DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017071101

林晓璇, 孔青青, 曾泳钦,等.酮洛芬在臭氧作用下的降解机制、产物及毒性[J].环境化学,2018,37(5):1063-1070. LIN Xiaoxuan, KONG Qingqing, ZENG Yongqin, et al. Study on mechanism, intermediates and toxicity of ketoprofen degradation by ozone[J]. Environmental Chemistry,2018,37(5):1063-1070.

酮洛芬在臭氧作用下的降解机制、产物及毒性*

林晓璇 孔青青 曾泳钦 陆一达 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 要利用臭氧(O₃)氧化降解酮洛芬(KET),采用淬灭实验探究了实验过程中KET的降解机理,鉴定了降 解中间产物,推测了其降解路径,并且对KET降解过程中的急性毒性进行了评价.结果表明,臭氧能有效降解 KET,其降解符合一级动力学.降解过程中臭氧和羟基自由基(·OH)共同作用于KET.KET降解过程中生成了 21种主要产物,其中包括 3-乙基二苯甲酮、3-(1-过氧化氢乙基)-二苯甲酮、3-(1-乙酰基)-二苯甲酮等产物,降 解路径包括羟基化、脱羧基、脱甲基、侧链氧化、酮基断裂等.明亮发光杆菌急性毒性实验表明KET降解过程中 生成了较母体更高风险的中间产物.

关键词 酮洛芬, 臭氧, 羟基自由基, 中间产物, 急性毒性.

Study on mechanism, intermediates and toxicity of ketoprofen degradation by ozone

LIN Xiaoxuan KONG Qingqing ZENG Yongqin LU Yida LIU Guoguang^{**} LYV Wenying (School of Environmental Science and Technology, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: Degradation of ketoprofen (KET) by ozone (O_3) was investigated in this study. Quenching experiments were adopted to explore the mechanism of KET ozonation. Degradation intermediates were identified and the transformation paths were speculated, the acute toxicity during the process was evaluated as well. Results showed that KET could be efficiently degraded by ozone and the degradation rate fitted pseudo-first-order kinetics well. KET was degraded by both O_3 and hydroxyl radicals (\cdot OH). Formation of twenty-one aromatic converted products were observed during KET degradation, including 3-ethylbenzophenone, 3-(1-hydroperoxyethyl) benzophenone, 3-(1-hydroxyethyl) benzophenone. Transformation paths were conjectured as hydroxylation, decarboxylate, demethylation, side-chain oxidation, keto-break. Toxicity experiments indicated that higher risk of intermediates arose in the process of degradation.

Keywords: ketoprofen, ozone, hydroxyl radicals, intermediates, acute toxicity.

近年来,药品及个人护理用品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)作为一类新兴环境 污染物备受关注.酮洛芬(ketoprofen, KET)为1-(3-苯氧基)苯丙酸,属于 PPCPs 中一种典型非甾体抗 炎、解热、镇痛药,被广泛应用于治疗类风湿关节炎、骨关节炎、关节僵硬脊柱炎以及非风湿性疾病或术 后疼痛^[1].水体中存在的酮洛芬在生物体中具有生物积累的潜在危险^[23].近年来 Santos 等在西班牙的 污水处理厂中检测出酮洛芬,其浓度达 2.5 μg·L^{-1[4]}.Kasprzyk-Hordern 等英国的伊利河及塔夫河中检测 出酮洛芬,浓度为 0.5—1.4 ng·L^{-1[5]}.我国的漳渭南运河河流系统中也检测出酮洛芬,浓度为

²⁰¹⁷年7月11日收稿(Received: July 11, 2017).

^{*}国家自然科学基金 (21377031)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(21377031).

^{* *} 通讯联系人, Tel: 13533635690, E-mail: liugg615@163.com

Corresponding author, Tel: 13533635690, E-mail: liugg615@163.com

31.35 ng·L^{-1[6]}.目前,常规的混凝、沉淀、过滤等物理工艺以及污泥生物工艺对这类污染物的去除效果并不理想^[7],残存的酮洛芬会进入深度处理阶段.这种非预期性污染物在深度处理工艺的作用下可能会 生成比母体更难去除、潜在危害更大的中间产物^[8-10].因此,研究 KET 的降解动力学、鉴定 KET 降解过 程中的产物,预测其转化途径并评价降解过程中毒性变化显得尤为重要.

臭氧是一种绿色清洁、环境友好的高级氧化剂,其自身的氧化能力较强(*E*=2.07 V),同时可以产生能力更强的羟基自由基(hydroxyl radicals, ·OH, *E*=2.8 V).臭氧能快速破坏细胞结构达到去除微生物的效果,也能通过氧化作用破坏有机物的结构从而降解有机物^[11-13],被广泛应用于水深度处理工艺中.

之前的研究已对臭氧作用下酮洛芬的降解动力学作出了详尽的研究和讨论^[14],本文在此基础上进 一步开展降解产物的研究.在模拟水深度处理条件下,设定臭氧为氧化剂,以酮洛芬为目标污染物,系统 地研究了酮洛芬的降解机理,鉴定了降解过程中的中间产物,推测了产物转化路径,并应用明亮发光杆 菌对降解过程中的反应液的急性毒性变化进行评价.

1 实验材料与方法(Materials and Methods)

1.1 试剂



1.2 仪器

臭氧发生器(全聚科技); UT-500型臭氧浓度检测器(美国独资爱迪尔测控技术有限公司);反应器(自制棕色遮光玻璃瓶,有效容积 600 mL,高径比大于 5); LC-20A 高效液相色谱仪(日本岛津); ACQUITY-Q-TOF-MS 超高效液相联用飞行时间串联四极杆质谱仪(美国 Waters); RV10型旋转蒸发仪(德国 IKA); LZB-3WB型玻璃转子流量计(浙江余姚工业自动化仪器厂); PHS-3C型 pH 计(上海雷磁科学仪器有限公司); Smart2 Pure 纯水/超纯水一体化系统(德国 TKA); AS20500BDT 型超声仪(AUTO SCIENCE 公司); SY-2-4型恒温水浴器(天津欧诺仪器仪表有限公司), DXY-2型生物毒性测试仪(中国科学院南京土壤研究所).

1.3 实验方法

实验在 KET 初始浓度 20 μmol·L⁻¹,臭氧的流量为 0.4 L·min⁻¹,浓度 16 μmol·L⁻¹(由臭氧浓度检测 器实时监测),初始 pH 值为 7,反应温度 298 K 的条件下进行.实验开始前先将反应液倒入反应器中,通 入臭氧气体,气体通过通气管下端的分散器分散后与溶液反应,尾气通入装有含 KI 溶液的洗气瓶中吸 收后排空,实验装置如图 1 所示.实验进行至一定时间时,在距离反应器底部 5 cm 处取样口取样,用高 纯氮气吹去残留臭氧,以高效液相色谱仪测定 KET 浓度,以生物毒性测试仪测定发光菌的发光率.



Fig.1 Reaction equipment

1.4 分析方法

样品中 KET 浓度使用高效液相色谱仪测定,色谱柱为 ZORBAX Eclipse XDB-C18(4.6×150 mm, 5 μm);流动相为 0.5% A 冰乙酸:B 乙腈=55:45 (体积比),流动相流速为 1.0 mL·min⁻¹,柱温 40 ℃,进 样量为 10 μL,检测器为光电二极管阵列检测器,检测波长 260 nm,样品出峰时间约为 9 min.

使用超高效液相联用飞行时间串联四极杆质谱仪对产物进行分离分析.ACQUITY 超高效液相色谱 分析系统:二元梯度泵,紫外检测器.色谱柱:AQUITY UPLC BEH C18 1.7 µm 2.1×50 mm.进样量:10 µL. 液相流动相:A:0.5% 冰乙酸,B:乙腈,A:B=55:45 (体积比).质谱参数:负离子模式(ESI⁻),毛细管电 压:3.5 kV,锥孔电压:30 V,源温:100 ℃,反吹气温度:350 ℃,扫描范围:100—800 m/z.采用梯度洗脱方 法,操作条件如表1 所示.

Table 1 Chromatographic condition								
时间 Time/min	流速 Flow∕(mL•min ⁻¹)	A%	В%					
0	0.3	95	5					
6	0.3	80	20					
13	0.3	0	100					
14	0.3	95	5					

表1 液相色谱-质谱联用仪梯度洗脱条件

样品前处理:反应结束后对,取 100 mL 反应液于旋转蒸发仪中进行浓缩.待溶液浓缩至约 2 mL 时, 过 0.22 μm 滤膜后采用 UPLC/Q-TOF-MS 鉴定光解产物.旋蒸条件为:转速 30 r·min⁻¹,真空度 5 mbar, 温度 30 ℃.

1.5 毒性试验

本文通过发光菌实验考察 KET 的降解前后反应液毒性的变化.采用明亮发光菌 T₃小种冻干粉作为 指示生物,根据国家标准《水质急性毒性的测定-发光细菌法》(GB/T15441-1995),对 KET 水溶液在臭 氧降解过程中的毒性变化进行 15 min 急性毒性测试.实验在 0、8、16、24、32、40、48、56、64、72 min 取样, 采用生物毒性测试仪测定发光菌的发光度,以发光菌的发光抑制率(式 1)来表征溶液毒性的大小,抑制 率低则毒性小,反之则毒性大.

$$I\% = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \times 100\% \tag{1}$$

其中,1%为发光菌的抑制率,1代表样品的抑制率,1。表示对照组的抑制率.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 反应机理

臭氧氧化体系中一般存在臭氧分子以及其自分解产生的活性氧物种(ROS),研究表明,臭氧体系中 所产生的活性氧物种主要是·OH,其转化机理如式(2)至式(5)所示^[15-17].

$$2O_3 + OH^- \longrightarrow O_2^- + HO_2^-$$
⁽²⁾

$$0_3 + \cdot 0_2^- \longrightarrow \cdot 0_3^- + 0_2 \tag{3}$$

$$\cdot O_3^- + H^+ \longrightarrow HO_3^-$$
(4)

$$\mathrm{HO}_{3}^{-} \longrightarrow \mathrm{OH+O}_{2} \tag{5}$$

叔丁醇与 •OH的反应速率约为 10^8 mol·L⁻¹·s^{-1[8,18,19]}, 与臭氧的反应速率约为 10^{-3} mol·L⁻¹·s^{-1[20-21]}. 因此,本研究利用叔丁醇作为淬灭剂进行实验来探究臭氧对 KET 的氧化降解机制.淬灭实验在 KET 初 始浓度 20 µmol·L⁻¹, 臭氧浓度 16 µmol·L⁻¹, 初始 pH 值为 7, 温度 298 K 的条件下进行.反应开始前, 在 体系中加入叔丁醇, 实验进行至 0、4、8、12、16、24、36、48、60 min 取样测定反应液中 KET 的剩余浓度, 结 果如图 2 所示.臭氧对 KET 有良好的降解效果, 60 min 内对 KET 降解率达到 86%.添加叔丁醇对 KET 的 降解速率有明显的抑制作用, 当加入 20、10、5 mmol·L⁻¹以及不加叔丁醇时, KET 的降解速率常数分别 为0.003、0.004、0.011、0.029 min⁻¹.由此可推断,该体系中在 KET 的降解主要源于 ·OH的氧化作用.值得 注意的是,实验中加入 20 mmol·L⁻¹和 10 mmol·L⁻¹叔丁醇进行淬灭反应,结果无明显差异,表明 10 mmol·L⁻¹叔丁醇足以淬灭该体系中产生的 ·OH.





根据式(6)^[22]可估算 ·OH在整个 KET 降解过程中的贡献率为 89.0%.也即是说,在臭氧氧化降解 KET 的过程中, ·OH起主导作用.

$$R_{.\rm OH} = \frac{k_{.\rm OH}}{k} \approx \frac{k - k_{\rm TBA}}{k} \tag{6}$$

式中, *R*_{·OH}代表 ·OH对 KET 降解的贡献率; *k* 代表 KET 在体系中的降解速率常数; *k*_{·OH}代表 ·OH对 KET 的降解速率常数; *k*_{TBA}代表体系中存在叔丁醇的条件下 KET 的降解速率常数. 2.2 鉴定降解产物

反应至 24 min 时,体系中的降解产物达到最大量,因此本文在实验进行至 24 min 后取样对其降解 产物进行分离分析.在 KET 初始浓度 20 µmol·L⁻¹,臭氧浓度 16 µmol·L⁻¹,初始 pH 值为 7,温度 298 K 的 条件下,反应结束后总共检测出 21 种未知物质(P1-P21)以及母体 KET.表 2 列出了 22 种物质的保留 时间、分子式以及分子量,图 3,图 4,图 5 分别为 KET 结构图,羟基化机理图,降解路径图.



图 3 酮洛芬结构图 Fig.3 Structure of Ketoprofen

产生苯环羟基化产物的反应机理可能是臭氧分子亲电取代或者是·OH进攻苯环^[23](如图 4),但是 在本实验中 O₃亲电进攻不太可能是主导的机理,原因如前文所述,在该反应条件下臭氧对 KET 降解的 贡献率很低.另外,Illes 等在光诱导降解纯水中 KET 一文中也提及到,·OH攻击含苯环类的有机物时其 主要反应路径是苯环的羟基化^[24].因此本研究中所检测到的 KET 苯环羟基化产物的形成路径如图 4 中 的路径 I 和 II,侧链对苯环存在供电子的诱导效应和共轭效应,其共同作用使得苯环上电子云密度增 加,有利于·OH攻击苯环从而形成络合物,最后发生抽氢反应形成羟基化产物^[25].酮洛芬①号苯环侧链 苯丙酸为第一类给电子定位基团,它使得新进入的羟基取代基进入邻位和对位,即一号苯环的 2、4、6 号 C 上,从而生成一取代产物 P1 和二取代产物 P2.由于受到苯环强烈的吸电子诱导效应,侧链基团的电子 云密度降低,因此侧链上的键容易断裂,P2 的 m/z 为 286,相比之下,P3 的 m/z 273 少了 14,很可能是苯 环侧链脱去一分子甲基生而生成的;另外,KET 可能先侧链脱甲基形成 P4,P4 再羟基化生成 P3.

Table 2	Accurate mass measurements obtain by UPLC-MS for ketoprofen and its identified oxidation products						
化合物	保留时间	分子式	理论 m/z	实际 m/z	m/z 误差		
Compounds	Reserve Time/min	Molecular Formula	Theoretical m/z	Actual m/z	mDA	ppm	
KET	11.3	$C_{16}H_{14}O_3$	254.2929	254.2929	0.0	0.0	
P1	8.0	$\mathrm{C_{16}H_{14}O_{4}}$	270.2930	270.2930	0.0	0.0	
P2	9.6	$C_{16}H_{14}O_5$	286.2924	286.2932	-0.8	-2.8	
P3	3.1	$C_{15}H_{12}O_5$	272.265	272.2647	-0.3	-1.1	
P4	7.1	$C_{15}H_{12}O_3$	240.2660	240.2655	0.5	2.1	
P5	17.4	$\mathrm{C_{16}H_{14}O_{4}}$	270.2930	270.2921	-0.9	-3.3	
P6	10.7	$C_{16}H_{14}O_5$	286.2920	286.2918	0.2	0.7	
P7	19.5	$\mathrm{C_{15}H_{14}O}$	210.2830	210.2834	0.4	1.9	
P8	10.2	$C_{15}H_{14}O_3$	242.2819	242.2819	0.0	0.0	
Р9	11.9	$C_{13}H_{10}O_2$	198.2289	198.2291	0.2	1.0	
P10	6.3	$C_{15}H_{14}O_2$	226.2830	226.2837	0.7	3.1	
P11	11.2	$C_{15}H_{14}O_3$	242.2819	242.2819	0.0	0.0	
P12	14.3	$C_{15}H_{12}O_2$	224.2670	224.2677	0.7	3.1	
P13	15.3	$C_{14}H_{12}O_3$	225.2550	225.2550	0.0	0.000	
P14	2.3	$C_{10}H_{10}O_3$	178.1950	178.1940	-1.0	-5.6	
P15	12.6	C_7H_6O	106.1320	106.1322	0.2	1.9	
P16	4.6	$C_9H_9O_2$	149.1770	149.1773	0.3	2.0	
P17	3.9	$C_{10}H_{10}O_4$	194.1950	194.1957	0.7	3.6	
P18	16.7	$C_7H_6O_2$	122.1320	122.1313	-0.7	-5.7	
P19	5.2	$C_7H_6O_3$	138.1310	138.1310	0	0.00	
P20	15.9	$C_9H_9O_3$	165.1760	165.1766	0.6	3.6	
P21	1.7	$C_9H_9O_3$	165.1760	165.1764	0.4	2.4	

表2 UPLC-MS 测定下酮洛芬及其氧化产物



图 4 KET 苯环羟基化的机理推断 Fig.4 Proposed mechanism for hydroxylation of KET

KET 苯环上侧链为仲丙酸,其被氧化可能生成侧链含醇的物质 P5 和过氧化氢异苯丙酸类物质 P6 两种中间产物,这两种反应路径在多个研究中都得到证实^[1,26].

去羧基化是 KET 降解的重要路径^[27].P7—P13 为 KET 侧链脱去羧基后并进一步氧化得到的产物, P7 [3-乙基二苯甲酮]、P8[3-(1-过氧化氢乙基)-二苯甲酮]、P10 [3-(1-乙酰基)-二苯甲酮]、在光联合 臭氧降解 KET 一文中也被检测到^[28].苏跃涵在研究 Fe²⁺/单过氧硫酸氢盐(PMS)体系降解水中酮洛芬 时也推测酮洛芬降解过程中涉及脱羧反应^[29].首先,KET 去羰基化形成 P7,P7 受到进一步的氧化,其侧 链 α-C 被氧化生成过氧化氢化类物质 P8,这与 Klefah 关于光诱导降解 KET 中的结论一致^[1].同理,P6 也可能脱羧基后生成 P8,P8 侧链断裂后,又被羟基取代生成 P9.与第一条路径相似,脱去羧基后一号苯 环也可能羟基取代反应,一取代和二取代分别产生 P10 和 P11.脱去羧基后的侧链极易被强氧化剂·OH 直接氧化成醛类物质即 P12,Nakajima 在研究光解 KET 一文中也有同样结论^[30].另外,脱去羧基后侧链 为伯烷基,苯环上的伯烷基不论碳链多长,其被氧化后的最终归宿都为羧基,即氧化成为苯甲酸类物质, 因此 P12 最终被氧化成羧酸类物质 P13.



图 5 酮洛芬降解的路径图 Fig.5 Plausible pathways for KET degradation

KET上两个苯环由一个羰基相连,苯羰基与苯环之间的一号和二号 C-C 键断裂可形成分子量分别为 178、106及 149 的产物 P14、P15及 P16.在 Gong 等^[31]研究 UV/H₂O₂降解防晒剂成分 benzophenone-3、T. Manasfi 等^[32]关于氯消毒降解海水泳池中 BP-3 副产物的研究以及闻瑞梅、葛伟伟等^[33]用紫外降

解水中二苯甲酮等文章中都检测到二苯酮类物质酮基断裂的中间产物.P14 和 P15 上的醛基不稳定可 被氧化为羧基类物质 P17 和 P18,P18 进一步羟基化得到 P19.P16 苯环以及侧链 α-C 上羟基化生成 P20 和 P21.

2.3 酮洛芬降解过程中对发光菌的急性毒性评价

本文通过发光菌实验考察 KET 的降解前后反应液毒性的变化,实验结果如图 6 所示.结果表明,随着反应时间增长,KET 浓度逐渐减小,而反应液对发光菌的抑制率先增加后减小,即反应液毒性先增大后减小.反应进行至 24 min 时 KET 的剩余量为 50%,此时反应液对发光菌发光抑制率从 21.2% 上升到最大值 88.1%,随后发光抑制率开始下降,直到 72 min 时下降至 41.4%.这种变化趋势与 KET 降解过程中产物的变化趋势有关,反应初期,反应主要以 KET 的降解为主,其降解过程中产生的中间产物种类增多,生成量不断累积,中间产物与母体相比其毒性更强,因而溶液的毒性逐渐增强.反应到了中后期,中间产物开始被降解,生产毒性较小的最终产物,所以溶液的毒性减弱.虽然中间产物仍能被臭氧降解,但是相对于母体其毒性更大,降解效率更低,因此当反应达到终点时,溶液的毒性大于初始值.



3 结论(Conclusion)

臭氧氧化降解 KET 的机制既包含了臭氧分子的直接氧化,也包含了其诱发产生的 ·OH的间接氧化,其中, ·OH的氧化作用占据主导地位.降解过程中一共鉴定出 21 种中间产物,降解路径包括苯环羟基化、侧链羟基化、脱羧基、脱甲基、侧链氧化、酮基断裂等.发光菌急性毒性实验表明,在臭氧降解 KET 的过程中,生成了具有相对于 KET 而言毒性更高的中间产物.

参考文献 (References)

- [1] KLEFAH AK M, JON M M, LEIF A E. Mechanism of photoinduced decomposition of ketoprofen. Journal of Medicina [J]. Chemistry, 2007, 50(8):1735-1743.
- [2] DAUGHTON CG. Chapter 1 Pharmaceuticals in the environment: Sources and their management [M]. Elsevier Science & Technology, 2007, 50:1-58.
- [3] MACKAY D, BARNTHOUSE L. Integrated risk assessment of household chemicals and consumer products: Addressing concerns about triclosan [J]. Integrated Environmental Assessment & Management, 2010, 6(3):390-392.
- [4] SANTOS JL, APARICIO I, ALONSO E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain) [J]. Environment International, 2007, 33(4):596-601.
- [5] KASPRZYK-HORDERN B, DINSDALE RM, GUWY AJ. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK [J]. Water Research, 2008, 42(13):3498-3518.
- [6] CAO J, SHI J, HAN R, et al. Seasonal variations in the occurrence and distribution of estrogens and pharmaceuticals in the Zhangweinanyun River System [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(27-28):3138-3144.
- [7] CRANE M, WATTS C, BOUCARD T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals [J]. Science of the

Total Environment, 2006, 367(1):23-41.

- [8] SEIN MM, ZEDDA M, TUERK J, et al. Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution [J]. Environmental Science & Technology. 2008, 42(17):6656-6662.
- [9] VON GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [10] MIAO H, ZHU X, XU D, et al. Transformation of aminopyrine during ozonation: Characteristics and pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279:156-165.
- DE WITTE B, DEWULF J, DEMEESTERE K, et al. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water
 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3):701-708.
- [12] BROSEUS R, VINCENT S, ABOULFADL K, et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment [J]. Water Research, 2009, 43(18):4707-4717.
- [13] GAGO FERRERO P, DEMEESTERE K, DIAZ-CRUZ S, et al. Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: Effect of operational parameters and identification of intermediate products [J]. Science of the Total Environment, 2013, 443;209-217.
- [14] 林晓璇,刘国光,李若白,等. 臭氧作用下酮洛芬的降解行为及机理研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2):598-605.
 LIN X X, LIU G G, LI R B, et al. Study on ketoprofen degradation behavior and mechanism under ozonation [J]. China Environmental Science, 2017, 37(2):598-605 (in Chinese).
- [15] 于丽,张培龙,侯甲才,等. 臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素 [J]. 环境科学, 2013, 34(6):2210-2217.
 YU L, ZHANG P L, HOU J C, et al. Kinetics and influencing factors of dimethyl phthalate degradation in aqueous solution by ozonation
 [J]. Environmental Science, 2013, 34(6):2210-2217 (in Chinese).
- [16] 减兴杰,童少平,马淳安.对苯二甲酸臭氧化降解的动力学及机制研究.环境科学,2009,30(6):1658-1662.
 ZANG X J, TONG S P, MA C A. Kinetic and mechanism of ozonation of terephthalic acid [J]. Environmental Science, 2009, 30(6): 1658-1662(in Chinese).
- [17] NING X A, SHEN L Z, SUN J, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in textile dyeing sludge by O₃/H₂O₂ treatment [J]. RSC Advances, 2015, 5(48):38021-38029.
- [18] YANG Y, JIANG J, LU X L, et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: A novel advanced oxidation process [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(12):7330-7339.
- [19] GUAN Y H, MA J, LI X C, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/Peroxymonosulfate system
 [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21):9308-9314.
- [20] KASPRZYK-HORDERN B, RACZYK-STANISŁAWIAK U,ŚWIETLIK J, et al. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2006, 62(3-4):345-358.
- [21] ALVAREZ P M, GARCIA-ARAYA J F, BELTRAN F J, et al. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach [J]. Carbon, 2006, 44(14):3102-3112.
- [22] GE L K, CHEN J W, ZHANG S Y, et al. Photodegradation of fluoroquinolone antibiotic gatifloxacin in aqueous solutions [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(15):1495-1500.
- [23] KUANG JM, HUANG J, WANG B, et al. Ozonation of trimethoprim in aqueous solution: Identification of reaction products and their toxicity [J]. Water Research, 2013, 47(8):2863-2872.
- [24] ILLES E, TAKACS E, DOMBI A, et al. Radiation induced degradation of ketoprofen in dilute aqueous solution [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(9):1479-1483.
- [25] TAY KS, RAHMAN NA, ABAS MRB. Characterization of atenolol transformation products in ozonation by using rapid resolution highperformance liquid chromatography/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2011, 99(2):312-326.
- [26] DA SILVA JCC, TEODORO JAR, AFONSO RJDC, et al. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: Characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against Artemia Salina [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2014, 49(2):145-153.
- [27] MARTINEZ C, VILARINO S, FERNANDEZ MI, et al. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142-143:633-646.
- [28] ILLES E, SZABO E, TAKACS E, et al. Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity [J]. Science of the Total Environment, 2014, 472:178-184.
- [29] 苏跃涵, 张利朋, 王枫亮, 等. Fe²⁺/单过氧硫酸氢盐(PMS)体系降解水体中酮洛芬的机制研究[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1753-1761.

SU Y H, ZHANG L P, WANG F L et al. Degradation mechanism of ketoprofen by Fe²⁺/potassium peroxymonosulfate (PMS) oxidation process in aqueous [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9):1753-1761 (in Chinese).

- [30] NAKAJIMA A, TAHARA M, YOSHIMURA Y, et al. Determination of free radicals generated from light exposed ketoprofen [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 174(2):89-97.
- [31] GONG P, YUAN HX, ZHAI PP, et al. Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H₂O₂ in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277:97-103.
- [32] MANASFI T, STORCK V, RAVIER S, et al. Degradation products of benzophenone-3 in chlorinated seawater swimming pools [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(15):9308-9316.
- [33] 闻瑞梅, 葛伟伟. 用 185nm UV 降解水中二苯甲酮和孔雀石绿 [J]. 环境科学学报, 2007, 30(4):587-594.
 WEN R M, GE W W. A Study on the degradation path of diphenylketone and malachite green in water by 185 nm UV irradiation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(4):587-594 (in Chinese).