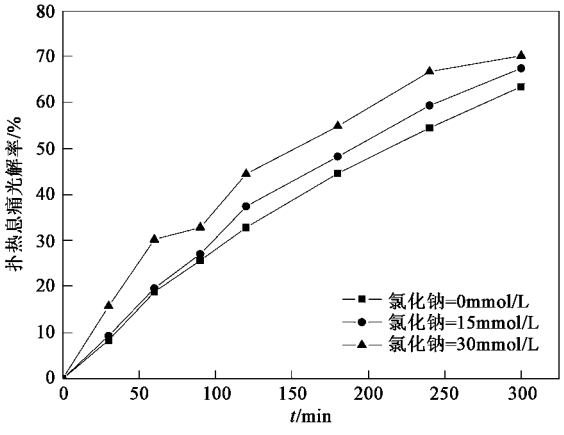


图 8　氯化钠对扑热息痛光解的影响

Fig.8　Effect of NaCl on photolysis of paracetamol

2.7　钙镁浓度对扑热息痛光解的影响

钙镁浓度对扑热息痛在碳酸根溶液中光解影响结果分别如图 9、10 所示. 实验表明，在相同条件下，随着钙镁浓度的增加，扑热息痛的光解速率不断增加. 在钙离子浓度分别为 0、15、30 mmol/L的溶液中，反应速率常数分别为 3.3×10^{-3}、3.4×10^{-3}、3.5×10^{-3} min^{-1}；在镁离子浓度分别为 0、15、30 mmol/L的溶液中，反应速率常数分别为 3.3×10^{-3}、5.5×10^{-3}、7.2×10^{-3} min^{-1}. 紫外吸收光谱如图 11 所示，由于钙镁离子与扑热息痛的络合作用，使分子结构发生改变[14]，从而影响扑热息痛的光降解速率.

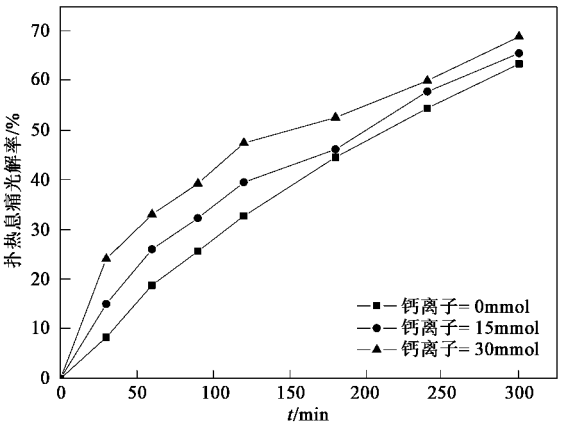


图 9　钙离子对扑热息痛光解的影响

Fig.9　Effect of Ca^{2+} on photolysis of paracetamol

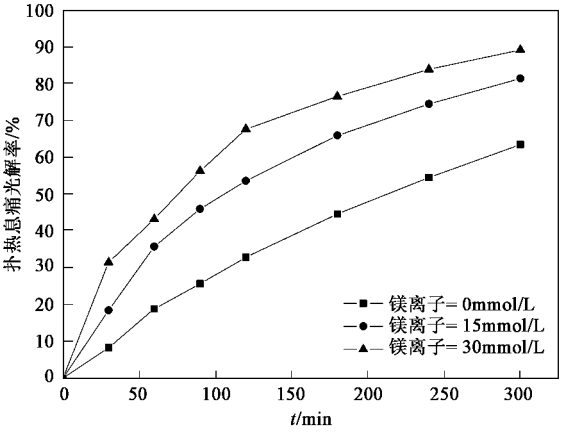


图 10　镁离子对扑热息痛光解的影响

Fig.10　Effect of Mg^{2+} on photolysis of paracetamol

2.8　扑热息痛在碳酸盐溶液中光解产物分析

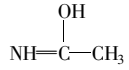
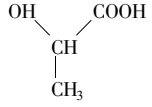
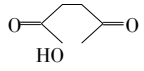
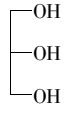
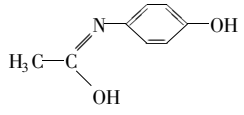
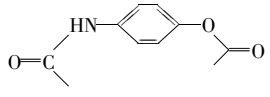
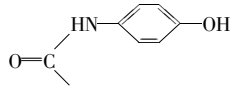
扑热息痛光解产物大多为带羟基的化合物，极性强，沸点高，不易气化，较难在气相色谱上直接进样分析. 为了便于分析，利用 BSTFA 对其产物进行硅烷衍生化. 将产物的质谱信息与标准谱库和文献[3]对照，推测了扑热息痛在碳酸根溶液中光解的主要产物，其结构如表 4 所示.

据此推测，扑热息痛在碳酸盐溶液中可能的光解历程如图 12 所示.

扑热息痛(Ⅶ)在碳酸盐自由基作用下会增加苯环上的电荷，生成分子自由基. 同时也会发生分子内电子重排，生成结构Ⅴ，Ⅴ会进一步反应，发生化学键断裂，生成小分子Ⅰ和分子自由基. 这些分子自由基会被进一步氧化分解，生成Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ等产物. 其中，结构Ⅵ可能是反应生成的乙酸与扑热息痛反应的结果[24].

表 4 扑热息痛在碳酸盐溶液中光解产物的结构推测

Table 4 Proposed products of paracetamol in carbonate solution

编号	t_R/min	m/z(丰度)	硅烷化后的分子量	推测的结构
Ⅰ	3.615	203(15),188(9),148(16),147(100),73(24),66(5),14(8)	203	
Ⅱ	4.194	191(20),190(18),148(15),147(100),117(77),75(28),73(67)	233	
Ⅲ	12.418	173(53),146(12),145(40),131(11),75(100),73(43),43(15)	188	
Ⅳ	13.030	218(33),205(99),147(100),133(22),117(36),103(31),73(78)	308	
Ⅴ	21.534	296(20),295(72),281(25),280(94),207(20),206(100),73(45)	296	
Ⅵ	22.004	193(11),151(59),110(8),109(100),108(10),80(7),43(15)	193	
Ⅶ	24.118	224(15),223(83),208(25),182(17),181(100),166(81),73(21)	223	

Umschlag 等[25]的研究表明,碳酸盐自由基可以与芳香族化合物的苯环发生反应,生成一系列的分子自由基,而这些分子自由基可以继续被氧化生成小分子产物,由于分子自由基较难捕获,对分析鉴定造成了一定的困难,与本实验的研究结果一致.

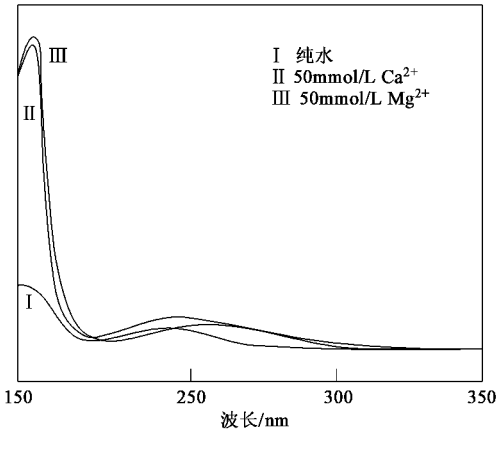


图 11 钙镁离子对扑热息痛的紫外吸收的影响

Fig.11 Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} to the ultraviolet absorption of paracetamol

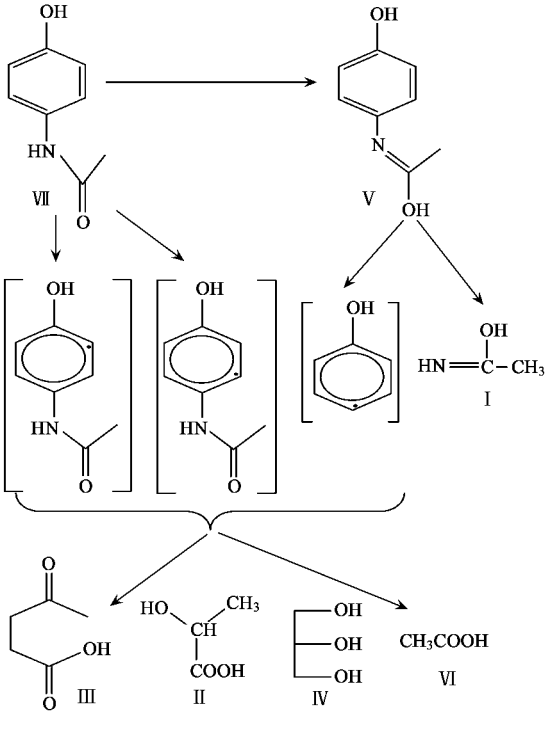


图 12 扑热息痛在碳酸盐溶液中可能的光解途径

Fig.12 Possible photolysis pathways of paracetamol in carbonate solution

3 结论

（1）虽然扑热息痛与碳酸盐自由基的二级反应速率常数较低，但是由于天然水体中碳酸盐自由基的稳态浓度较高，综合作用的结果为，碳酸盐自由基对扑热息痛光解的影响和羟基自由基大致相当，甚至可能强于羟基自由基.

（2）当体系中腐殖质含量增加时，扑热息痛的光解速率减小.而提高体系的 pH 值、增加硝酸根离子、氯化钠浓度和硬度则会加快扑热息痛的光解.

（3）碳酸盐自由基可能和扑热息痛的苯环发生反应，生成一系列的分子自由基，这些分子自由基可以被进一步氧化，生成小分子产物.

参考文献：

[1] Vogna D，Marotta R，Napolitano A，*et al*. Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H_2O_2-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and 15N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products[J]. Journal of Organic Chemistry，2002，**67**：6143-6151.

[2] Ternes T A. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers[J]. Water Research，1998，**32**(11)：3245-3260.

[3] Kolpin D W，Furlong E T，Meyer M T，*et al*. Pharmaceuticals，Hormones，and Other Organic Wastewater Contaminants in U. S. Streams，1999-2000：A National Reconnaissance[J]. Environ Sci Technol，2002，**36**：1202-1211.

[4] Boreen A L，Arnold W A，Mcneill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment：A review [J]. Aquat Sci，2003，**65**：320-341.

[5] Daughton C G，Ternes T A. Pharmaceutical and Personal Care Products in the Environment：Agents of Subtle Change? [J]. Environmental Health Perspective，1999，**107**(6)：907-938.

[6] Squillace P J，Scott J C，Moran M J，*et al*. VOCs，pesticides，nitrate，and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States [J]. Environ Sci Technol，2002，**36**(9)：1923-1930.

[7] Bouillon R C，Miller W L. Photodegradation of dimethyl Sulfide (DMS) in natural waters：laboratory assessment of the nitrate-photolysis-induced DMS oxidation[J]. Environ Sci Technol，2005，**39**：9471-9477.

[8] Corin N，Backlund P，Kulovaara M. Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters[J]. Chemosphere，1996，**33**：245-255.

[9] Lam M W，Tantuco K，Mabury S A. PhotoFate：A New Approach in Accounting for the Contribution of Indirect Photolysis of Pesticides and Pharmaceuticals in Surface Waters[J]. Environ Sci Technol，2003，**37**：899-907.

[10] Canonica S，Kohn T，Mac M，*et al*. Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds[J]. Environ Sci Technol，2005，**39**：9182-9188.

[11] Huang J P，Mabury S A. A new method for measuring carbonate radical reactivity toward pesticides[J]. Environ Toxicol Chem，2000，**19**：1501-1507.

[12] Huang J P，Mabury S A. Steady-state concentrations of carbonate radicals in field waters[J]. Environ Toxicol Chem，2000，**19**：2181-2188.

[13] Walse S S，Morgan S L，Kong L，*et al*. Role of dissolved organic matter，nitrate，and bicarbonate in the photolysis of aqueous fipronil [J]. Environ Sci Technol，2004，**38**：3908-3915.

[14] Werner J J，Arnold W A，Mcneill K. Water hardness as a photochemical parameter：tetracycline photolysis as a function of calcium concentration，magnesium concentration，and pH [J]. Environ Sci Technol，2006，**40**(23)：7236-7241.

[15] Nate P，Huie R E. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. Phys Chem Ref，1988，**17**：1028-1079.

[16] Buxton G V，Greenstock C L，Helman W P，*et al*. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons，hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution[J]. Phys Chem Ref，1988，**17**(2)：513-517.

[17] Helz G R，Zepp R G，Crosby D G. Aquatic and surface photochemistry[M]. Boca Raton：Lewis Publishers，1994.149-161.

[18] Jones O A H，Voulvoulis N，Lester J N. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals[J]. Water Research，2002，**36**：5013-5022.

[19] Schwarzenbach R P，Gschwend P M，Imboden D M 著，王连生等译. 环境有机化学[M]. 北京：化学工业出版社，2004.411-460.

[20] Brezonik P L，Fulkerson B J. Nitrate-induced photolysis in natural waters：controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents [J]. Environ Sci Technol，1998，**32**(19)：3004-3010.

[21] Larson R A，Zepp R G. Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives[J]. Environ Toxicol Chem，1998，**7**：265-274.

[22] Zhan M J，Yang X，Xian Q M，*et al*. Photosensitized degradation of bisphenol a involving reactive oxygen species in the presence of humic substances[J]. Chemosphere，2006，**63**：378-386.

[23] Goldstone J V，Pullin M J，Bertilsson S，*et al*. Reactions of hydroxyl radical with humic substances：bleaching，mineralization，and production of bioavailable carbon substrates[J]. Environ Sci Technol，2002，**36**：364-372.

[24] Skoumal M，Cabot P L，Centellas C，*et al*. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+}，Cu^{2+} and UVA light [J]. Applied Catalysis B：Environmental，2006，**66**：228-240.

[25] Umschlag T，Herrmann H. The carbonate radical ($HCO^{3\cdot}/CO^{3-\cdot}$) as a reactive intermediate in water chemistry：kinetics and modelling [J]. Acta hydrochimica et Hydrobiologica，1999，**27**(4)：214-222.