

有机污染物在腐殖酸作用下的光降解研究进展

欧晓霞^{1*}, 孙红杰¹, 王 崇¹, 张凤杰¹, 刘 娜²

(1. 大连民族学院 环境与资源学院, 辽宁 大连 116600; 2. 大连大学 环境与化工学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 腐殖酸是广泛存在于水体、土壤中的天然吸光物质, 其光化学行为受到越来越多的关注。鉴于此, 综述了近年来腐殖酸对不同种类的有机污染物包括除草剂、杀虫剂、抗生素、染料和有毒化学原料光降解的影响, 并就腐殖酸对污染物光降解影响今后的研究方向进行了展望。

关键词: 腐殖酸; 有机污染物; 光降解; 活性氧自由基; 光敏化

中图分类号: X5 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2012)02-0018-04

Progress on Photodegradation of Organic Pollutants Influenced by Humic Acids

OU Xiao-xia^{1*}, SUN Hong-jie¹, WANG Chong¹, ZHANG Feng-jie¹, LIU Na²

(1. College of Life Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China;

2. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: Humic acids (HA), widely distributed in water and soil, are natural light-absorbing materials, and their photochemical behavior attract more and more attention. The paper reviewed the effects of HA on photodegradation of organic pollutants including herbicides, pesticides, antibiotics, dyes and toxic chemical materials, and the future development trends were discussed.

Key words: humic acids; organic pollutants; photodegradation; reactive oxygen species; photosensitivity

近年来, 随着经济的快速发展, 给环境带来的压力越来越大, 对环境造成的污染也日益严重, 且有众多的污染物较难被微生物自然转化和降解^[1], 例如各类农药(除草剂和杀虫剂等)、抗生素、染料及有毒化学原料等有机污染物。腐殖酸(humic acids, HA)是溶解性有机质的主要组成部分, 对植物的生长有重要作用^[2], 其结构复杂, 含有羟基、羧基、酚羟基等多种官能团。HA作为最重要的天然吸光物质之一, 光化学性质较为活泼, 吸收光子后会引发一系列的自由基反应, 产生活性氧自由基, 从而影响共存体系中有毒有机物、重金属^[3]等物质的迁移转化规律。文中简要描述了腐殖酸对不同种类的有机污染物(农药、抗生素、染料及有毒化学原料等)光降解过

程的影响, 针对腐殖酸光化学研究中面临的问题, 提出了今后的重点研究方向。

1 有机污染物

1.1 农药

农药包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂等。现代农业中, 农药在防治农作物的病虫害和提高农业经济效益方面起着极为重要的作用, 土壤质地和有机质含量对药效的影响很大^[4]。但由于农药的大量不合理使用, 使得土壤、河流、食品和饮用水中不断检测到农药的残留。农药的降解主要有生物降解、化学降解和光化学降解等几种方式, 其中光化学作用可以有效激活或降解农药而受到研究

收稿日期: 2011-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(20907006); 大连理工大学工业生态与环境工程教育部重点实验室开放基金项目(KLIEEE-10-04)

作者简介: 欧晓霞(1980-), 女, 山东平度人, 讲师, 博士, 主要从事环境污染化学和环境光化学研究。

E-mail: ouxiaoxia@dlnu.edu.cn

学者的关注,农药光化学降解性能已成为评价农药生态环境安全性的重要指标之一^[5]。

1.1.1 除草剂 阿特拉津和2,4-D都是目前应用较为广泛的化学除草剂,使用不当均会对水源或者环境造成严重的污染。OU等^[6]在研究阿特拉津、HA、Fe(Ⅲ)组成的氙灯光照体系时发现:HA(来源于德国土壤)降低了阿特拉津的光解速率常数,随着HA浓度的增大,其抑制作用越发明显;而当HA和Fe(Ⅲ)共存于溶液中时,表现出对阿特拉津光解的促进作用,其光解速率常数 k 要明显高于HA或Fe(Ⅲ)单独存在时的 k 值。于春艳等^[7]进行了水体中HA及其与Fe(Ⅲ)的络合物对2,4-D光降解作用的研究,得到类似的结论:HA的存在使2,4-D的光降解速率受到了抑制,这是由于HA与2,4-D共同竞争光量子造成的,而HA和Fe(Ⅲ)共存时,所形成的HA-Fe(Ⅲ)络合物对2,4-D的光降解速率有促进作用。

噻草酮是广泛应用于大豆、马铃薯、番茄和甘蔗等旱地作物的一种防除杂草三氮苯类除草剂。钟明洁等^[8]以氙灯为光源模拟太阳光,研究了噻草酮在水溶液中的光降解,结果表明,HA具有光屏蔽作用,从而抑制噻草酮的光降解。

丁草胺是一种高效的选择性芽前除草剂。谭文捷等^[9]采用紫外光照射的方法研究了HA对丁草胺光降解特性的影响。结果表明,潮土HA对丁草胺的光降解具有明显的抑制,质量浓度较低($HA < 10 \text{ mg/L}$)时,对丁草胺光降解的抑制作用随HA质量浓度的增加而增加;当潮土HA的质量浓度 $\geq 10 \text{ mg/L}$ 时,HA质量浓度的变化对丁草胺光降解的抑制作用影响不大。不同来源的HA对丁草胺光降解的抑制作用不同,商品HA对丁草胺光降解抑制作用较强,潮土HA和黑土HA对丁草胺光降解的抑制作用则相对较弱,这种现象可能是由HA的纯度和HA本身结构特性的差异造成的。

苯噻草胺是一类含有叔胺取代基的除草剂,在阔叶树和杂草的控制上应用广泛。秦超等^[10]采用微波辅助光催化降解和直接光解试验方法,研究了苯噻草胺的光解情况,发现添加HA对苯噻草胺的直接光解和光催化均具有抑制效应,并且抑制效应随着HA浓度的增加而增加。

1.1.2 杀虫剂 目前,农业上对于杀虫剂的使用较为广泛,因此,研究其在环境中的光解规律对减轻农药对环境的污染具有重要的现实意义。氟虫腈是一种苯基吡唑类杀虫剂。Walse等^[11]考察了溶解性有机质、硝酸盐、重碳酸盐对氟虫腈光解的影响,发

现HA的存在会降低水中氟虫腈的光降解速率,造成这一现象的原因可能是HA与氟虫腈对光的竞争性吸收。

啶虫脒是新型氯代烟碱类杀虫剂。谢国红等^[12]的光解试验也得出HA对啶虫脒的光解具有抑制作用的结论,并且其抑制作用随着添加浓度的增加而增强,同时指出抑制作用是由于HA对光辐射的竞争性吸收引起的。噻虫嗪(thiamethoxam)属于第2代新烟碱类杀虫剂,郑立庆^[13]的研究表明:水中存在一定量的HA可以促进噻虫嗪的光降解,但加入量过大,反而阻碍了噻虫嗪的光降解。其原因有2个方面,一是HA和噻虫嗪在水中竞争吸收光量子,二是HA本身也会与单重态的氧发生反应而部分分解,从而阻碍了噻虫嗪的分解。

六氯环己烷(γ -HCH)是从六六六中提取出来的防治虫害的有效成分,是我国使用较广泛的一种有机氯农药。Fu等^[14]研究了腐殖质、铁氧化物及其络合态对 γ -HCH的光分解影响,结果表明,在不同来源的HA存在下, γ -HCH的光解速率相比其单独存在时的速率有所降低。另有研究表明,HA对 γ -HCH光解的负面影响不是由于HA与 γ -HCH分子竞争吸收光量子,可能是因为 γ -HCH分子与HA之间存在疏水分配作用,一部分 γ -HCH分子吸收光量子后,把能量迅速的传递给周围的HA分子,从而抑制了 γ -HCH的光解。HA与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的络合产物对 γ -HCH光催化能力有轻微的提高。

1.2 抗生素

抗生素作为一类新兴污染物在环境水体中不断被监测到,这类污染物因具有“假”持久性并能引起环境菌群的抗药性而受到广泛关注。Ge等研究了水中溶解性物质对氯霉素类^[15]和氟喹诺酮类^[16]抗生素光降解的影响,分别选取了2种氯霉素类抗生素(甲砒霉素和氟甲砒霉素)与8种氟喹诺酮类抗生素(FQs),考察了HA、Fe(Ⅲ)等存在时对光解的影响,结果表明:在UV-Vis照射下,HA通过光掩蔽效应抑制了光解;而在模拟日光照射下,HA光敏化生成单重态的氧($^1\text{O}_2$),引发了甲砒霉素和氟甲砒霉素的降解。HA对FQs光解表现为抑制作用,其不仅通过光掩蔽效应减慢光解,而且能够捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 $^1\text{O}_2$,抑制自敏化光解。

阿莫西林(amoxicillin)是一种最常用的青霉素类广谱 β -内酰胺类抗生素。Andreozzi等^[17]利用太阳光作为光源,发现HA的存在促进了阿莫西林的光解。Wolters等^[18]在模拟太阳光对磺胺嘧啶进行

光解试验时得到了类似的结果,即 HA 的存在促进了磺胺嘧啶的光解。

1.3 染料及有毒化学原料

杨桂朋等^[19]使用高压汞灯作为光源,其光解试验表明,HA 在一定程度上抑制了亚甲基蓝的光降解。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是最常用的季铵盐类阳离子表面活性剂之一,李松涛等^[20]研究了阴离子和 HA 对 UV/Fe³⁺ 降解 CTAB 的影响,发现 HA 在低浓度时,可轻微促进 CTAB 的光降解反应,在高浓度时则抑制了光降解反应。硝基苯是一种重要的化工原料和精细化工中间体,是难以生物降解的剧毒化学品。尤宏等^[21]分别以低压紫外汞灯、氙灯和自然阳光为光源,研究了硝基苯在水体中的光化学行为,结果表明,腐殖质对硝基苯的光降解有促进作用。双酚 A(BPA)是广泛应用于工业生产的中间体原料,且具有生物毒性和内分泌干扰性。展漫军等^[22]以中压汞灯模拟太阳光光源,研究了 BPA 在水体腐殖质中的光降解过程。试验结果表明,BPA 在纯水体系中直接光解很慢,但在腐殖质溶液中光解迅速,并通过活性氧分子探针鉴定了腐殖质吸收光辐射产生的羟基与单线态氧;同时鉴定了 BPA 的光敏化降解产物,推测出双酚 A 的光降解途径主要是能量转移导致的直接光解和羟基氧化、烷基断裂、烷基氧化等过程。

2 存在问题

自然界中普遍存在的 HA 对各种有机污染物的迁移、转化等物理化学过程都有着广泛而深刻的影响,尤其是光化学过程。目前,仍有许多问题亟待解决:(1) 由于 HA 结构的复杂性以及光解过程产物的多样性,使得 HA 对污染物光解影响的解释机制不够明确;(2) 由于 HA 的提取和分析方法一直没有统一,所以应积极建立 HA 提取和分析的标准方法,以促进研究结果的可比性;(3) 由于很多实验室模拟试验的条件(光照强度、环境 pH 值等)和现实差距很大,使其结果难以在实际环境中实现,且不同实验室之间的结果也会出现矛盾或者无法进行比较;(4) 加强水体中重金属、有机有毒化学品与 HA 间相互作用的研究,以揭示复合污染下各类物质的环境行为和归宿。

3 展望

综上所述,HA 对污染物的光解作用具有两面性,这与 HA 的来源、浓度、性质及光源等因素密切相关。近年来,随着分析技术的不断提高,关于 HA 光

化学行为的研究包括自由基及产物鉴定等方面已取得了较大的进步。今后应继续积极开展 HA 光化学行为的基础研究,例如光降解过程中 HA 的结构变化规律、活性氧自由基的生成机制以及自由基反应路径,等等。此外,HA 和金属通常是共存于天然水体中,因此,应加强 HA 和金属络合后对光降解有机物的影响研究,对认识持久性污染物在环境中的迁移转化规律以及生态风险性具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] 许志诚,罗微,洪义国,等. 腐殖质在环境污染物生物降解中的作用研究进展[J]. 微生物学通报,2006,33(6): 122-127.
- [2] 周崇峻,张广才. 不同浓度腐殖酸对水培生菜生长的影响[J]. 现代农业科技,2011(7):107-109.
- [3] 顾国平,章明奎. 重金属污染农地土壤治理的改良剂选择[J]. 现代农业科技,2008(17):193-195.
- [4] 徐永琪. 应用条件对除草剂药效的影响[J]. 现代农业科技,2010(3):216,218.
- [5] 黄金莉,肖玉梅,刘吉平,等. 农药丁吡吗啉与腐殖酸作用机理探讨[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(8): 1866-1869.
- [6] Ou X X, Chen S, Quan X, *et al.* Photoinductive activity of humic acid fractions with the presence of Fe(III) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2009, 102(2): 49-55.
- [7] 于春艳,赵慧敏,陈硕,等. 水体中腐殖酸与 Fe(III) 的络合物对 2,4-D 光降解的作用[J]. 环境科学,2010,31(2):379-384.
- [8] 钟明洁,陈勇,胡春. 水溶液中噻草酮的光化学行为研究[J]. 环境科学学报,2009,29(7):1470-1474.
- [9] 谭文捷,王金生,丁爱中,等. 腐植酸对水溶液中丁草胺光化学降解的影响[J]. 农业环境科学学报,2009,28(1):135-139.
- [10] 秦超,杨绍贵,孙成,等. 苯噻草胺光催化和直接光解影响因素和降解途径研究[J]. 农业环境科学学报 2010,29(4):806-811.
- [11] 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.
- [12] 谢国红,刘国光,孙德智,等. 几种水溶性化合物对啮虫脒光解的影响[J]. 环境化学,2008,27(1):29-32.
- [13] 郑立庆. 噻虫嗪的水解与光解作用及对土壤呼吸作用影响研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [14] Fu H B, Quan X, Liu Z Y, *et al.* Photoinduced transformation of γ -HCH in the presence of dissolved organic matter and enhanced photoreactive activity of humate-coated α -Fe₂O₃ [J]. Langmuir, 2004, 20: 4867-4873.

(下转第 88 页)

有待进一步研究。在 4 周内降解速率显著高于纤维素,其原因可能与秸秆容器材料中含有淀粉胶和半纤维成分有关。

3 讨论与结论

秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素等组成。纤维素、半纤维素及木质素共存于植物纤维原料中,形成复杂的结构。这种复杂的结构决定其产气特点是分解速度慢、产气周期长^[6]。王永泽等^[7]将稻草秸秆粉碎后,在厌氧条件下处理 30 d,结果发现,固体降解率达到 29.2%。在本试验条件下,虽然秸秆容器在厌氧环境下发生了降解,但降解率不高。同时,阳性对照微晶纤维素的降解率低,说明其在此反应体系中不能被微生物很好的利用,这可能是因为系统中有有机酸含量过高导致 pH 值偏低,抑制了产甲烷菌的活性,这方面的具体机制有待于进一步研究。

本研究表明,对秸秆育苗容器采用的不同处理方式,会对其生物降解结果产生影响,粉状样品的生物降解率要高于片状样品。产生这种结果的一个主要原因是材料的比表面积发生了变化。生物降解过程首先微生物要粘附在材料的表面,然后分泌酶作用于高分子,通过水解和氧化反应,将高分子断裂成低分子的碎片,然后微生物吸收或消耗低分子碎片,最终形成 CO₂ 和 H₂O 及生物量。因此,有较大比表面积的材料通常表现出降解速度快^[8]。

在本试验条件下,经粉碎成粉状合成的秸秆育苗容器和经过简单机械破坏成片状合成的秸秆育苗容器降解率分别达到了 27.5% 和 23.0%。说明秸秆育苗容器在一定程度上可生物降解,并且经粉碎后,其在厌氧条件下能更好地被微生物所利用。

参考文献:

- [1] 曾庆藻,顾秉兰.可降解塑料的研究进展[J].上海化工,2001,1(19):38-41.
- [2] 张毅民,吕学斌,万先凯,等.一株纤维素分解菌的分离及其粗酶性质研究[J].华南农业大学学报:自然科学版,2005,26(2):69.
- [3] Byrne C E,Downey G,Troy D J,*et al.* Non-destructive prediction of selected quality attributes of beef by near-infrared reflectance spectroscopy between 750 and 1 098 nm[J]. Meat Science,1998,49:399-409.
- [4] 罗辉,仇天雷,承磊,等.纤维素厌氧降解的研究进展[J].中国沼气,2008,26(2):3-9.
- [5] 翁云宣.国内外生物降解材料标准现状[J].中国塑料,2002,16(4):70-74.
- [6] 李连华,马隆龙,袁振宏,等.农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J].农业工程学报,2007,26(1):335-338.
- [7] 王永泽,邵明胜,王志,等.pH 值对水稻秸秆厌氧发酵产沼气的影响[J].安徽农业科学,2009,37(31):15093-15094.
- [8] 于镜华,季君晖,周玉杨.受控堆肥生物降解法测定全生物降解塑料(PBS)性能[J].化工新型材料,2007,35(2):77-82.
- [9] 曾庆藻,顾秉兰.可降解塑料的研究进展[J].上海化工,2001,1(19):38-41.
- [10] 张毅民,吕学斌,万先凯,等.一株纤维素分解菌的分离及其粗酶性质研究[J].华南农业大学学报:自然科学版,2005,26(2):69.
- [11] Byrne C E,Downey G,Troy D J,*et al.* Non-destructive prediction of selected quality attributes of beef by near-infrared reflectance spectroscopy between 750 and 1 098 nm[J]. Meat Science,1998,49:399-409.
- [12] 罗辉,仇天雷,承磊,等.纤维素厌氧降解的研究进展[J].中国沼气,2008,26(2):3-9.
- [13] 翁云宣.国内外生物降解材料标准现状[J].中国塑料,2002,16(4):70-74.
- [14] 李连华,马隆龙,袁振宏,等.农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J].农业工程学报,2007,26(1):335-338.
- [15] 王永泽,邵明胜,王志,等.pH 值对水稻秸秆厌氧发酵产沼气的影响[J].安徽农业科学,2009,37(31):15093-15094.
- [16] 于镜华,季君晖,周玉杨.受控堆肥生物降解法测定全生物降解塑料(PBS)性能[J].化工新型材料,2007,35(2):77-82.
- [17] Ge L K,Chen J W,Qiao X L,*et al.* Light-source-dependent effects of main water constituents on photo degradation of phenicol antibiotics: Mechanism and Kinetics[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 3101-3107.
- [18] Ge L K,Chen J W,Wei X X,*et al.* Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44: 2400-2405.
- [19] Andreozzi R, Caprio V, Ciniglia C,*et al.* Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 6832-6838.
- [20] Wolters A, Steffens N. Photo degradation of antibiotics on soil surfaces: laboratory studies on sulfadiazine in an ozone-controlled environment[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 6071-6078.
- [21] 杨桂朋,孙璐霓,周立敏.亚甲基蓝在水体系中的光化学降解研究[J].中国海洋大学学报,2009,39(1):105-108.
- [22] 李松涛,尹平河,赵玲,等.阴离子和腐殖酸对 UV/Fe³⁺降解 CTAB 的影响[J].工业水处理,2010,30(6):52-54.
- [23] 尤宏,吴东海,姚杰,等.水中硝基苯光降解研究[J].安全与环境学报,2008,8(2):16-19.
- [24] 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.