

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016050601

孔婧, 邓雯, 李若白, 等. 光降解酮洛芬的动力学及影响因素[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2568-2574.

KONG Jing, DENG Wen, LI Ruobai, et al. Photolysis of Ketoprofen in aqueous solution: Kinetics and influence of environmental factors[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2568-2574.

光降解酮洛芬的动力学及影响因素*

孔 婧 邓 雯 李若白 雷杰妮 刘国光** 吕文英

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006)

摘 要 本文主要研究在模拟太阳光照射下酮洛芬的光降解. 研究结果表明, 酮洛芬的光解结果符合准一级动力学. 由于酮洛芬在光解过程中有较高的量子产率及摩尔吸光系数, 因此在光降解酮洛芬的过程中直接光解占主导地位. 同时, 猝灭实验表明, 在酮洛芬的光解过程中 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率仅为 13.2%. 此外, 研究了模拟太阳光照射下水环境中一些环境因子如铁离子(Fe^{3+})、氯离子和腐殖酸(HA)对酮洛芬光解的影响, 实验结果证明, 随着酮洛芬溶液中共存的 Fe^{3+} 和 HA 浓度的增加, 酮洛芬的降解受到抑制. 而共存的 Cl^- 在低浓度时促进酮洛芬的降解, 当浓度不断增加时, 促进酮洛芬降解的作用减弱.

关键词 酮洛芬, 光降解, 量子产率, 摩尔吸光系数, 环境因子.

Photolysis of Ketoprofen in aqueous solution: Kinetics and influence of environmental factors

KONG Jing DENG Wen LI Ruobai LEI Jieni LIU Guoguang** LV Wenying

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: This paper mainly studied the photodegradation of ketoprofen (KP) under simulated sunlight irradiation. The result showed that photolysis of KP followed pseudo first-order reaction kinetics. The direct photolysis was predominant in photodegradation of KP due to its high quantum yield and molar absorption coefficient. The quenching experiment demonstrated that the contribution of $\cdot\text{OH}$ was only 13.2%. In addition, the impacts of several environmental factors (Fe^{3+} , Cl^- and humic acid (HA)) on the photodegradation of KP was investigated under simulated sunlight irradiation. Increasing the concentration of Fe^{3+} and HA decreased the photolysis efficiency of KP. Low concentrations of Cl^- accelerated the photodegradation of KP. However, facilitation effect was weakened when the concentration of Cl^- increased.

Keywords: ketoprofen, photodegradation, quantum yield, molar absorption coefficient, environmental factors.

酮洛芬(ketoprofen, KP), 1-(3-苯氧基)苯丙酸, 是一种非甾类抗炎药, 目前被广泛用于治疗骨关节炎、类风湿性关节炎以及一些非风湿性疾病或缓解术后疼痛^[1]. 近年来, 我国每年生产和使用的 KP 约为 92 t^[2], KP 被人体使用后只有少部分能被吸收, 其中大部分以药物原形随粪尿排出, 主要通过城市生

2016 年 5 月 6 日收稿(Received: May 6, 2016).

* 国家自然科学基金(21377031)和广东省科技项目(2013B020800009)资助.

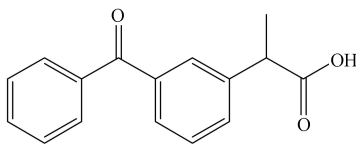
Supported by the National Natural Science Foundation of China (21377031) and Science and Technology Program of Guangdong Province (2013B020800009).

* ** 通讯联系人, Tel: 13533635690, E-mail: liugg615@126.com

Corresponding author, Tel: 13533635690, E-mail: liugg615@126.com

活污水排放而被引入到环境中^[3].丁紫荣^[3]等对国内不同城市的三座处理工艺相同的中型污水厂调查得出 KP 的平均进水浓度为 $844.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均出水浓度 $385.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,表明传统的生物处理工艺不能有效去除目标化合物^[4].存在于水体中的 KP 对生态环境和水生生物造成了一定的威胁^[5],它甚至会通过食物链转移至人体内,危害人类健康^[6].因此,KP 的降解处理已成为目前国内外研究的热点之一.

酮洛芬(KP)化学结构式



已有文献指出,KP 很难被生物法降解和矿化^[7],目前报道较多的主要为高级氧化技术(AOPs)如光催化降解技术和臭氧氧化技术^[8].前人已对 KP 在模拟水环境中受紫外光照的光解行为及降解产物^[1,9]有过一些研究,证明光化学降解是水环境中 KP 的重要消减方式^[10].然而对于光催化降解 KP 的动力学研究以及在模拟太阳光下水中共存物质对 KP 光解的影响研究仍较欠缺.

本文利用 350 W 氙灯模拟太阳光,对 KP 降解进行研究.另外,对可能会对 KP 的光解造成影响的环境因子,如铁离子(Ⅲ)、氯离子、腐殖酸(HA)展开研究.

1 材料与方 法(Materials and methods)

1.1 材料

酮洛芬,纯度>98.0%,TCI 试剂公司;乙腈,色谱纯,美国 ACS 恩科化学公司;腐殖酸,阿拉丁试剂公司;氢氧化钠,硫酸,氯化钠,硫酸铁,冰乙酸均为分析纯,成都科学试剂公司.

1.2 实验方法

1.2.1 光化学实验

实验使用乙腈配制 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KP 母液.准确移取 0.8 mL 母液于 200 mL 容量瓶中,使用高纯氮吹干乙腈,并用超纯水(Smart2 Pure 超纯水/纯水一体化系统,德国 TKA 公司)定容,配制浓度为 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KP 溶液.当配制含有 Fe^{3+} 的 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KP 溶液时,准确移取 0.8 mL 母液于 200 mL 容量瓶中,使用高纯氮吹干乙腈后,分别加入不同量的硫酸铁,使用超纯水定容,使得 Fe^{3+} 的浓度分别为 0、0.001、0.01、0.1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,并用 0.1% NaOH 和 H_2SO_4 调溶液 pH 值至中性.模拟太阳光光照下的降解实验采用 SCY-ⅡB.Y1 型旋转光化学反应仪,其装置如图 1 所示.移取 20 mL 的反应溶液于 25 mL 的石英试管中,并置于旋转反应仪中进行反应,控制反应器温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,用 350 W 氙灯照射(350 W Xe arc lamp,南京斯东柯电气设备有限公司),每隔 30 s 取样 1 次,每个时间点的样品至少设 3 个重复,取平均值.含有 Cl^- 、HA 的 KP 溶液的配制和光解方法同上.

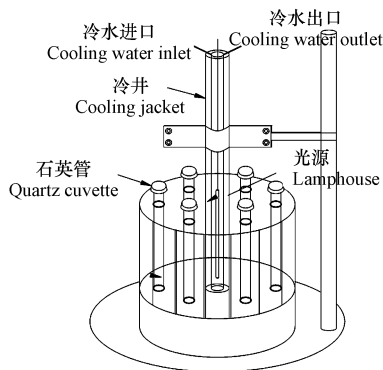


图 1 旋转光化学反应器

Fig.1 Rotary photochemical reactor

1.2.2 异丙醇猝灭实验

在羟基猝灭实验中,加入一定浓度的异丙醇,在以上实验同等条件下进行反应,考察 KP 相应时间内降解的变化情况.

1.3 分析测定方法

高效液相色谱仪(LC-20AT,SHIMADZU),色谱条件:流动相是乙腈-0.5%冰乙酸(45:55,体积比);色谱柱(Zorbax Eclipse XDB-C18, 2.1×150 mm, 3.5 μm);检测器为光电二极管阵列检测器 device (SPD-M20A),检测波长为 260 nm,流速为 1 mL·min⁻¹,进样量 10 μL,柱温 40 ℃.紫外分光光度计(UV-2100, 北京瑞利).

1.4 光屏蔽因子测定方法

含不同浓度的 HA 对直接光解的影响可由光屏蔽因子 S_{λ} 来评估^[11].含不同 HA 浓度的溶液由紫外分光光度计扫描,扫描波长范围为 200—400 nm.收集到的吸光度被用于计算某一波段点光屏蔽因子及总屏蔽因子:

$$S_{\lambda} = \frac{1 - 10^{-[\alpha_{\lambda} + S_{\lambda} [KP]] l}}{2.303 [\alpha_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda} [KP]] l}$$
$$\sum S_{\lambda} = \frac{\sum L_{\lambda} S_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}}{\sum L_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}}$$

式中, S_{λ} 代表 HA 在 λ 波长下对 KP 的光屏蔽因子, $\sum S_{\lambda}$ 代表 HA 在紫外吸收波长范围内对 KP 的总屏蔽因子; α_{λ} 代表 HA 在 λ 波长下的吸光度, ε 代表 KP 在 λ 波长下的摩尔吸光系数, l 代表光程, L_{λ} 代表氙灯的光强百分比.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 光降解 KP

KP 在水中的光降解结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,在 350 W 氙灯模拟太阳光照射下,KP 在纯水中的光解反应遵循准一级动力学,准一级速率常数 k_0 为 0.0114 s⁻¹ (见表 1).KP 的光降解速率快、半衰期短.根据前人对中间转化产物研究发现,在 KP 的光解过程中,主要生成 4 种转化产物^[12],目前普遍认为,KP 降解反应的第一步为目标原子的脱羧反应^[13-15].从光降解 KP 的降解机理上分析,化合物在量子产率高和相对较大的摩尔吸光系数的情况下会促进其自身的直接光解^[9].实验结果表明,在波长(200—400 nm)的范围内,KP 在特定波长下具有很高的摩尔吸光系数,其中 $\varepsilon_{254} = 14530.959$,所以直接光解时表现出很高的效率.从图 3 中可以看出,一部分 KP 吸收光子转化为激发态 KP* 然后直接光解;另一部分 KP 通过与活性氧物种 ROS 结合,由 ROS 对 KP 进行自敏化光解^[16].在利用异丙醇对·OH 的猝灭实验(见表 1)中发现光解时·OH 的贡献率仅为 13.2%,可知,酮洛芬光解过程中直接光解占主导地位.

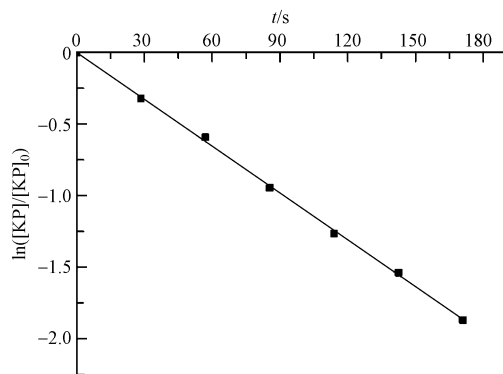


图 2 KP 光解准一级动力学

Fig.2 Photolysis degradation kinetic of KP

表 1 KP 光解动力学及 ·OH猝灭实验结果

Table 1 Photolysis kinetic of KP with ·OH quenching experiment results				
方法 Method	溶液条件 Solution	k/s^{-1}	$t_{1/2}/s$	$R_{·OH}/\%$
光解	超纯水	0.0114	60.6	13.2
	异丙醇	0.0099	70.2	

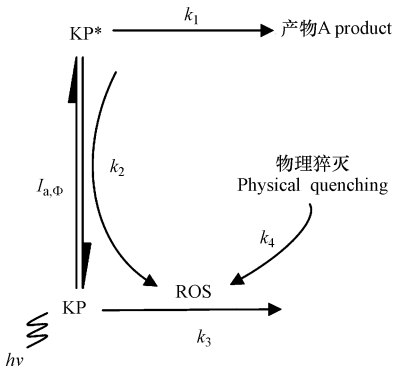


图 3 模拟纯水中 KP 光降解过程^[16]
Fig.3 The proposed pathway for photolysis of KP^[16]

2.2 铁离子(Ⅲ)对 KP 光解的影响

从表 2 可以看出,添加不同浓度的 Fe³⁺,KP 的光解动力学很好符合准一级反应动力学方程,图 4 显示了在模拟太阳光照射下,不同浓度 Fe³⁺对 KP 降解的影响.从表 2 看出,随着 Fe³⁺浓度的增加,Fe³⁺对 KP 的光解的抑制率也随之增加.这是由于 Fe³⁺在波长 200—400 nm 之间都有着很强的光吸收(见图 5),而 KP 的吸收光谱范围主要集中在 200—340 nm 之间,所以在模拟太阳光的照射下,对 KP 的光吸收产生竞争效应,影响 KP 的光解.另外,在中性条件下,Fe³⁺可以与水分子结合形成 Fe(OH)²⁺、Fe(OH)₂⁺、二聚体 Fe(OH)₂⁴⁺、Fe(OH)²⁺以及[Fe(H₂O)₆]³⁺等络合物以及胶状物 Fe(OH)₃,这些络合物以及胶状物有一定的光化学活性,一方面降低反应体系的透光度,对 KP 吸收光子产生屏蔽作用,抑制 KP 的直接降解率,另一方面,它们可以在光照的条件下生产羟基自由基,如方程式(1)至(4)所示^[16],·OH的生成促进 KP 的光氧化降解.然而,综上所述,Fe³⁺的加入对 KP 产生的屏蔽作用比·OH的生成起到的促进作用强,最终抑制了 KP 的降解.

表 2 不同环境因子在不同浓度下对 KP 光解影响的动力学方程及相关常数

Table 2 Photodegradation rate constants of KP with different environmental facts in various concentration						
环境因子 Environmental factors	添加浓度 Concentration/ (mmol·L ⁻¹)	光解方程 Photolysis equation	k/s^{-1}	$t_{1/2}/s$	抑制率 Inhibition ratio	相关系数 R ² Correlation coefficient
Fe ³⁺	0.000	ln(c ₀ /c) = -0.0114t-0.0002	0.0114	60.3	0.00	0.9977
	0.001	ln(c ₀ /c) = -0.0103t-0.0027	0.0103	67.3	0.96	0.9942
	0.010	ln(c ₀ /c) = -0.009t+0.0019	0.0090	74.6	13.46	0.9933
	0.100	ln(c ₀ /c) = -0.0068t-0.0033	0.0068	102.5	34.62	0.9979
Cl ⁻	0.010	ln(c ₀ /c) = -0.018t-0.037	0.0186	37.1	-78.85	0.987
	0.100	ln(c ₀ /c) = -0.014t	0.0152	45.5	-46.15	0.995
	1.000	ln(c ₀ /c) = -0.011t	0.0111	62.2	2.63	0.992
HA	1 mg·L ⁻¹	ln(c ₀ /c) = -0.0095t-0.0027	0.0095	71.7	9.92	0.9991
	5 mg·L ⁻¹	ln(c ₀ /c) = -0.0062t+0.0019	0.0062	110.7	45.61	0.9976
	10 mg·L ⁻¹	ln(c ₀ /c) = -0.0028t-0.0033	0.0028	260.3	75.44	0.9892

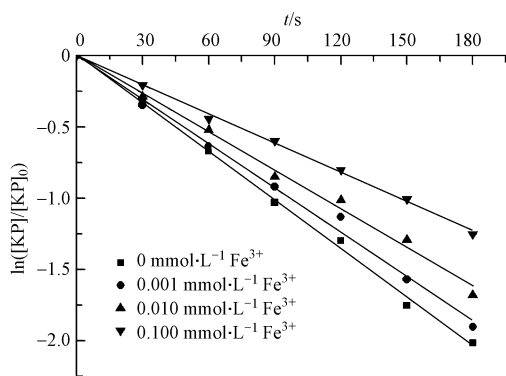


图 4 不同浓度 Fe^{3+} 对 KP ($c_0=4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 光解动力学的影响

Fig.4 Effect of Fe^{3+} concentration on the simulated sunlight photodegradation kinetics of KP ($c_0=4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) in water

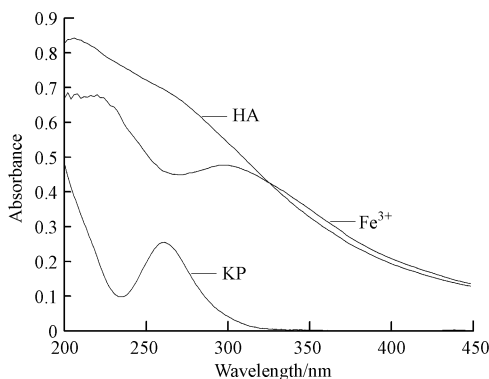


图 5 KP , Fe^{3+} 和 HA 的紫外可见光谱图

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of KP , Fe^{3+} and HA

2.3 氯离子对 KP 光解的影响

从表 2 可以看出,在添加不同浓度 Cl^- 的情况下, KP 的光解动力学很好的符合准一级反应动力学方程,图 6 显示了在模拟太阳光照射下,不同浓度 Cl^- 对 KP 降解的影响.当水溶液中 KP 与 $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 共存时, KP 的光解速率有了明显的促进, k 值达到 0.0186 .随着水溶液中共存的 Cl^- 浓度增加,其对 KP 光解速率的促进效果逐渐减弱,当 Cl^- 浓度为 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其促进作用已不存在.故可以得出结论, KP 溶液中共存的 Cl^- 为低浓度时, Cl^- 可促进 KP 光解,当浓度逐渐增大,促进作用越来越弱.

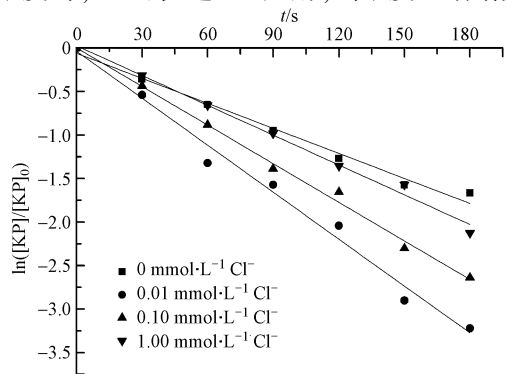


图 6 不同浓度 Cl^- 对 KP ($c_0=4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 光解动力学的影响

Fig.6 Effect of Cl^- concentration on the simulated sunlight photodegradation kinetics of KP ($c_0=4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) in water

2.4 腐殖酸(HA)对 KP 光解的影响

从表 2 和图 7 可以看出,在添加不同浓度 HA 的情况下,KP 的光解动力学符合准一级反应动力学方程.图 7 显示了在模拟太阳光照射下,不同 HA 浓度对 KP 光解的影响,表 2 表明当 HA 浓度从 1 mg·L⁻¹增至 10 mg·L⁻¹时,KP 光解速率从 0.0095 降至 0.0028,表明 HA 对 KP 的光解起抑制作用.

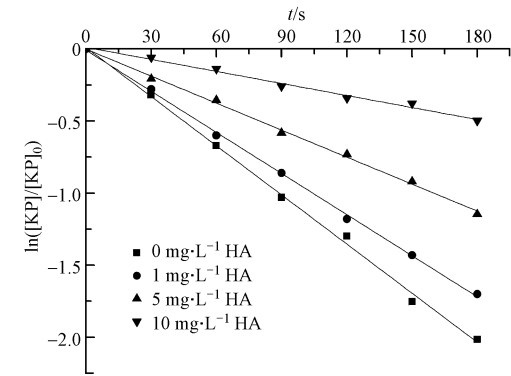


图 7 不同浓度 HA 对 KP(c₀=4.0 mg·L⁻¹) 光解动力学的影响

Fig.7 Effect of HA concentration on the simulated sunlight photodegradation kinetics of KP(c₀=4.0 mg·L⁻¹) in water

HA 的抑制作用主要有几方面^[16],一方面是在氙灯的发射光谱范围内,HA 和 KP 的部分光谱重叠,影响了 KP 对光子的吸收,从而影响 KP 的直接光解;另一方面是在光照条件下,HA 产生其激发态(3HA*),3HA* 通过和溶解氧反应产生活性氧物种,促进 KP 的光氧化降解.最后,HA 可以猝灭 3KP*^[17],一方面抑制 KP 的直接光解,另一方面产生活性氧物种促进 KP 自敏化反应进行(方程式(5)至(8)所示),这点和卤素离子相似.综上,HA 对 KP 降解主要起抑制作用.



另外,本研究引入光掩蔽系数来研究 HA 对 KP 的抑制作用,根据公式(1、2)计算出 HA 对 KP 的总屏蔽因子 $\sum S_\lambda$ 如表 3 所示.

表 3 不同浓度 HA 下 KP 的光屏蔽因子
Table 3 The screening factor of HA with different concentrations

环境因子 Environmental factors	添加浓度 Concentration/(mg·L ⁻¹)	$\sum S_\lambda$	$k_0 \sum S_\lambda$
HA	1	0.8312	0.0094
	5	0.5194	0.0059
	10	0.3380	0.0038

由表 3 可知,随着 HA 浓度的增大,掩蔽效果增强.将 $\sum S_\lambda$ 与 KP 在纯水中光解时所得反应速率常数 k_0 相乘可得 KP 在各 HA 浓度下因光掩蔽影响时光解的理论光解反应速率常数值 $k_0 \sum S_\lambda$. 理论 $k_0 \sum S_\lambda$ 值与实际 k_s 值相差不大.由此可知,在添加了 HA 的 KP 光解反应中,HA 的光掩蔽现象对 KP 光解的影响起主导作用,而体系中没明显出现生成 ROS 来促进 KP 光降解的现象,这进一步证明在了 KP 光解过程中直接光解起主要作用.

3 结论(Conclusion)

(1)模拟太阳光照射下 KP 的光解反应符合准一级动力学方程,实验结果表明 KP 的光降解速率

快、半衰期短,在 KP 降解过程中直接光解处于主导地位。

(2)在模拟太阳光的照射下,KP 在添加水溶性阴离子(Fe^{3+})、金属离子(Cl^-)以及腐殖酸的情况下,均很好的符合准一级动力学方程。

(3)在模拟太阳光照射下, Fe^{3+} 抑制 KP 的光解.主要是因为 Fe^{3+} 与 KP 的吸收光谱有着一定的重合以及 Fe^{3+} 与水分子结合形成络合物会降低反应体系的透光度。

(4)当反应溶液中共存氯离子为低浓度时,氯离子可促进 KP 光解,随着氯离子浓度增大,其促进效果逐渐减弱。

(5)腐殖酸抑制 KP 光解,在添加了 HA 的 KP 光解反应中,HA 的光掩蔽现象对 KP 光解的影响起主导作用,而体系中没明显出现生成 ROS 来促进 KP 光降解。

参考文献 (References)

- [1] MARTÍNEZ C, VILARIÑO S, FERNÁNDEZ M I, et al. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142-143(5):633-646.
- [2] DUAN Y P, MENG X Z, WEN Z H, et al. Acidic pharmaceuticals in domestic waste water and receiving water from hyper-urbanization city of China (Shanghai): Environmental release and ecological risk[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1): 108-116.
- [3] 丁紫荣,贺德春,王大娟,等. 中型污水处理厂中药物和个人护理品的分布与去除[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3):1247-1252.
DING Z R, HE D C, WAN D J, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care production by medium-sized sewage treatment plants[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 9(3):1247-1252(in Chinese).
- [4] 柯润辉,蒋榆林,黄清辉,等. 上海某城市污水处理厂污水中药物类个人护理用品 (PPCPs) 的调查研究[J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(6):1146-1155.
KE R H, JIANG Y L, HUANG Q H, et al. Investigative screening of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant in shanghai [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(6):1146-1155(in Chinese).
- [5] 温智皓,段艳平,孟祥周,等. 城市污水处理厂及其受纳水体中 5 种经典 PPCPs 的赋存特征和生态风险[J]. *环境科学*, 2013, 34(3):927-932.
WEN Z H, DUAN Y P, MENG X Z, et al. Occurrence and risk assessment of five selected PPCPs in municipal wastewater treatment plant and the receiving water[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3):927-932(in Chinese).
- [6] 马杜娟. 水环境中萘普生光化学降解行为研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2013.
MA D J. The study of photolytic behavior of naproxen in aqueous environment[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [7] 胡翔,李进,皮运正,等. 臭氧氧化水中壬基酚的反应机理研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(3):584-587.
HU X, LI J, PI Y Z, et al. Mechanism and pathway of the ozonation of nonylphenol in aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3):584-587(in Chinese).
- [8] PARSONS S. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment [J]. *Recent Patents on Engineering*, 2010, 4(3):217-241
- [9] SZABÓ R K, MEGYERI C S, ILLÉSE, et al. Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(11):1658-63.
- [10] 葛林科,张思玉,谢晴,等. 抗生素在水环境中的光化学行为[J]. *中国科学:化学*, 2010, 40(2):124-135.
GE L K, ZHANG S Y, XIE Q, et al. Progress in studies on aqueous environmental photochemical behavior of antibiotics[J]. *Science China (Chemistry)*, 2010, 40(2):124-135(in Chinese).
- [11] 葛林科. 水中溶解性物质对氯霉素类和氟喹诺酮类抗生素光降解的影响 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
GE L K. Effects of aqueous dissolved matter on photodegradation of phenicol and fluoroquinolone antibiotics[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009(in Chinese).
- [12] BOSCHÁ F, MIRANDA M A. Photosensitizing drugs containing the benzophenone chromophore[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1998, 43(1):1-26.
- [13] MONTI S, SORTINO S, GUIDIG D, et al. Supramolecular photochemistry of 2-(3-benzoylphenyl) propionic acid (Ketoprofen). A study in the β -cyclodextrin cavity[J]. *New Journal of Chemistry*, 1998, 22(6):599-604.
- [14] BORSARELLI C D, BRASLAVSKY S E, SORTINO S, et al. Photodecarboxylation of ketoprofen in aqueous solution[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2000, 72(2):163-171.
- [15] MUSA K A K, MATXAIN J M, ERIKSSON L A, et al. Mechanism of photoinduced decomposition of ketoprofen[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2007, 50(8):1735-1743.
- [16] 张楠. 双氯芬酸在水环境中光解行为的研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2012.
ZHANG N. Study on photolytic behavior of diclofenacin aqueous environment[D]. Xinxiang: He'nan Normal University, 2012(in Chinese).
- [17] ZEPP R G, SCHLOTZHAUER P F, SINK R M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(1):74-81.