

UV/H₂O₂ 降解水溶液中抗癫痫药物苯巴比妥

刘宁¹, 汪涛¹, Sijak Sasa², 王佳俊², 吴明红²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘 要: 采用 UV/H₂O₂ 法对水溶液中的抗癫痫药物苯巴比妥 (PBB) 进行降解处理。研究发现: PBB 的光解率随 H₂O₂ 量的增加而增加, 随 PBB 初始浓度的增加而降低。在 UV/H₂O₂ 体系下 PBB 紫外光解的最佳 pH 为 10.9。Cl⁻ 的存在会降低 PBB 的光解率, 低浓度 HCO₃⁻ 的存在会增加 PBB 的光解率, 高浓度的 HCO₃⁻ 的存在会抑制 PBB 的光解率。采用离子色谱和 LC-MS-MS 对 PBB 光解后的主要产物进行分析, 提出了 PBB 可能的紫外光降解途径。结果表明: UV/H₂O₂ 法是去除水溶液中 PBB 的一种十分有效的方法。

关键词: 苯巴比妥 (PBB); 紫外光解; UV/H₂O₂; 污水处理; 抗癫痫药物

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2015)05-0051-05

Photodegradation of antiepileptic drug phenobarbital in aqueous solution by UV/H₂O₂

LIU Ning¹, WANG Tao¹, Sijak Sasa², WANG Jiajun², WU Minghong²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The paper used UV/H₂O₂ method to remove antiepileptic drug phenobarbital in aqueous solution. The degradation rate of phenobarbital increases with the enhance of H₂O₂ dosage. The photodegradation speed of phenobarbital decreased with the increase of phenobarbital initial concentration. The optimal pH value for Phenobarbital photodegradation in UV/H₂O₂ system is 10.9. The existence of Cl⁻ can decrease degradation rate of Phenobarbital. The existence of low concentration of HCO₃⁻ can increase phenobarbital degradation rate, while the high concentration of HCO₃⁻ can decrease phenobarbital degradation rate. The paper applied the ion chromatography and LC-MS-MS to analyze the main product after degradation rate of Phenobarbital, and propose the possible degradation way of ultraviolet of PBB. were detected and identified during phenobarbital photooxidation process. UV/H₂O₂ has been proven to be an effective method for removal of phenobarbital from aqueous solution.

Key words: Phenobarbital; photodegradation; UV/H₂O₂; waste water treatment; antiepileptic drug

苯巴比妥 (Phenobarbital, PBB) 是一种抗癫痫药物, 于 1912 年开始使用^[1], 它是巴比妥酸的衍生物^[2]。研究发现 PBB 被人体吸收的时间大概为 0.5~4 h, 但是有 25% 的 PBB 不被人体吸收而通过尿液排出体外^[3]。此外, PBB 也是抗癫痫药扑米酮的降解产物之一^[4]。因此, 其在环境中是广泛存在的。已有研究发现, PBB 存在于城市污水^[5-6]、原水^[7]和饮用水^[8]中, 并且传统的处理方法很难将其从环境中去除^[9-11]。

高级氧化技术可以有效的去除水体中的有机污染物, 例如 UV/H₂O₂^[12], 臭氧氧化^[13]等。其中 UV/H₂O₂法可以产生高活性的羟基自由基^[14]。研究表明这种方法可有效的处理多种有机污染物, 如邻苯二甲酸酯^[15]等。与其他方法相比, UV/H₂O₂法具有在适当的条件下可以实现有机污染物的彻底矿化, 具有低的成本和没有相转移问题等有很多优点^[12]。因此, 本文采用 UV/H₂O₂ 方法, 研究了初始

收稿日期: 2015-03-13; 修回日期: 2015-05-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11305099、11175112、41473108); 长江学者和高校创新团队项目 (IRT13078)

作者简介: 刘宁 (1982-), 女, 山东淄博人, 博士, 研究方向: 持久性有机污染物的环境行为、高级氧化技术。

通讯作者: 吴明红 (1968-), 女, 浙江东阳人, 教授, 研究方向: 持久性有机污染物的环境行为、环境监测等。

浓度、 H_2O_2 投加量、溶液 pH 值及无机离子的存在对 PBB 光解的影响,并对其降解产物进行分析,提出了 PBB 光解可能的降解途径。

1 实验方法

1.1 试剂

苯巴比妥(纯度 > 99%,天津化学公司); 30% H_2O_2 , NaHCO_3 , NaCl , NaOH 和 H_2SO_4 (分析纯,国药集团化学试剂公司); 乙腈(色谱纯,Merck 公司)。实验用超纯水(电导率 $18.2\ \Omega/\text{m}$)由 Mili-Q Milipore 制得。

1.2 光反应装置

光反应仪器购自南京斯东柯电器 SGY-IB 多功能光学反应仪器,光反应仪器内有 12 个槽,槽上放置反应石英管,最多同时可以有 12 个样品同时进行光照反应。300W 汞灯发出紫外光在 254 nm 处有较强的光强度。

1.3 分析方法

苯巴比妥经紫外光照射前后的浓度由 HPLC (安捷伦 1200,美国)测定。检测条件为:色谱柱为 C18 反相柱,内径为 4.6 mm。流动相为乙腈:水 = 40:60,进样量为 $10\ \mu\text{L}$,流速为 $1\ \text{mL}/\text{min}$,色谱柱柱温为 $25\ ^\circ\text{C}$,紫外检测器波长为 225 nm。

光解过程中产生的阴离子和阳离子通过离子色谱(戴安 ICS-1100,美国)进行检测。检测条件阴离子为:阴离子色谱柱,流动相为 Na_2CO_3 (4.5 mmol/L) 和 NaHCO_3 (1.4 mmol/L) 的混合液,流速为 $1.2\ \text{mL}/\text{min}$,进样量为 $10\ \mu\text{L}$; 阳离子为:阳离子色谱柱,流动相为甲磺酸 (20 mmol/L),流速为 $1\ \text{mL}/\text{min}$,进样量为 $25\ \mu\text{L}$ 。

光解产生的中间产物由 LC-MS-MS(安捷伦 6460,美国)测定。三重四级杆,离子源为 ESI 源,采用正离子扫描模式,离子扫描范围为 50-500。流动相为甲醇:水 = 50:50,流速为 $0.4\ \text{mL}/\text{min}$ 。进样量为 $10\ \mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 浓度的影响

UV/ H_2O_2 是一种联合技术手段,而且是一种处理有机污染物的非常有前途的手段之一。此外, H_2O_2 浓度的选择是 UV/ H_2O_2 降解过程中非常重要的参数之一。因此,研究 H_2O_2 的浓度对 PBB 紫外光解的影响。在不同 H_2O_2 浓度下 $\ln [\text{PBB}]/[\text{PBB}]_0$ 与反应时间的关系如图 1 所示。从图中可

以看出,在 H_2O_2 的浓度为 0.5 mmol/L 时,PBB 在 30 min 就可以完全降解。研究还发现 PBB 在不同 H_2O_2 的浓度下的紫外光解符合假一级动力学方程(如式(1)所示):

$$\ln\left(\frac{[\text{PBB}]}{[\text{PBB}]_0}\right) = -kt \quad (1)$$

式中:[PBB] 和 $[\text{PBB}]_0$ 是 PBB 在反应时间 t 和 0 时的浓度,mg/L; k 是假一级动力学常数; t 为反应时间,min。

如图 1 所示,直线的斜率即是假一级动力学常数 k 。从图中很明显的可以看出, k 值随着 H_2O_2 浓度的增加而增加。这是由于 H_2O_2 经紫外光照射会产生 $\cdot\text{OH}$ (式(2)所示),而且随着 H_2O_2 浓度的增加产生的 $\cdot\text{OH}$ 的量也会增加。因此,在 UV/ H_2O_2 体系下,PBB 的降解率随着 H_2O_2 浓度的增加而升高。但是过量的 H_2O_2 也会导致降解速率的降低^[16]。这是由于一方面,产生的过量 $\cdot\text{OH}$ 会发生自淬灭反应(式(3)所示),另一方面,过量的 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 反应(式(4)所示),使得溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 被消耗掉。有研究表明,当 H_2O_2 的摩尔浓度比目标污染物摩尔浓度高出 3 个数量级时才可能发现其抑制作用^[17]。但是,在本研究中没有发现 H_2O_2 的抑制作用,可能是由于本研究中所用的 H_2O_2 浓度仍然低于其抑制浓度。

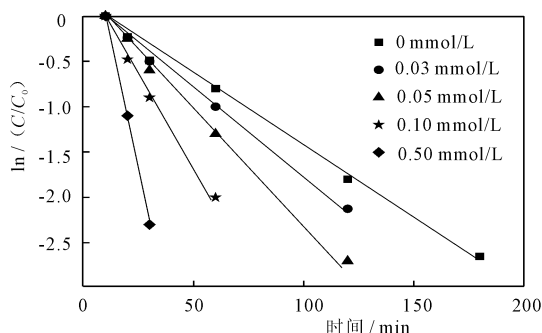
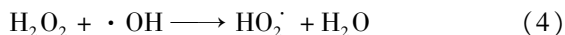
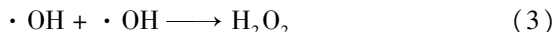
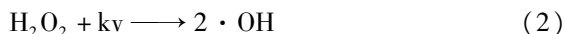
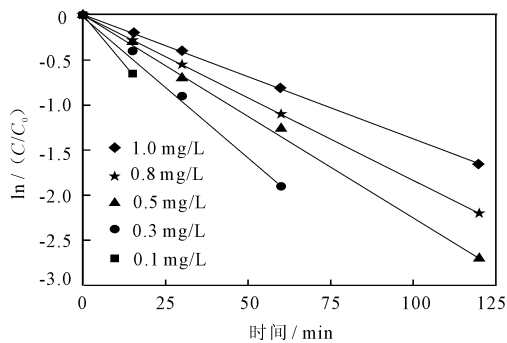


图 1 0.5 mg/L PBB 在不同 H_2O_2 浓度下的紫外光降解情况

2.2 PBB 初始浓度的影响

由于废水中 PBB 的浓度是在一定的范围之内,因此,有必要研究不同的 PBB 初始浓度对 PBB 降解的影响。在 H_2O_2 浓度为 0.1 mmol/L 条件下,不同 PBB 初始浓度下 $\ln [\text{PBB}]/[\text{PBB}]_0$ 与反应时间的关系如图 2 所示。从图中可以看出,PBB 的降解率随着 PBB 初始浓度的增加而降低。这是由于 PBB 经降解产生的中间产物与 PBB 竞争溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的

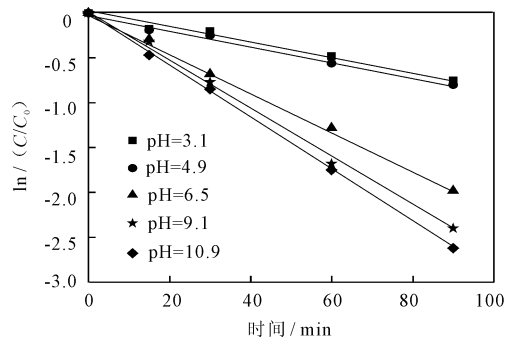
结果^[18]。在高的 PBB 初始浓度下,所产生的中间产物就会越多,这些中间产物会和·OH 发生反应。因此,PBB 和其中间产物相互竞争有效的·OH,从而使得高的初始浓度下 PBB 的降解率降低^[19]。因此,初始浓度对污染物的降解率有着十分重要的影响。将浓度较高的样品进行稀释可以达到在较少的光照时间下就可以取得有效降解效果的目的。



([H₂O₂] = 0.1 mmol/L)
图 2 初始浓度对 PBB 降解的影响

2.3 溶液初始 pH 的影响

有研究发现 H₂O₂ 的反应活性和目标化合物的降解率与溶液的初始 pH 值息息相关。因此,为了进一步优化 UV/H₂O₂ 体系,研究了不同 pH 对 PBB 紫外光降解的影响。在 H₂O₂ 浓度为 0.1 mmol/L 条件下,不同 pH 对 PBB 紫外光降解的影响如图 3 所示。从图中可以看出,随着 pH 值的逐渐增加,PBB 的降解率逐渐增加。按照 PBB 降解率由高到低排列的初始溶液的 pH 值顺序为:10.9 > 9.1 > 6.5 > 4.9 > 3.1。这是因为 PBB 的酸度系数 pK_a 值为 7.3,在酸性溶液中是很容易质子化,因此 pH 值可以改变 PBB 在溶液中的存在状态,也因而可以影响 PBB 的光降解率。此外,随着 pH 值的逐渐增加,PBB 由质子化变为中性也更容易与·OH 反应^[20]。因此,高的 pH 值有利于 PBB 的光解。



([H₂O₂] = 0.1 mmol/L, [PBB] = 0.5 mg/L)
图 3 不同 pH 值对 PBB 降解的影响

2.4 无机盐的影响

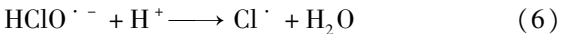
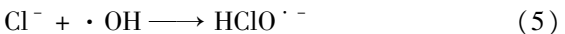
在 UV/H₂O₂ 体系中,设定 PBB 的初始浓度为 0.5 mg/L,H₂O₂ 的浓度为 0.1 mmol/L,来研究无机盐离子对 PBB 紫外光降解的影响。在分别含有不同浓度的 NaCl 和 NaHCO₃ 的水溶液中,计算得到 PBB 光降解的假一级动力学常数如表 1 所示。

表 1 0.5 mg/L PBB 在含有不同浓度的 NaCl 和 NaHCO₃ 溶液中的 k 值

浓度/ (mmol · L ⁻¹)	k _{Cl⁻}	k _{HCO₃⁻}
0	0.0288	0.0288
0.5	0.0270	0.0377
1	0.0240	0.0380
10	0.0229	0.0294

注:[H₂O₂] = 0.1 mmol/L。

从表 1 中可以看出,NaCl 的存在,降低了 PBB 的光解率,而且随着 NaCl 浓度的逐渐增加,PBB 的降解率也逐渐降低。这是由于 Cl⁻ 可以与·OH 反应使其消耗掉(反应式(5)和(6))^[21],因此,Cl⁻ 的存在阻碍了 PBB 的光解。



如表 1 所示,低浓度的 NaHCO₃ 可以促进 PBB 的降解而高浓度的 NaHCO₃ 反而会抑制 PBB 的降解。这是因为,当加入的 NaHCO₃ 的浓度较低时,随着 NaHCO₃ 加入量的逐渐增加会使得溶液的 pH 值逐渐升高,在 pH 的影响部分中研究发现高的 pH 值会促进 PBB 的降解,因此,随着 NaHCO₃ 的逐渐加入,溶液的 pH 值逐渐升高,PBB 的降解率也逐渐增加。但是当 NaHCO₃ 的加入量增大一定的值时,溶液的 pH 值趋于稳定。HCO₃⁻ 会与·OH 反应使其消耗掉(反应式(7)所示)^[22],因而,当溶液中存在较高浓度的 NaHCO₃ 时,·OH 的消耗反应占主要地位,所以较高浓度的 NaHCO₃ 的存在会抑制 PBB 的降解。HCO₃⁻ + ·H → CO₃⁻ + H₂O (7)

此外,这些无机离子的存在也与 PBB 竞争溶液中的·OH^[23],因此,Cl⁻ 和较高浓度的 HCO₃⁻ 的存在抑制了 PBB 的降解。

2.5 苯巴比妥的降解途径

采用离子色谱对 PBB 在 UV/H₂O₂ 降解过程中产生的阴阳离子进行分析。利用离子色谱,检测出 PBB 的降解产物有 HCOOH,NO₂⁻,NO₃⁻ 和 NH₄⁺。采用 LC/MS/MS 对 PBB 经 UV/H₂O₂ 降解后的产物进行分

析,对产物的判断主要是通过分子离子峰来确定,通过分析发现, m/z 233 为 PBB 的原物质峰, m/z 249 为 PBB 的羟基化产物(A),之后,苯环和吡啶环之间的 C—C 键断裂形成 $m/z = 157$ 的产物(C)。由于 N 原子的较强的负电荷作用使得吡啶环上的 N [3]—C[4] 键和 N[1]—C[6] 键断裂[24],形成 $m/z = 167$ 的产物(B)。结合离子色谱和 LC/MS/MS 的分析结果,对 PBB 在 UV/H₂O₂ 下的降解机理进行了分析,得到 PBB 降解途径如图 4 所示。

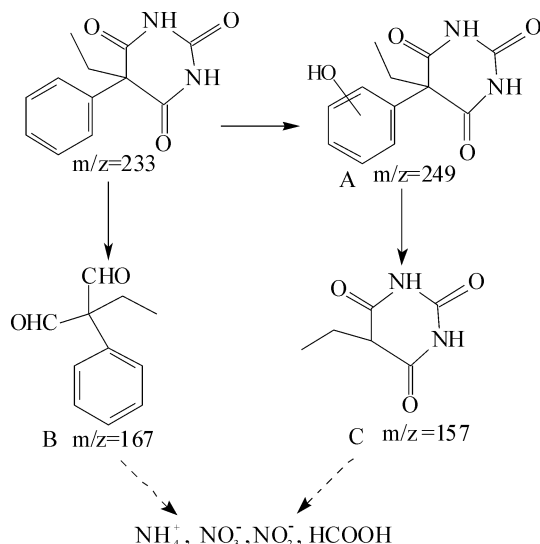


图 4 PBB 的紫外光降解途径

3 结 语

UV/H₂O₂ 法是降解水溶液中 PBB 的一种十分有效的方法。UV/H₂O₂ 体系下,PBB 在水溶液中的降解遵循假一级动力学规律。高的 H₂O₂ 浓度,低 的 PBB 初始浓度和碱性条件有利于 PBB 的降解。Cl⁻ 和高浓度的 HCO₃⁻ 存在抑制了 PBB 的降解。通过 LC/MS/MS 和离子色谱分析,检测到 PBB 经 UV/H₂O₂ 降解后的产物有 HCOOH,NO₂⁻,NO₃⁻,NH₄⁺ 和 羟基苯巴比妥等。最后,提出了 PBB 可能的光降解 途径。该研究成果为提高高级氧化技术在新兴污染 物的降解中的应用提供一些理论基础,为优化 PBB 的降解方法,提高其降解效果起到指导作用。

参考文献:

[1] Peterson J M. The Truth about Barbiturates [M]. New York: The Rosen Publishing Group, 2014.
[2] Bialer M. Chemical properties of antiepileptic drugs (AEDs) [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, 64(10): 887–895.

[3] Kwan P, Sills G J, Brodie M J. The mechanisms of action of commonly used antiepileptic drugs [J]. Pharmacology and Therapeutics, 2001, 90(1): 21–34.
[4] Simon D S, Emilio P, Jerome E J. The Treatment of Epilepsy [M]. Wiley–Blackwell, 2009.
[5] Hass U, Duennbier U, Massmann G. Occurrence and distribution of psychoactive compounds and their metabolites in the urban water cycle of Berlin (Germany) [J]. Water Research, 2012, 46(18): 6013–6022.
[6] Verlicchi P, Aukidy M AI, Zambello E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment: a review [J]. Science of the Total Environment, 2012, 429: 123–155.
[7] Peschka M, Eubeler J P, Knepper T P. Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(23): 7200–7206.
[8] Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water [J]. Journal of Hydrology, 2002, 266(3): 175–189.
[9] Jelic A, Gros M, Ginebreda A, et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment [J]. Water Research, 2011, 45(3): 1165–1176.
[10] Gros M, Petrovic M, Ginebreda A, et al. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes [J]. Environment International, 2010, 36(1): 15–26.
[11] Giri R R, Ozaki H, Takayanagi Y, et al. Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, 8(1): 19–30.
[12] Wu Changlong, Linden K G. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment [J]. Water Research, 2008, 42(19): 4780–4790.
[13] 曹向华, 刘国勇, 王德民, 等. 地表水中藻毒素的监测与控制研究[J]. 能源研究与信息, 2005, 21(4): 192–196.
[14] Alfano O M, Brandi R J, Cassano A E. Degradation kinetics of 2,4–D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 82(1–3): 209–218.
[15] 徐红燕, 周仕林, 陶红, 等. 废水中邻苯二甲酸酯降解的研究进展 [J]. 上海理工大学学报, 2010, 32(5): 418–422.
[16] Liu Ning, Sijak S, Zheng Ming, et al. Aquatic photolysis

- of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 826 – 834.
- [17] Aleboyeh A, Moussa Y, Aleboyeh H. The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74 [J]. Dyes and Pigments. 2005, 66(2): 129 – 134.
- [18] Cater S R, Stefan M I, Bolton J R, et al. UV/H₂O₂ Treatment of Methyl tert – Butyl Ether in Contaminated Waters [J]. Environmental science and Technology, 2000, 34 (4): 659 – 662.
- [19] Tang Walter Z. Physicochemical treatment of hazardous wastes [M]. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [20] Yang Hai, Li Guiying, An Taicheng, et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs [J]. Catalysis Today, 2010, 153 (3 – 4): 200 – 207.
- [21] Ghodbane H, Hamdaoui O. Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct U V irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 226 – 231.
- [22] Liao Chih – Hsiang, Kang Shyh – Fang, Wu Fuan. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process [J]. Chemosphere, 2001, 44 (5): 1193 – 1200.
- [23] Daneshvar N, Behnajady M A, Asghar Y Z. Photooxidative degradation of 4 – nitrophenol (4 – NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(2): 275 – 279.
- [24] Guo Zhaobing, Zhou Fei, Zhao Yongfu, et al. Gamma irradiation – induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 256 – 262.
- ~~~~~
- (上接第 50 页)
- [3] Terzaghi K. The shearing resistance of saturated soils and the angle between the planes of shear [C] // . Proceedings of First International Soil Mechanics and Foundation Engineering, Massachusetts: Graduate School of Engineering, Harvard University, 1936: 54 – 56.
- [4] 张霞, 李占斌, 张振文, 等. 两种预测模型在地下水动态中的比较与应用 [J]. 生态学报, 2012, 32 (21): 6788 – 6794.
- [5] 张建芝, 邢立亭. 回归分析法在地下水动态分析中的应用 [J]. 地下水, 2010, 32(4): 88 – 90.
- [6] 刘卫林, 董增川, 陈南祥, 等. 基于多变量相空间重构的地下水动态神经网络预测模型 [J]. 河海大学学报 (自然科学版), 2008, 36(1): 14 – 18.
- [7] 吴丽英. 相关分析法在地下水位预测中的应用 [J]. 地下水, 2011, 33(6): 47 – 50.
- [8] 鲁魁锋, 熊黑钢, 冒静, 等. 两种不同时间序列模型在地下水动态变化预测中的比较研究 [J]. 水资源与水工程学报, 2011, 22(1): 1 – 6.
- [9] 张盼, 刘文兆. 应用时间序列模型分析长武塬区地下水水位的变化特征 [J]. 水土保持研究, 2010, 17(3): 22 – 27.
- [10] 杨忠平, 卢文喜, 李平. 时间序列模型在吉林西部地下水动态变化预测中的应用 [J]. 水利学报, 2005, 36 (12): 1475 – 1479.
- [11] 李景保, 周永强, 欧朝敏, 等. 洞庭湖与长江水体交换能力演变及对三峡水库运行的响应 [J]. 地理学报, 2013, 68(1): 108 – 117.
- [12] 湖南省水利厅. 湖南省水资源公报 [R]. 2000 – 2012.
- [13] 赵言, 花向红, 李萌. 逐步回归模型在地表沉降监测中的应用研究 [J]. 测绘信息与工程, 2012, 37(1): 6 – 8 + 35.
- [14] Rumelhart D E, Hinton G E, Williams R J. Learning representations by back-propagation errors [J]. Nature, 1986 (323): 533 – 536.
- [15] 武美先, 张学良, 温淑花, 等. BP 神经网络及其改进 [J]. 太原科技大学学报, 2005, 26(2): 120 – 125 + 130.
- [16] 管孝艳, 王少丽, 高占义, 等. 基于多变量时间序列 CAR 模型的地下水埋深预测 [J]. 农业工程学报, 2011, 27 (7): 64 – 69.