

双氯芬酸钠水溶液的辐照降解

刘 群¹ 郑 正^{2*} 罗兴章² 张继彪² 郑宾国¹

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海, 200433)

摘 要 利用⁶⁰Co γ 射线辐照双氯芬酸钠水溶液, 探讨了不同辐照剂量下初始浓度、自由基促进剂和淬灭剂、水体共存物质等因素对降解的影响, 研究其降解途径, 并和等离子体放电降解效果进行了对比. 结果表明, γ 辐照可有效降解双氯芬酸钠, 但矿化过程要长于降解过程, 当初始浓度为 20.5、30.4 和 50.1 mg·L⁻¹ 时, 反应动力学常数分别为 2.55、2.12 和 1.90 kGy⁻¹, 呈现下降趋势, 自由基促进剂和淬灭剂的影响结果说明该降解反应主要通过羟基自由基($\cdot$ OH)、水合电子(e_{aq}^-)和氢原子(H $\cdot$)等活性基团与目标分子反应实现, 水体中常见的共存物质如硝酸根和腐殖酸对降解不会造成影响, 降解途径主要是通过 $\cdot$ OH的氧化作用和 e_{aq}^- 与H $\cdot$ 的还原作用实现的.

关键词 双氯芬酸钠, γ 辐照, 降解途径.

药品和个人护理用品(PPCPs)引起的环境安全风险越来越受到人们的关注^[1-3]. 双氯芬酸钠作为一种典型的 PPCP, 尽管毒性较低, 在水溶液中一旦与其它医药品结合, 其毒性会成倍增长^[4]. 由于该药物的亲脂性和难生物降解性, 目前采用传统的生化工艺仅能部分去除^[5], 因此, 人们提出了高级氧化技术来处理水体中的难降解有机污染物^[6-10], 但超声降解和臭氧氧化处理费用比较昂贵, UV + 催化剂降解时间较长, 而等离子体放电降解操作过于繁琐, 所以 γ 射线辐照技术作为新型高级氧化技术, 具有可在常温常压下进行、贯穿力强、处理效果好、对环境没有影响等特点, 可用于有毒化学品和有毒物质的降解^[11-12].

本文利用⁶⁰Co γ 射线辐照双氯芬酸钠水溶液, 探讨初始浓度、双氧水(自由基促进剂)、甲醇和硫脲(自由基淬灭剂)、硝酸根和腐殖酸(水体共存物质)等因素对降解的影响, 研究其降解途径, 并和等离子体放电降解效果^[10]进行了对比分析.

1 实验部分

1.1 实验材料

双氯芬酸钠(2-[2,6-(dichlorophenyl)amino]benzene-acetic acid)标准试剂和甲醇(色谱纯, $\geq 99.9\%$)购于 Sigma-Aldrich 公司; 其它试剂均为分析纯.

⁶⁰Co 辐照源(江苏省农业科学院辐照中心, 源放射性活度为 500000 Ci); 液质联用(ThermoQuest LCQ Duo, USA); TOC 分析仪(日本岛津, TOC-5000A); pH 计(上海康仪仪器有限公司, pH-2C).

1.2 辐照实验

将不同初始浓度(20.5、30.4 和 50.1 mg·L⁻¹)的双氯芬酸钠溶液 25.0 mL, 添加不同的物质(双氧水、甲醇、硫脲、硝酸根、腐殖酸), 分装于 50 mL 的密封玻璃瓶内, 放于离⁶⁰Co 辐照源一定距离的位置进行辐照, 控制辐照强度分别为 0.3、0.5、0.7 和 1.0 kGy, 每样两个平行.

LC 条件: Beta Basic-C₁₈ HPLC 色谱柱(150 mm $\times$ 2.1 mm id, 5 μ m, Finnigan, Thermo, USA); 载气为高纯氦气, 流速 1.0 mL·min⁻¹; 进样量 20 μ L. MS 条件: 电子轰击(EI)离子源, 喷雾电压 5000 V; 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C; 传输线温度 260 $^{\circ}$ C. 流动相采用甲醇: 0.5% 冰醋酸(80/20, V/V), 干燥气流速 5.4 L·min⁻¹; 检测波长 276 nm, 扫描范围 m/z 为 50—600 nm.

降解率(或矿化率)用 η 表示, $\eta = (C_0 - C_t) C_0 \times 100\%$, 其中 C_0 和 C_t 分别为辐照前后目标化合物

浓度(或 TOC 测定值);降解功效可用 G 定量表示, $G = \Delta R \cdot N_A / (D \times 6.24 \times 10^{19})$, 其中, ΔR 为化合物浓度改变量 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), N_A 为阿伏伽德罗常数 (mol^{-1}), D 为辐照剂量 ($\times 10^{-2} \text{ kGy}$), 转换常数为 $6.24 \times 10^{19} \text{ eV} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{KgG}^{-1}$. G 为某一吸收剂量下每吸收 100 eV 能量时目标分子改变量 (100 eV) $^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 辐照对双氯芬酸钠的降解

图 1 是初始浓度为 $30.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,不同辐照剂量下降解率、矿化率和 pH、 G 值变化曲线图,由图 1 可以看出,随着辐照剂量的增加,pH 值不断降低,降解率从 0.3 kGy 时的 57% 增高到 1.0 kGy 时的 89.2%,但矿化率远远低于降解率; G 值由 0.3 kGy 的 $1.89 (100 \text{ eV})^{-1}$ 降低至 1.0 kGy 的 $0.89 (100 \text{ eV})^{-1}$,主要原因是增加辐射剂量时,溶液中产生了较多的自由基^[13],如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 和 e_{aq}^- ,但同时自由基之间的结合反应也相应增加,导致了 G 值的降低.

2.2 初始浓度的影响

图 2 给出了不同初始浓度下降解率的变化. 由图 2 可以看出,相同辐照剂量下,初始浓度越高, G 值越大,在 1 kGy 辐照剂量下,初始浓度为 20.5、30.4 和 $50.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应动力学常数分别为 2.55、2.12 和 1.90 kGy^{-1} , G 值分别为 0.62、0.89 和 $1.40 (100 \text{ eV})^{-1}$. 结果表明,高浓度时的降解率比低浓度时的降解率略有降低,但由于辐照产生的活性基团有更多的机会与目标化合物分子反应,导致了目标化合物较高的降解量;这种现象也存在于等离子体放电降解过程中,在相同的处理时间下,双氯芬酸钠初始浓度愈高其降解率愈低,这是由于放电产生的活性物种的数量会对降解率产生影响^[10],由此看出利用活性自由基对目标化合物的降解主要与产生的活性自由基的数量有关.

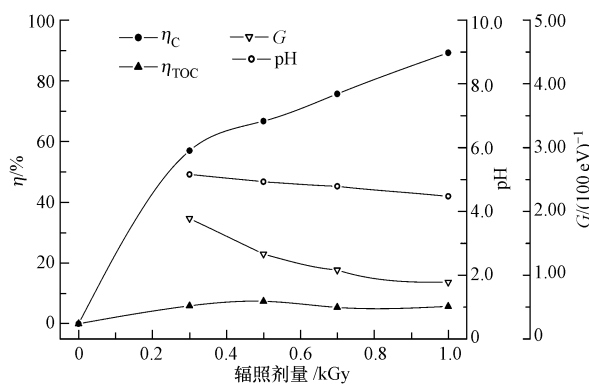


图 1 不同辐照剂量下降解率(η_c)、矿化率(η_{TOC})和 pH、 G 值变化曲线图

Fig.1 Variation of degradation efficiency (η_c), mineralization rate (η_{TOC}), solution pH, and G value with irradiation dosage

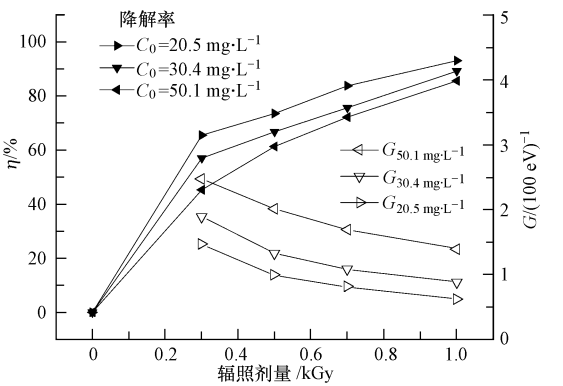


图 2 初始浓度对降解率的影响
Fig.2 Effect of initial concentration on the degradation of diclofenac

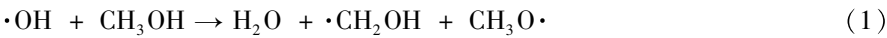
2.3 自由基促进剂的影响

双氧水可作为羟基自由基的来源,图 3 给出了添加不同浓度的双氧水 ($V:V$) 对降解率的影响. 当不添加双氧水时双氯芬酸钠的降解率为 75.7%,添加双氧水浓度为 3% 时降解率增高到 86.3%,逐步增大双氧水浓度至 12% 时,降解率逐步降低至 24.6%,表明适当浓度的双氧水在辐照作用下可产生羟基自由基,有利于提高降解率,当双氧水浓度超过一定限值后,过多的双氧水和产生的羟基自由基反应会生成活性较弱的 $\text{HO}_2\cdot$ 从而使降解率降低;而在等离子体放电降解过程中,过多的 Fe^{2+} 会增加与 $\cdot\text{OH}$ 反应的几率,降低了活性自由基的浓度从而使降解率降低^[10].

2.4 自由基淬灭剂的影响

甲醇是 $\cdot\text{OH}$ 和 e_{aq}^- 的淬灭剂,硫脲是 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,图 4 给出了不同浓度甲醇和硫脲添加剂对降解率的影响. 由图 4 可以看出,加入甲醇和硫脲后降解率均有明显降低,而且甲醇对降解率的影响更为显

著,可能发生以下反应:



结果表明,双氯芬酸钠降解主要是通过两个途径,·OH的氧化和H·与 e_{aq}⁻的还原作用.

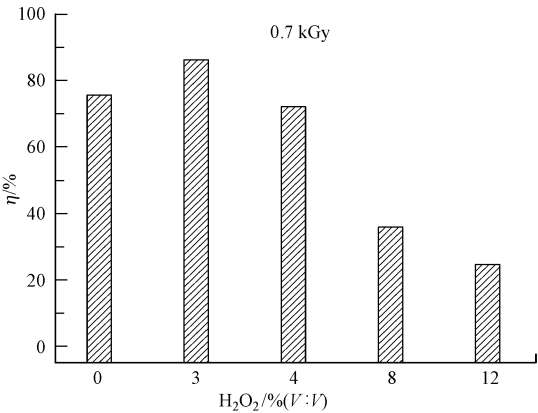


图 3 H₂O₂对降解率的影响

Fig. 3 Effect of H₂O₂ on the degradation of diclofenac

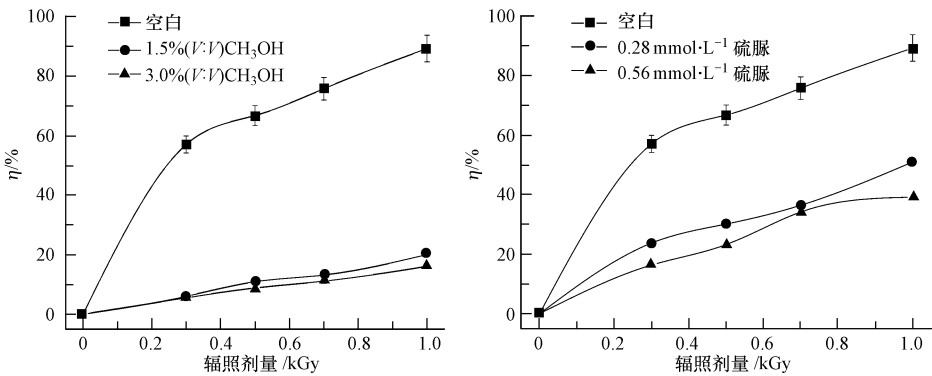


图 4 甲醇和硫脲对降解率的影响

Fig. 4 Effect of CH₃OH and thiourea on the degradation of diclofenac

2.5 共存物质的影响

自然水体中多存在腐殖酸和硝酸盐,为了更好地模拟自然水体中此类物质对 γ 辐照降解的影响,图 5 给出了腐殖酸和硝酸根对降解率的影响. 结果表明,腐殖酸在辐照下能够激发至³HA*,同时产生大量的活性氧化自由基,如羟基自由基、单分子氧¹O₂和 H₂O₂^[14],进一步促进了降解率的提高.

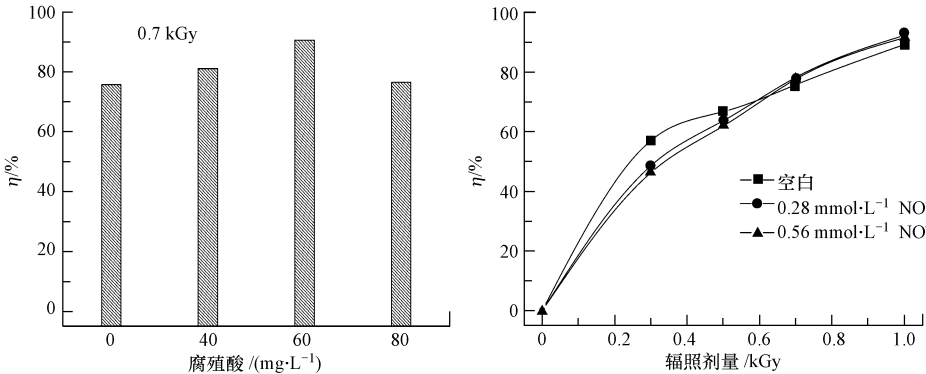


图 5 腐殖酸和硝酸根对降解率的影响

Fig. 5 Effect of humic acid and NO₃⁻ on the degradation of diclofenac

当 0、0.28、0.56 mmol·L⁻¹ NO₃⁻ 加入溶液时,反应常数分别为 2.12、2.51、2.43 kGy⁻¹,同时由图 5 可以看出,加入 0.56 mmol·L⁻¹时降解率均比加入 0.28 mmol·L⁻¹的降解率低 2% 左右,说明硝酸根照射后可以产生 e_{aq}⁻,羟基自由基和 ·NO₂⁻ 自由基^[15]促进了降解率的提高,而过多的硝酸根又会和 e_{aq}⁻反应减少溶液中的活性基团,最终降低了降解率^[16],而在等离子体放电过程中由于会辐射紫外光,光照条件下此类物质对降解率的影响更为显著^[10]. 总之,自然水体中广泛存在的腐殖酸和硝酸根不会明显影响 γ 辐照的降解率.

2.6 降解途径分析

水分子受到辐照将产生大量的 ·OH、H· 和 e_{aq}⁻等活性自由基,这些自由基可以与目标分子快速发生加成、取代等反应. 由图 6 所示,由于 ·OH反应的无选择性,(a) 自由基可直接导致目标分子的化合键断裂以去除羧基,也可与目标分子进行反应生成羟基化大分子化合物,(b) 进而自由基可与目标分子的支链反应脱去甲酸基团,也可与芳环上的基团进行反应,(c) 最终形成羟基化衍生物或(d) 醌式衍生物,具体降解途径见图 6.

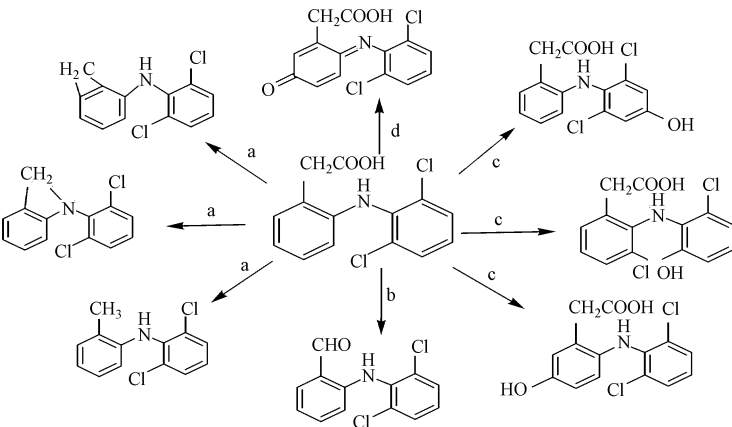


图 6 γ 辐照降解途径分析

Fig. 6 Proposed transformation pathways of diclofenac by gamma-ray irradiation

3 结论

- (1) γ 辐照可有效降解双氯芬酸钠,随着辐照剂量的增加,降解率逐步增高,但矿化率远远低于降解率.
- (2) 初始浓度越高,G 值越大,利用活性自由基对目标化合物的降解主要与产生的活性自由基的数量有关.
- (3) 自由基促进剂和淬灭剂的影响结果说明该降解反应主要是通过羟基自由基(·OH)水合电子(e_{aq}⁻)和氢原子(H·)等活性基团与目标分子反应实现的.
- (4) 自然水体中广泛存在的腐殖酸和硝酸根不会明显影响 γ 辐照的降解率.
- (5) γ 辐照降解双氯芬酸钠主要是通过水体中活性基团和目标分子进行脱羧脱氯反应,一些分子量更小的产物很难在谱图中显示出来,要想看到更低级别的产物,需要加大辐照剂量.

参 考 文 献

[1] 乔铁军,张锡辉,欧慧婷. 药品和个人护理用品在水环境中污染状况的研究与展望[J]. 给水排水,2009,35(7):121-130

[2] 赵琦,何小娟,唐翀鹏,等. 药物和个人护理用品(PPCPs)处理方法研究进展[J]. 净水技术,2010,29(4):5-10

[3] McClellan K, Halden R U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U. S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey [J]. Water Res, 2010, 44 (2): 658-668

[4] Cleuvers M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid [J]. Ecotox Environ Safe, 2004, 59: 309-315

[5] 于万禄,熊振湖,马华继. Photo-Fenton 法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价[J]. 环境科学学报,2009,

29(10): 2070-2075

- [6] 张德莉,黄应平,罗光富,等. Fenton 及 Pgoto-Fenton 反应研究进展[J]. 环境化学,2006,25(2):121-127
- [7] 张良波,魏新利. 超声波/Fenton 试剂联用降解水中的吡啶[J]. 环境化学,2009,28(3):364-368
- [8] 郭照冰,郑正,费正皓,等. 水中 2, 4-二硝基酚超声降解的研究[J]. 环境化学,2008,27(2):186-189
- [9] 习海玲,韩世同,左言军,等. TiO_2 光催化降解乙酰甲胺磷[J]. 环境化学,2008,27(5):559-564
- [10] 王曦曦,张继彪,郑正,等. 介质阻挡放电对水中双氯芬酸钠的降解[J]. 环境化学,2010,29(4):675-679
- [11] 钟云、郑正、赵永富,等. γ 辐照降解 HCB 的机理及动力学研究[J]. 河南科学,2007,25(5):835-838
- [12] 马红娟,王敏,蒲长永,等. 偶氮类染料刚果红水溶液的辐射降解[J]. 环境化学,2009,28(5):691-696
- [13] Liu Q, Luo X Z, Zheng Z, et al. Factors that have an effect on degradation of diclofenac in aqueous solution by Gamma ray irradiation [J]. Environ Sci Pollut Res, 2011, doi: 10.1007/s11356-011-0457-9
- [14] Sandvik S H, Bilski P, Pakulski J D, et al. Photogeneration of singlet oxygen and free radicals in dissolved organic matter isolated from the Mississippi and Atchafalaya river plumes [J]. Mar Chem, 2000, 69: 139-152
- [15] Patrick L, Brezonik, Jennifer F B. Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 3004-3010
- [16] Singh A, Kremers W. Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls using alkaline 2-propanol solutions [J]. Radiat Phys Chem, 2002, 65: 467-472

IRRADIATION INDUCED DEGRADATION OF DICLOFENAC IN AQUEOUS SOLUTION

LIU Qun¹ ZHENG Zheng² LUO Xingzhang² ZHANG Jibiao² ZHENG Binguo¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai, 200433, China)

ABSTRACT

^{60}Co γ -ray irradiation-induced degradation of diclofenac and effect of degradation paraments such as initial diclofenal concentration, radical promoters, radical scavengers, and coexisting substances in natural waters were investigated. Furthermore, the degradation results were evaluated in comparison with the results by dielectric barrier discharge, and the corresponding transformation pathways were proposed. The results showed when the initial concentration of diclofenac was 20.5, 30.4 and 50.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the kinetics constant was 2.55, 2.12 and 1.90 kGy^{-1} . The results obtained with the additon of H_2O_2 , CH_3OH and thiourea suggest that degradation of diclofenac could take place via two pathways: oxidation by $\cdot\text{OH}$ radicals and reduction by e_{aq}^- and $\text{H}\cdot$. The commonly coexisting substances in natural waters, such as humic acid and NO_3^- , did not affect the degradation efficiency. Based on the intermediates identification, the transformation pathways were proposed to be initiated mainly by $\text{H}\cdot$, e_{aq}^- and $\cdot\text{OH}$.

Keywords: diclofenac, gamma-ray irradiation, transformation pathways.