

水体中腐殖酸与 Fe(Ⅲ) 的络合物对 2,4-D 光降解的作用

于春艳, 赵慧敏, 陈硕, 张耀斌, 全燮*

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要 为探讨水体中腐殖酸(humic acids, HAs)和铁元素对共存系统中环境污染物迁移转化的影响, 利用红外光谱、紫外/可见吸收光谱和荧光光谱等手段表征了腐殖酸和 Fe(Ⅲ) 共存时的结构形态。结果表明, 二者形成了稳定的络合物。电子顺磁共振图谱表明, 腐殖酸、Fe(Ⅲ) 以及 HAs-Fe(Ⅲ) 络合物在 $\lambda = 355\text{ nm}$ 光照下均能产生 $\cdot\text{OH}$ 。氙灯光照下 ($\lambda > 290\text{ nm}$), 除草剂 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D) 的光降解遵循准一级动力学过程。单纯 2,4-D ($2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液的降解速率常数为 0.007 h^{-1} , 而含有 HAs ($5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、Fe(Ⅲ) ($0.2\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 及二者络合物的 2,4-D 溶液的降解速率常数分别是 0.004 、 0.034 和 0.046 h^{-1} 。腐殖酸存在时, 2,4-D 的光降解速率受到了抑制, 而 Fe(Ⅲ) 的存在加速了 2,4-D 的光降解; 腐殖酸和 Fe(Ⅲ) 共存时, 所形成的 HAs-Fe(Ⅲ) 络合物对 2,4-D 的光降解速率比单独的 Fe(Ⅲ) 存在时更快。

关键词 腐殖酸; 铁; 络合物; 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D); 光降解

中图分类号 X131.2 **文献标识码** A **文章编号** 0250-3301(2010)02-0379-06

Effects of HAs-Fe(Ⅲ) Complex on the Photodegradation of 2, 4-D in Aqueous Environment

YU Chun-yan, ZHAO Hui-min, CHEN Shuo, ZHANG Yao-bin, QUAN Xie

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

Abstract To elucidate the roles of humic acids (HAs) and iron on the environmental fate and transport of organic pollutants in natural water, the interactions of HAs with Fe(Ⅲ) were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra, Ultraviolet-visible (UV-vis) spectra and fluorescence spectra, indicating the formation of HAs-Fe(Ⅲ) complex. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra show $\cdot\text{OH}$ radicals are generated and can participate in the photoreaction in solutions containing HAs, Fe(Ⅲ) and HAs-Fe(Ⅲ) complex. Under Xe lamp irradiation ($\lambda > 290\text{ nm}$), the photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), as a kind of herbicide, followed the pseudo-first-order reaction kinetics. The pseudo-first-order rate constant of 2,4-D photodegradation with the presence of only 2,4-D ($2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) was 0.007 h^{-1} . In the presence of HAs ($5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Fe(Ⅲ) ($0.2\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) and HAs-Fe(Ⅲ) complex, the rate constants of 2,4-D degradation were 0.004 , 0.034 and 0.046 h^{-1} , respectively. It was interesting to note that in the existence of HAs, 2,4-D photodegradation was inhibited. While in the presence of Fe(Ⅲ), 2,4-D photodegradation was enhanced. Furthermore, in the coexistence of HAs and Fe(Ⅲ), HAs-Fe(Ⅲ) complex showed better increased effect on the photodegradation of 2,4-D than Fe(Ⅲ) alone.

Key words humic acids (HAs); iron; complex; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D); photodegradation

腐殖酸(humic acids, HAs)是溶解性有机质的主要组成部分,广泛存在于天然水体中。腐殖酸作为最重要的天然吸光物质之一,能够在光化学方面起到重要的作用^[1-3]。许多研究表明腐殖酸对持久性有毒物质(persistent toxic substances, PTS)光降解行为的影响是比较复杂的,在太阳光的照射下,腐殖酸可产生活性氧自由基(reactive oxygen species, ROS),例如 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等^[4, 5], 从而促进 PTS 的光降解^[6, 7]。另外,腐殖酸也可以与 PTS 竞争光子而抑制其光解^[8], 这是由于腐殖酸的来源和结构等不同所导致的。涉及到腐殖酸的光化学过程经常与金属离子相关联,腐殖酸中多种官能团,如羧

基、醇羟基、酚羟基等^[9, 10]与许多金属离子具有非常强的络合作用^[11-13]。铁是地球中最丰富的过渡金属元素,铁元素在天然水体中主要以二价和三价的价态形式存在。铁在这 2 种形态之间的互相转化,对天然水体中的化学和生物过程起着重要的作用。当腐殖酸和铁离子共存时,二者之间的相互作用必然会影响到共存体系中 PTS 的迁移和转化。

2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-dichlorophenoxyacetic

收稿日期 2009-03-10 修订日期 2009-05-26

基金项目 国家重点基础发展规划(973)项目(2006CB403302)

作者简介 于春艳(1980~),女,博士研究生,主要研究方向为环境污染化学, E-mail: yuchunyan999@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: quanxie@dlut.edu.cn

acid, 2,4-D) 是一种在全世界范围内广泛使用的氯代苯氧羧酸类除草剂, 主要用于控制庄稼中的阔叶杂草, 其结构式如图 1 所示. 由于 2,4-D 是内分泌干扰物和致癌物质, 同时又很难生物降解^[14-16]. 因此本研究中, 选择除草剂 2,4-D 作为目标污染物, 考察了腐殖酸、Fe(III) 及二者共存时对 2,4-D 光降解的作用.

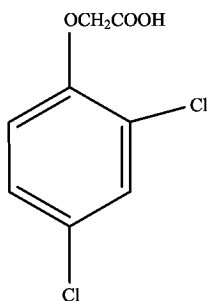


图 1 2,4-D 的结构式

Fig. 1 Chemical structure of 2,4-D

1 材料与方法

1.1 储备液的制备

2,4-D 标样(纯度 > 98%) 购于德国 Labor Dr. Ehrenstorfer 公司. 2,4-D 的储备液($500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 用甲醇配制, 用聚四氟乙烯封住瓶口, 置于冰箱避光保存, 使用期限为 1 个月.

腐殖酸来源于土壤, 购于德国 MP Biomedicals, Inc 公司. 腐殖酸的储备液用 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的超纯水配制, 加入少许的稀碱, 调至 $\text{pH} = 8.5$ 左右使之完全溶解后, 进行过滤, 然后用总有机碳分析仪(TOC-V_{C_{PH}}, Shimadzu, 日本) 测定腐殖酸的浓度. 腐殖酸的 C、H 和 N 的含量用元素分析仪(varioEL III, 德国) 测定, 氧的含量通过差减法来计算的. 根据文献[17] 测出灰分含量. 测得腐殖酸的元素组成如下 39.9% 的碳、3.0% 的氢、0.9% 的氮、56.2% 的氧和 1.4% 的灰分.

实验中所用铁盐为硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, 分析纯, 上海化学试剂有限公司生产. 为防止沉淀的生成, 其储备液用硫酸调至 pH 为 1~2, 并避光保存在冰箱中.

5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO), 购于日本东京化成工业株式会社. 置于冰箱中 -18°C 保存.

1.2 腐殖酸和 Fe(III) 络合物的表征

腐殖酸和 Fe(III) 的络合结构用红外光谱、紫

外/可见分光光谱和荧光光谱来表征, 按一定比例混合腐殖酸和 Fe(III) 溶液, 摇床振荡, 使混合溶液达到平衡状态. 在 60°C 水浴锅中干燥, 得到的固体样品与溴化钾(比例为 1:100) 混合均匀后压成薄片用红外光谱仪(日本 Shimadzu 公司) 测定其官能团的变化, 波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$. 用紫外/可见分光光谱仪(日本 Jasco 公司) 测量溶液的吸光度, 超纯水作参比. 用荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司) 测定 Fe(III) 对腐殖酸溶液荧光强度的淬灭作用, 激发波长设为 350 nm , 发射波长从 $360 \sim 600 \text{ nm}$, 带宽为 10 nm . 腐殖酸与 Fe(III) 溶液中自由基的电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR) 图谱用 300E 型 EPR 仪(德国 Bruker 公司) 测定, DMPO 作为捕捉剂, 待测溶液与 DMPO($80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合后立即装入毛细管中进行测定. 微波频率 9.78 GHz , 微波功率 12.7 mW , 调制频率 100 kHz . 光源为 Quanta-Ray Nd:YAG 激光($\lambda = 355 \text{ nm}$).

1.3 光照实验和化学分析

光化学实验是在直径为 60 mm 、长为 100 mm 的石英反应器中进行, 光源采用 500 W 的氙灯(中国北京畅拓科技有限公司生产), 并加滤波片($\lambda > 290 \text{ nm}$) 来模拟太阳光. 此光源系统采用的是风冷的方式保持恒温, 用辐照计(北京师范大学光电仪器厂) 测量平均光强是 $140 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 将反应物混合, 用超纯水稀释至 200 mL , 然后转移至石英反应器中. 搅拌溶液 1 h , 使其达到平衡, 打开光源进行光解实验. 光化学实验在室温下进行, 配制溶液使用的均为超纯水, pH 在 6.2 左右.

2,4-D 的浓度用高效液相色谱[Waters-2695, 二极管阵列检测器(PDA)-2996, Waters, 美国] 进行分析, 配有 ODS 反相色谱柱($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5.0 \mu\text{m}$). 流动相是甲醇和含 0.2% 磷酸的水溶液(体积比 $65:35$), 流速是 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长为 230 nm .

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸、Fe(III) 及其络合物的表征

2.1.1 红外光谱

腐殖酸分子中的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等官能团能够与 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 等金属离子形成稳定的配合物^[18], 铁氧化物与小分子有机羧酸配位体的结构也有很多的报道^[19, 20]. 20 世纪末, 有人把红外光谱应用到腐殖质与金属氧化物络合态研究, 通过腐殖质与氧化物反应前后光谱变化, 包括是否出现新峰、

原有峰强度变化或是否发生位移,从而阐述腐殖质与金属氧化物的络合机制^[21].图2给出了腐殖酸和Fe(Ⅲ)反应前后的红外光谱.与单纯的腐殖酸和单纯的Fe(Ⅲ)相比,二者结合物的红外谱图表现出明显的不同,在448~657、1 063~1 418、3 204~3 320 cm⁻¹等处出现许多新峰.另外,单纯腐殖酸中羧基的伸缩振动表现在1 384 cm⁻¹处,而腐殖酸和Fe(Ⅲ)共存时发生了红移(1 418 cm⁻¹),同时1 418 cm⁻¹处峰的强度随着Fe(Ⅲ)浓度的增加而逐渐增强,根据文献^[21, 22]推测1 418 cm⁻¹为-COO-Fe的特征峰.这个结果证明了铁与腐殖酸络合物的生成,铁与腐殖酸中羧基的氢离子发生了配位交换.

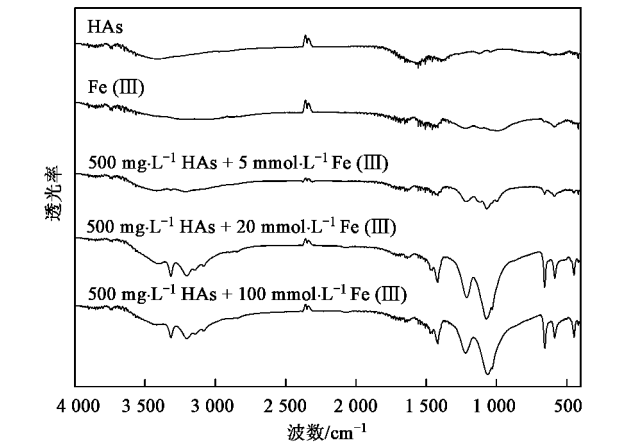


图2 腐殖酸、Fe(Ⅲ)及其络合物的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of HAs, Fe(Ⅲ) and HAs-Fe(Ⅲ) complex

2.1.2 紫外/可见吸收光谱

紫外/可见吸收光谱是最早应用于有机物结构鉴定的物理方法之一^[23, 24].腐殖酸、Fe(Ⅲ)及二者结合物溶液的紫外/可见吸收光谱如图3所示.腐殖酸的紫外/可见吸收光谱表现出宽而钝的谱带,吸收强度随着波长的增加而逐渐降低.其原因可能是由于腐殖酸是由化学性质类似的化合物组成的混合物,其相对分子质量分布很宽,可以从几百到几十万,腐殖酸各官能团吸收峰靠得较近,相互之间发生重叠所导致.Fe(Ⅲ)溶液的吸收强度随着波长的增加而降低,在270~280 nm处有较强的特征吸收峰.与单纯Fe(Ⅲ)溶液的紫外/可见吸收光谱相比,腐殖酸和Fe(Ⅲ)混合溶液(MIX)的吸收发生了红移,根据文献^[25, 26]推测,这可能是由于过渡金属Fe(Ⅲ)与配体腐殖酸之间产生了d-d电子跃迁所导致的,这个结果说明了腐殖酸和Fe(Ⅲ)之间发生了络合作用.另外,从图3中可以发现,200~363 nm

范围内MIX的吸收强度要低于腐殖酸和Fe(Ⅲ)吸收强度的加和(SUM),而363~800 nm范围内MIX的吸收强度要稍高于SUM的.这说明腐殖酸和Fe(Ⅲ)之间存在着相互作用,同时验证了腐殖酸与Fe(Ⅲ)之间络合物的形成^[27],而且络合物MIX在可见区的吸收有所提高,这将有损于天然水体中污染物的光降解.

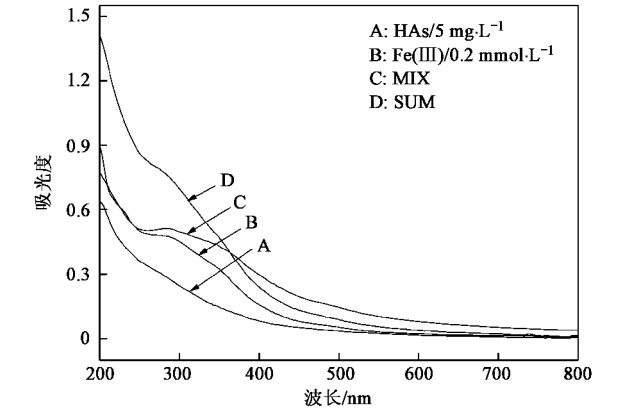


图3 腐殖酸、Fe(Ⅲ)、二者络合物(MIX)溶液的紫外/可见吸收光谱及腐殖酸和Fe(Ⅲ)吸收强度的加和(SUM)
Fig.3 UV/vis absorbance spectra of HAs, Fe(Ⅲ), HAs-Fe(Ⅲ) complex (MIX) solutions and the summation of HAs absorbance and Fe(Ⅲ) absorbance (SUM)

2.1.3 荧光光谱

荧光光谱分析技术灵敏度高,选择性好,已经成为近年来研究腐殖酸等大分子结构的热点表征方法.对于某些顺磁性金属而言,使用荧光光谱技术研究腐殖质-金属离子结合作用则显得简便有效^[28, 29].图4给出了腐殖酸随不同浓度Fe(Ⅲ)的加入而变化的荧光强度,可以看出随着Fe(Ⅲ)浓度的增加荧光强度不断下降,说明腐殖酸中产生荧光性的部分如羧基和酚羟基等能够被铁络合,从而失去荧光性,观察到较强的荧光淬灭现象.这个变化表明了HAs-Fe(Ⅲ)络合物的形成及其结构的改变.

2.2 腐殖酸、Fe(Ⅲ)及其络合物对2,4-D光降解的影响

本实验考察了模拟太阳光($\lambda > 290$ nm)的照射下,腐殖酸、Fe(Ⅲ)及其络合物对2,4-D(初始浓度为2 mg·L⁻¹)光降解的影响,实验进行11 h,结果如图5所示.本研究发现,2,4-D的光降解遵循准一级反应动力学过程,准一级速率常数k根据公式 $\ln(c/c_0) = -k \cdot t$ 来计算,其中c代表在t时刻2,4-D的浓度,而c₀是溶液的初始浓度.HAs(5 mg·L⁻¹)、Fe(Ⅲ)(0.2 mmol·L⁻¹)及二者络合物

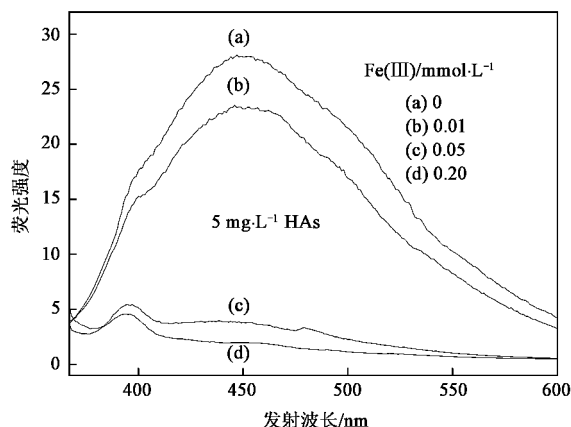
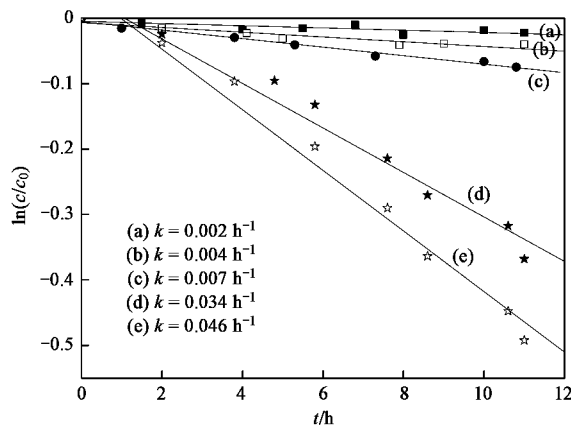


图4 腐殖酸在不同浓度的Fe(III)存在时的荧光光谱(激发波长为350 nm)

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of HAS in the presence of Fe(III) with different concentrations

存在下的2,4-D溶液的降解速率常数 k 分别是0.004、0.034和0.046 h^{-1} 。在黑暗控制实验中,即2,4-D、腐殖酸和Fe(III)的混合溶液避光磁力搅拌11 h后,2,4-D的浓度几乎没有变化。这说明2,4-D与腐殖酸和Fe(III)之间其它的转化反应在本实验考虑的时间范围内可以忽略。2,4-D在紫外区有2个吸收带,分别是220~240 nm和260~300 nm。经 $\lambda > 290$ nm光照射后,2,4-D本身可以吸收少量紫外区域的光子而发生直接的光降解,降解速率常数 k 为0.007 h^{-1} 。当加入腐殖酸($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)后,2,4-D的降解速率受到了抑制。这可能是由于腐殖酸具有很强的吸光能力,在一定光强的照射下,由于腐殖酸可以与2,4-D竞争光量子,因而减少了能够提供给2,4-D降解的光子的量,因此2,4-D降解程度受到了抑制。对于2,4-D和不同浓度的腐殖酸混合溶液的光照实验已在前期工作中考察过^[30],结果表明,氙灯照射下腐殖酸的存在抑制了2,4-D的降解,并且随着腐殖酸浓度的增加抑制作用越明显。本课题组先前也报道过腐殖酸具有与PTS竞争光量子的作用^[31]。而Fe(III)($0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的存在加速了2,4-D的降解,这可能是由于Fe(III)与水中氧分子在光照作用下可以产生ROS。在HAS($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和Fe(III)($0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)共存时,2,4-D的降解速率比二者单独存在时都要快。在光的照射下,吸收光子的络合物有效地把电子传递给Fe(III),而Fe(III)光致还原产生Fe(II),并且在氧气的存在下很容易形成Fe(III)/Fe(II)的氧化还原循环,可以产生更多的ROS而加速了2,4-D的降解。这表明HAS-

Fe(III)络合物具有较高的光诱导活性。



(a) 无光照时 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HAS 和 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe(III) 的共存溶液, (b) $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HAS 溶液, (c) 单纯的2,4-D溶液, (d) $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe(III) 溶液, (e) $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HAS 和 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe(III) 的共存溶液

图5 不同溶液对2,4-D($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)光降解的影响

Fig. 5 2,4-D ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) degradation at different solutions

为了证实腐殖酸、Fe(III)和二者共存溶液中ROS的产生,以及进一步揭示其对2,4-D光降解的作用机制,本研究利用EPR技术考察上述溶液中是否存在ROS。图6分别显示了腐殖酸($40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、Fe(III)($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)以及二者共存溶液中DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的EPR光谱。无光照时(0 s),3种溶液中都没有检测出DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的信号。然而在 $\lambda = 355 \text{ nm}$ 光照下(80 s),这几个溶液中均检测到了DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的1:2:2:1的特征四重峰。尽管腐殖酸溶液中能够产生 $\cdot\text{OH}$,但是在光照过程中腐殖酸与2,4-D竞争光量子的作用可能更明显,腐殖酸溶液中所产生的 $\cdot\text{OH}$ 不能够用来补偿光子减少对2,4-D降解造成的影响,因此图5中显示了腐殖酸存在时,2,4-D的光降解速率受到了抑制。而在单纯的Fe(III)和HAS-Fe(III)络合物存在时,溶液中所产生的 $\cdot\text{OH}$ 起到了主要作用,加快了2,4-D的光降解速率。值得指出的是,由于在EPR测定过程中,为了更清晰地表现出DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的信号,所采用的腐殖酸和Fe(III)的浓度与光降解实验中二者的浓度不一致。因此这里不能用EPR峰的强度来说明 $\cdot\text{OH}$ 的生成量,进而比较几种溶液中2,4-D的光降解速率。但是EPR结果表明在这些溶液中都产生了 $\cdot\text{OH}$,并且 $\cdot\text{OH}$ 可以参与 $\lambda > 290 \text{ nm}$ 的光化学反应。2,4-D能够与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,这是在天然水中导致2,4-D浓度降低的间接过程。

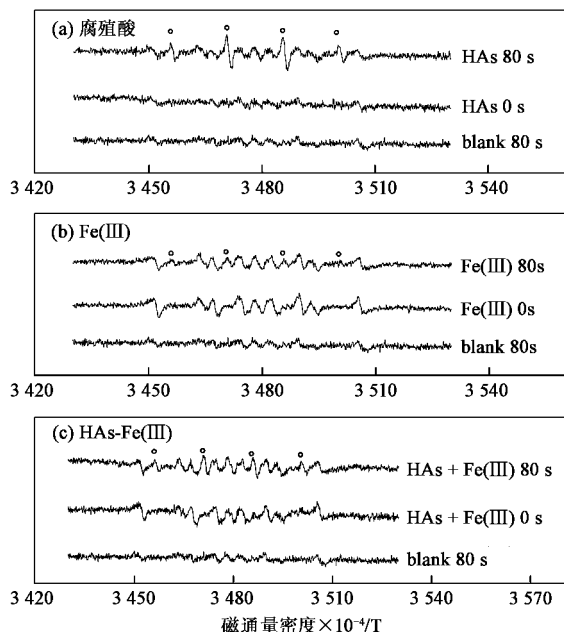


图6 腐殖酸、Fe(Ⅲ)和HAs-Fe(Ⅲ)络合物溶液在
无光照(0 s)和 $\lambda = 355$ nm光照(80 s)时DMPO·OH的
电子顺磁共振图谱

Fig. 6 EPR spectra of the DMPO·OH adduct in the solutions
of HAs, Fe(Ⅲ) and HAs-Fe(Ⅲ) complex in the
dark (0 s) and at $\lambda = 355$ nm irradiation (80 s)

3 结论

(1) 红外光谱、紫外/可见吸收光谱和荧光光谱表明腐殖酸和Fe(Ⅲ)能够形成稳定的络合物。电子顺磁共振图谱表明,腐殖酸、Fe(Ⅲ)以及HAs-Fe(Ⅲ)络合物在 $\lambda = 355$ nm光照下均能产生·OH。

(2) 氙灯光照下,2,4-D的光解遵循准一级动力学过程。2,4-D本身可以吸收光子直接降解,但在模拟太阳光($\lambda > 290$ nm)的作用下,2,4-D只能吸收少量的光子发生微量降解。当腐殖酸和Fe(Ⅲ)等天然吸光物质存在时,由于它们可以与2,4-D竞争光量子或者产生ROS而影响2,4-D的降解速率。腐殖酸抑制了2,4-D的降解,而Fe(Ⅲ)加速了2,4-D的降解。腐殖酸和Fe(Ⅲ)共存时,二者所形成的络合物对2,4-D光解表现出明显的促进作用,其一级反应速率常数是单纯2,4-D溶液的6.6倍。

参考文献:

[1] Murthy N B K, Moza P N, Hustert K, *et al.* Photolysis of thiabendazole in aqueous solution and in the presence of fulvic and humic acids [J]. *Chemosphere*, 1996, **33** (10): 1915-1920.
[2] 展漫军, 杨曦, 杨洪生, 等. 天然水体腐殖质对双酚A光降

解影响的研究[J]. *环境科学学报*, 2005, **25** (6): 816-820.

[3] 杨洪生, 杨曦, 徐琰, 等. 天然水体中腐殖质的光化学研究进展[J]. *感光科学与光化学*, 2004, **22** (2): 137-144.
[4] Garbin J R, Milori D M B P, Simões M L, *et al.* Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues [J]. *Chemosphere*, 2007, **66** (9): 1692-1698.
[5] Aguer J P, Richard C, Andreux F. Comparison of the photoinductive properties of commercial, synthetic and soil-extracted humic substances [J]. *J Photoch Photobio A*, 1997, **103** (1-2): 163-168.
[6] Fisher J M, Reese J G, Pellechia P J, *et al.* Role of Fe(Ⅲ), phosphate, dissolved organic matter, and nitrate during the photodegradation of domoic acid in the marine environment [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40** (7): 2200-2205.
[7] 夏星辉, 张曦, 杨志峰, 等. 黄河水体颗粒物对3种多环芳烃光化学降解的影响[J]. *环境科学*, 2006, **27** (1): 115-120.
[8] 尹菁菁, 张彭义. VUV/TiO₂/O₃去除水中微量硝基苯的研究[J]. *环境科学*, 2009, **30** (1): 134-139.
[9] Peuravuori J, Pihlaja K. Preliminary study of lake dissolved organic matter in light of nanoscale supramolecular assembly [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38** (22): 5958-5967.
[10] 黄泽春, 陈同斌, 雷梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应[J]. *生态学报*, 2002, **22** (2): 259-269.
[11] Voelker B M, Morel F M M, Sulzberger B. Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31** (4): 1004-1011.
[12] 王红宇, 赵华章, 栾兆坤, 等. 聚合氯化铁对浊度和腐殖酸的絮凝特性研究[J]. *环境科学*, 2004, **25** (3): 65-68.
[13] Fukushima M, Tanaka S, Nakamura H, *et al.* Copper(Ⅱ) binding abilities of molecular weight fractionated humic acids and their mixtures [J]. *Anal Chim Acta*, 1996, **322** (3): 173-185.
[14] 李治国, 周威明, 董里, 等. Fe²⁺/H₂O₂催化氧化2,4-二氯苯氧乙酸的机理研究[J]. *环境化学*, 2004, **23** (5): 540-543.
[15] Alvarez M, López T, Odriozola J A, *et al.* 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using an Mn²⁺/ZrO₂ photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD characterization [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **73** (1-2): 34-41.
[16] Bandala E R, Peláez M A, Dionysiou D D, *et al.* Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) using cobalt-feroxymonosulfate in Fenton-like process [J]. *J Photoch Photobio A*, 2007, **186** (2-3): 357-363.
[17] 彭安, 王文华. 水体腐殖酸及其络合物I 韵运河腐殖酸的提取和表征[J]. *环境科学学报*, 1981, **1** (2): 126-139.
[18] Leenheer J A, Brown G K, MacCarthy P, *et al.* Models of metal binding structures in fulvic acid from the Suwannee River, Georgia [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32** (16): 2410-2416.
[19] Evanko C R, Dzombak D A. Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32** (19): 2846-2855.
[20] Filius J D, Hiemstra T, van Riemsdijk W H. Adsorption of small

- weak organic acids on goethite : modeling of mechanisms [J]. J Colloid Interf Sci, 1997, **195** (2) :368-380.
- [21] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide : mechanisms and models [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28** (1) :38-46.
- [22] 欧晓霞. 腐殖酸及其不同级分和铁的络合物对阿特拉津光降解的影响[D]. 大连 :大连理工大学, 2008.
- [23] Dahlén J, Bäckström M, Ephraim J, *et al.* Determination of the molecular weight of fulvic acids by UV/vis spectroscopy [J]. Chemosphere, 1999, **38** (4) :783-794.
- [24] Chen J, Gu B H, LeBoeuf E J, *et al.* Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. Chemosphere, 2002, **48** (1) :59-68.
- [25] 张华, 彭勤纪, 李亚明, 等. 现代有机波谱分析[M]. 北京 :化学工业出版社, 2005. 195-196.
- [26] 胡书燕. 腐殖酸对重金属的吸附作用及金属竞争吸附特征[D]. 南京 :南京林业大学, 2008.
- [27] Lippold H, Evans N D M, Warwick P, *et al.* Competitive effect of iron (Ⅲ) on metal complexation by humic substances : Characterisation of ageing processes [J]. Chemosphere, 2007, **67** (5) :1050-1056.
- [28] Richard C, Trubetskaya O, Trubetskoj O, *et al.* Key role of the low molecular size fraction of soil humic acids for fluorescence and photoinductive activity [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38** (7) :2052-2057.
- [29] 傅平青. 水环境中的溶解有机质及其与金属离子的相互作用——荧光光谱学研究[D]. 贵阳 :中国科学院地球化学研究所, 2004.
- [30] Yu C Y, Quan X, Ou X X, *et al.* Effects of humic acid fractions with different polarities on photodegradation of 2,4-D in aqueous environments [J]. Front Environ Sci Engin China, 2008, **2** (3) :291-296.
- [31] Fu H B, Quan X, Zhao H M. Photodegradation of γ -HCH by α -Fe₂O₃ and the influence of fulvic acid [J]. J Photoch Photobio A, 2005, **173** (2) :143-149.