

光催化技术降解水中环境药物的研究进展

阳海^{1,2}, 安太成^{1*}, 李桂英¹, 高艳蓬¹, 傅家谟¹, 盛国英¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 环境水体中检测到大量药物的存在, 主要包括抗生素, 抗惊厥抗抑郁药物, 解热和非甾体消炎药, 血脂调整剂, β -阻滞剂等。传统的水处理技术并不能有效地去除这些药物, 存在于水体中的环境药物对公共健康的潜在危害引起了广泛的关注。文中简要地介绍了近年来光催化技术在降解环境药物动力学和机理方面的研究进展, 试图找出水体中环境药物降解的一般规律, 为环境水体中该类物质的迁移和转化提供理论依据。

关键词: 水溶性药物; 光催化降解; 动力学; 机理

中图分类号: O644.14; O643.32; TE991.2

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2010) 04-0991-09

环境药物是指一类有医学特征的化学物质, 包括一些无机和有机化合物, 其分子量一般都在 $500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下, 同时具有水溶性和脂溶性特征^[1,2]。这些药物通过口服, 注射, 涂敷等方式进入体内, 之后通过吸收, 血液运输扩散, 一系列代谢而最终排出体外。这些药物在肝脏, 肾脏等器官中参与代谢而最终达到预定的药效。在生物酶的参与下, 这类药物通过一系列化学反应, 如羟基化, 环氧化, 还原, 水解等变成代谢产物而最终进入环境水体。水体中环境药物的来源的途径主要有两条: 一是人类自身对这类药物的使用, 二是农业上对这些药物的使用, 家禽治疗药物, 饲料添加剂等。此外, 药物进入水体环境中的途径还包括药物制剂的生产过程废水的排放, 大量废弃药物的处理等。虽然这些药物以及它们的代谢中间体在环境中能够经过吸附、生物和非生物降解得到部分去除, 但是最终还是进入环境水体。

1985 年, Richardson 和 Bowron 曾报道了水体中环境药物的存在, 但是很长一段时间内没有引起人们的广泛注意。然而, 最近大量的研究证明了环境药物在水体中的持久性, 多个国家的地表水以及一些污水处理系统中均检测到了大量的极性药物及其代谢中间体的存在, 如德国^[3,4], 荷兰^[5], 瑞士, 加拿大^[6,7], 巴西^[6], 意大利^[8], 西班牙^[9], 美国^[10,11]等。这些检测到的环境药物主要分为抗生素, 抗惊厥抗抑郁药物, 解热和非甾体消炎药, 血脂调整剂和 β -阻滞剂等。因此加大环境水体中药物对生态系统和公共健康的影响的研究力度, 并寻求一套行之

有效的去除方法势在必行。然而, 对于这些持久性的环境药物, 传统的污水处理方法难以有效去除^[12]。如活性碳吸附法只适应于极性较小的有机污染物, 而对极性较大的环境药物, 或者有竞争性天然有机质存在的情况下, 其去除效果不甚理想^[13]。生物化学处理方法对该类环境药物难于生化降解, 膜过滤法处理费用高且仅适应于处理天然有机质含量少相对比较干净的地表水和地下水^[14]。而高级氧化技术却由于其无可比拟的优势被创新地应用于环境药物的降解中, 而光催化氧化法作为最典型的高级氧化技术已经具有很好的去除难降解有机物的实际应用价值^[15-19]。本文主要详细介绍一类新兴的水体环境毒害污染物—环境药物的光催化技术研究进展。

1 水体中环境药物的光催化降解研究进展

1.1 抗生素的光催化降解研究进展

在环境水体中我们发现了大量作用于不同器官的抗生素药物。该类药物在环境水体中难以微生物降解, 属于持久性污染物, 其伴随着环境水体迁移和转化。光催化技术由于其高效、低毒、无选择性等优点, 而被运用到抗生素的降解中来。然而 Addamo 等^[20]研究发现直接光解对四环素的降解和矿化作用不大, 而 Di Paola 等^[21]则报道了四环素的光催化降解, 研究发现光催化产生的羟基自由基和四环素反应符合假一级动力学。反应 2 h 后四环素能降解完成, 反应 6 h 其 TOC 的转化率可以达到 90% 以上。Chatzidakis 等^[22]则对氯霉素的光催化降解研究进行了报道, 光照 4 h 氯霉素能完全脱氯, 氯霉素的

基金项目: 国家自然科学基金(No. 40973068)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN103)和有机地球化学国家重点实验室专项资金项目(SKLOG2009A02)

作者简介: 阳海(1981 年生), 男, 博士, 研究方向为光催化技术对水体中环境药物的降解。

***通讯联系人:** 安太成, 博士, 研究员, 博士生导师。E-mail: antc99@gig.ac.cn

收稿日期: 2010-04-09

光催化降解同样符合假一级动力学。Addamo等^[20]则报道了林可霉素的光催化降解也符合假一级动力学。而且他们比较了光催化P25 TiO₂和介孔二氧化钛对林可霉素降解效率,研究发现两种催化剂对其具有相似的降解效果,反应2 h均能够完全降解林可霉素。An等^[23]则通过运用高能电子束脉冲辐射技术,模拟了光催化过程中产生的多种自由基和环丙沙星的反应动力学常数,并运用Gaussian函数对环丙沙星光催化降解过程机理进行了研究,研究发现光生空穴和羟基自由基是其光催化降解两条主要起始途径。而Boreen等^[24-25]则报道了磺胺类抗生素和羟基自由基反应符合二级动力学,这是因为他们以激光为光源,利用芬顿试剂产生的羟基自由基和磺胺类药物反应得到的其绝对速率常数。结果发现除了在弱酸条件下不稳定Sulfamoxole外,磺胺噻唑和羟基自由基反应的速率最高,为 $7.1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;而磺胺嘧啶的反应速率最低,为 $3.7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;他们同时还指出磺胺类药物的降解速率与其所含杂环的类型具有非常重要的关系。

和前面单一抗生素的光催化研究不同,Andreozzi等^[26]则报道了左氧氟沙星,磺胺甲噁唑等六种环境药物的混合物在不同深度氧化技术下的降解效果。与臭氧和H₂O₂/UV两种深度氧化技术相比,TiO₂光催化技术降解的反应物对藻类毒性去除效率相对较低。Andreozzi等以模拟太阳光为光源,在P25 TiO₂悬浊液中光催化降解48 h,降解产物对这些化合物仅有9%的藻类毒性,而在相同条件下,TiO₂镀膜则对这些化合物藻类毒性没有改变;H₂O₂/UV对该降解混合产物的藻类毒性去除效果次之;而在臭氧条件下,反应5 min均能将这些药物对藻类毒性完全去除。

Calza等^[27]报道了1 500 W的Xe灯为光源,系统

地研究了磺胺嘧啶,磺胺甲二唑,磺胺噻唑,磺胺异噻唑的光催化降解机理,实验发现,反应30分钟磺胺嘧啶约有80%的有机S原子转为SO₄²⁻,同时仅有15%的无机N产生,而在相同的时间内磺胺甲二唑,磺胺噻唑和磺胺异噻唑中的S原子分别有70%~100%转化成SO₄²⁻,而有机N转化为无机N的效率则分别为70%、18%和90%,对磺胺噻唑而言,这表明有大量的含N有机降解中间产物生成,他们对其中部分可能的降解有机中间产物进行推导,并提出了磺胺类化合物降解的一般途径见如图1所示。由图1可以看出一种途径是羟基自由基对该化合物的进攻,另一种途径则是该分子中N-S键的断裂,然后再进一步矿化,最终变成CO₂和H₂O。而随后Yang等^[28]则对磺胺氯吡啶,磺胺吡啶,磺胺异恶唑等药物的光催化降解动力学和机理的研究进行了补充,同样也得出了磺胺药物的降解一般规律。而Abellan等^[29]则在此基础上详细的研究了以紫外光为光源光催化降解磺胺甲基异恶唑的反应机理,他们运用LC/MS对降解的中间产物进行了检测,试验发现磺胺甲基异恶唑的光催化降解以羟基自由基对该物质的攻击为其降解的主要途径。他们同时指出了恶唑环的开环降解途径,以及发现了两分子磺胺甲基异恶唑聚合等含N中间体的生成,提出了磺胺甲基异恶唑的可能降解途径。Addamo等^[20]报道林可霉素的光催化降解机理,他们提出了甲硫键和吡咯环中N键的断裂的可能,但是他们没有进一步对其降解中间产物进行确认。Paul等^[30]则研究了3种喹诺酮类抗生素,环丙沙星、恩诺沙星、诺氟沙星的光催化降解反应机理。由于这三种喹诺酮类抗生素均含有一个哌嗪环的相似的结构,因此他们仅选择以环丙沙星为代表,探讨了喹诺酮类抗生素光催化降解的可能产物。研究发现环丙沙星降解中得到6种中间产物

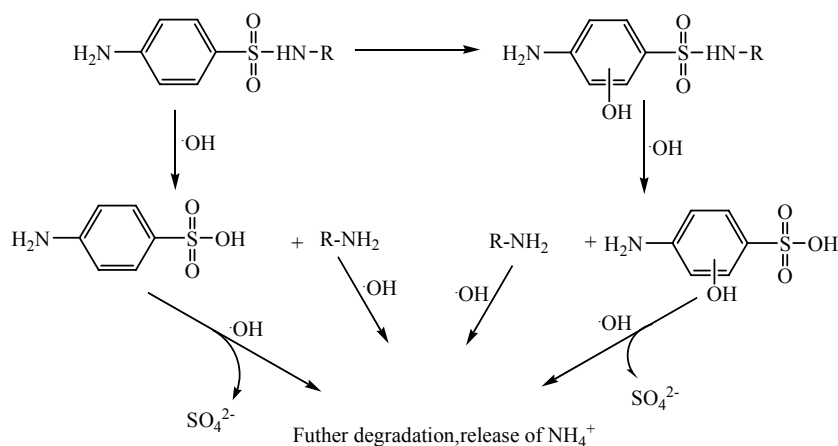


图1 磺胺类药物深度氧化途径

Fig. 1 The photocatalytic degradation pathway of sulphonamides

其中有4种是哌嗪环的裂解形成的,另外2种中间产物则是与喹啉酮环中N原子相连的环丙烷的裂解形成的,因此,他们提出喹诺酮类抗生素中哌嗪环的光催化降解为其降解的主要途径,但文中并没有检测得到羟基自由基对喹啉酮环的进一步矿化的中间产物。而An等^[31]则以洛氟沙星,左氧氟沙星和洛美沙星为研究目标,考察了喹诺酮类药物光催化降解的一般途径,如图2。从图中可以看出喹诺酮药物的光催化途径主要有三条:(I)喹诺酮药物中,哌嗪环的断裂;(II)羟基自由基对喹诺酮药物的直接攻击,并引起的进一步氧化降解;(III)在羟基自由基的作用下,喹诺酮药物中F原子的断裂,从而引起的氧化降解。在三条途径下,生成代谢产物,继续进行氧化还原降解直到完全矿化。

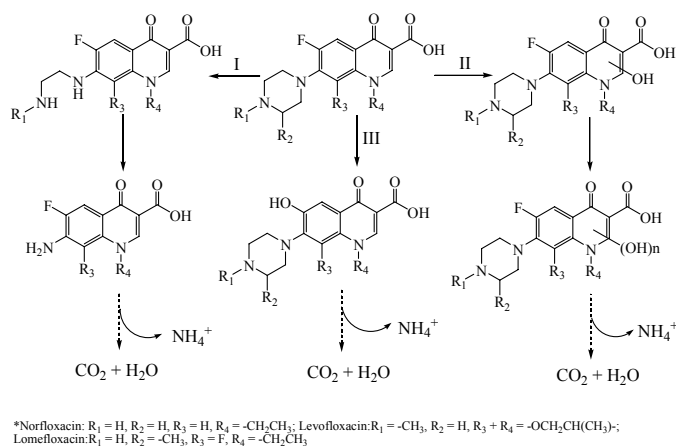


图2 喹诺酮类药物光催化降解的一般途径。

Fig. 2 The photocatalytic degradation of pathway of fluoroquinolones

1.2 抗惊厥抗抑郁药物的光催化降解研究进展

Ternes^[32], Sacher^[33], Stackelberg等^[34]都在水体环境中检测到抗惊厥抗抑郁药物的存在,其质量浓度为 $1\sim 2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 不等,该类环境药物存在于环境水体中难以生物降解,属于持久性的有机污染物。Doll和Frimmel等^[35]报道了以1 000 W的Xe灯为光源,反应9 min能将对 $4.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的卡马西平降解90%,进一步的研究发现,在有天然有机质存在的时候卡马西平的光催化降解受到了很大的抑制,这可能是因为天然有机质对羟基自由基形成竞争反应,同时这些物质吸附在催化剂上容易使之失活。而Claza等^[36]则同样以Xe灯为光源报道了对丁螺环酮的光催化降解。作者以1 500 W的Xe灯为光源,反应30分钟能把 $15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丁螺环酮降解完全。并且通过LC/MS/MS对其降解中间产物进行了鉴定,提出丁螺环酮可能的光催化降解途径如图3,他们认为降解的主要途径其一是羟基自由基对哌啶环的攻击,

继而进一步氧化,最后开环;其二是羟基自由基对环戊烷的攻击,继而进一步氧化生成一个羰基,然后再进一步矿化;另外,丁螺环酮分子中哌嗪环中和烷烃相连的C-N键光解断裂也是其降解的途径之一。

另外,环境水体中经常检测到地西洋和普里米酮等,但是目前没有见其光催化降解方面的报道研究。

1.3 解热和非甾体消炎剂光催化降解研究进展

解热和非甾体抗炎药被大量用作处方药和非处方药,近年来在环境水体中很容易检测到这类的药物有双氯芬酸,布洛芬,萘普生,对乙酰氨基酚^[32]等。相对其他药物而言,这类药物的光催化降解研究得比较透彻。Perez-Estrada等^[37]报道了以太阳

光为光源的双氯芬酸的光催化降解,试验发现反应200 min后 $43\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双氯芬酸能够完全的降解。而Doll等^[35]则以Xe灯为模拟太阳光源报道了对氯贝酸的光催化降解。他们发现在1 000 W的Xe灯为模拟太阳光源,反应5 min能将 $0.53\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯贝酸降解90%。动力学研究发现氯贝酸的光催化降解与其初始浓度有很大关系,初始浓度增大其降解速率减慢。和卡马西平的研究结果相似,Doll等^[38]则通过进一步研究发现在天然有机质存在的情况下氯贝酸降解速率大大减慢。他们同时对氯贝酸降解中间产物进行了分析和鉴定如图4。氯贝酸分子中氯原子被羟基自由基的取代是其降解的主要途径,另外其醚键的光解断裂生成对氯苯酚也是其降解的主要途径之一,对氯苯酚再进一步氧化,最终完全矿化成 CO_2 和 H_2O 。

和上述单个解热和非甾体消炎剂的化合物研究不同,Mendez-Arriaga等^[39]则报道了双氯芬酸,

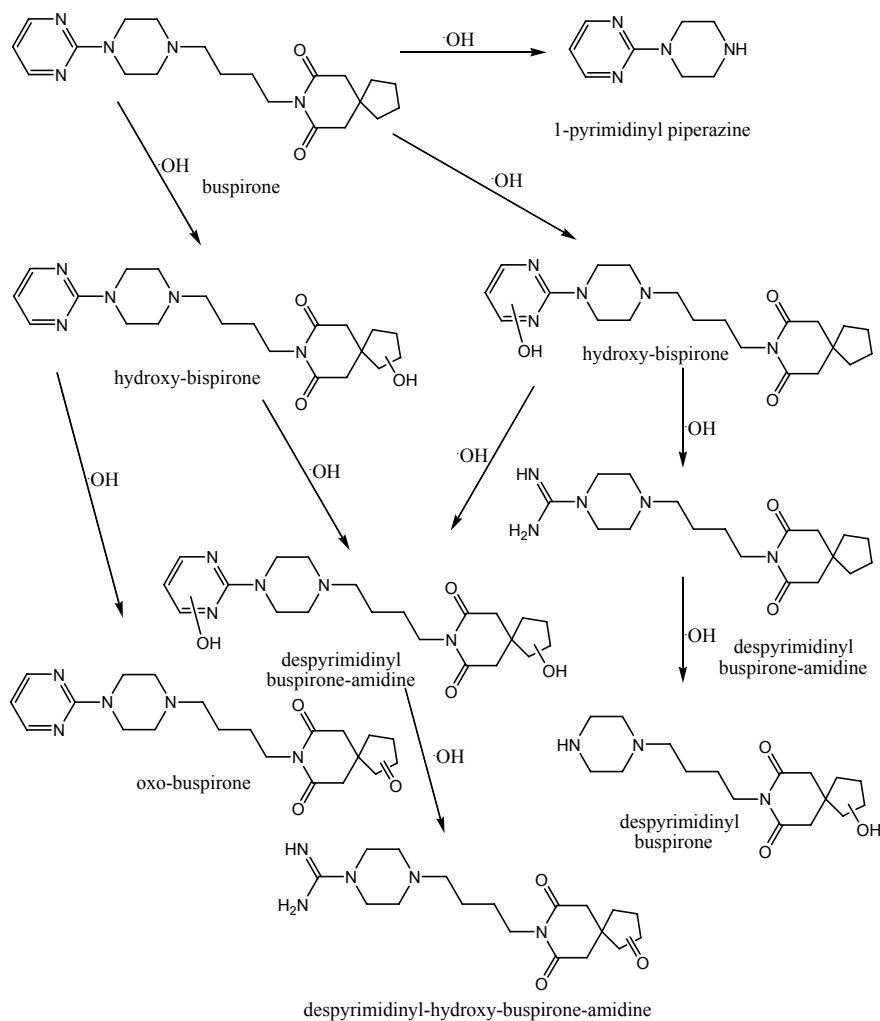
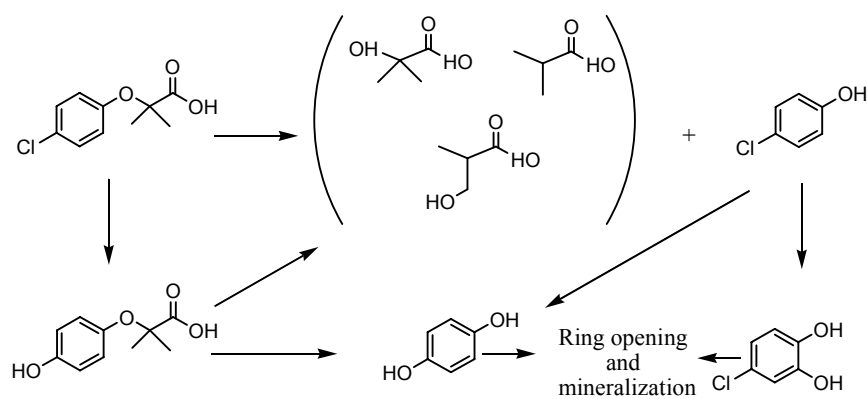
图3 丁螺环酮在 $\text{TiO}_2/\text{h}\nu$ 作用下降解的途径

Fig. 3 The photocatalytic degradation pathway of buspirone

图4 氯贝酸在 $\text{TiO}_2/\text{h}\nu$ 作用下降解的途径Fig. 4 Degradation of clofibric acid by TiO_2 photocatalysis

布洛芬, 萘普生三种物质的钠盐形式的光催化降解。他们考察了催化剂量, 温度, 溶解氧的浓度对三种非甾体抗炎药降解动力学的影响。提出温度只对萘普生的降解有影响, 可以使其去除率达到99%,

而溶解氧则大大提高了布洛芬和萘普生的光催化降解速率, 但是对其矿化影响不大。

对乙酰氨基酚的光催化降解也有大量的报道, Yang等^[40]报道了对乙酰氨基酚在不同波长下的光

解。在365 nm UV作用下，其光解速度比较慢，而在254 nm的紫外光作用下，对乙酰氨基酚光解速率显著增加。在254 nm的紫外下，加入 TiO_2 其降解速率显著提高，反应80 min对 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对乙酰氨基酚的降解达95%，其降解速率随着对乙酰氨基酚的浓度的提高减慢，pH值对乙酰氨基酚降解速率影响较大，当 $\text{pH}=9.5$ 时其降解速率最大。而Dalmazio^[41]等则报道了对乙酰氨基酚的光催化降解可能的途径，他们通过运用衍生化技术检测到了对乙酰氨基酚单羟基和多羟基化降解中间产物，由此认为羟基化是该物质在光催降解的主要途径之一。Zhang等^[42]则对对乙酰氨基酚的光催化降解途径进行了补充，进一步运用GC/MS对其降解的中间产物

进行了检测，结合分子前线轨道理论，提出了对乙酰氨基酚光催化降解可能的途径。如图5，Zhang等认为除了对乙酰氨基酚的羟基化之外，光生空穴对对乙酰氨基酚的亲电反应也是其光催化降解的主要途径之一。从图中可以看出，光生空穴对该物质的降解途径为：在 TiO_2 的光生空穴作用下，乙酰氨基酚失去一个电子，导致酰胺键的断裂，从而形成对苯二酚。然后对苯二酚继续氧化，最终矿化成 CO_2 和 H_2O 。

1.4 血脂调整剂的光催化降解研究进展

在环境水体中检测到的血脂调整剂有苯扎贝特，吉非罗齐，非诺贝特酸等。其中降解研究主要是集中在苯扎贝特。Lambropoulou等^[43]报道苯扎贝

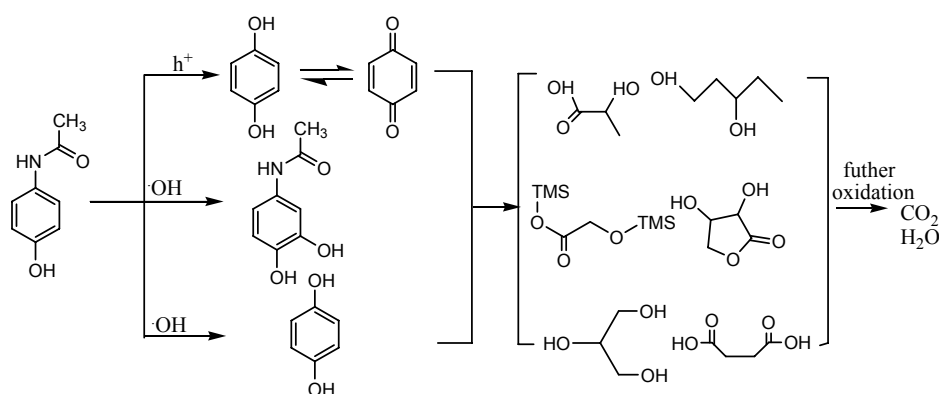


图5 对乙酰氨基酚的光催化降解途径

Fig. 5 Degradation of paracetamol by TiO_2 photocatalysis

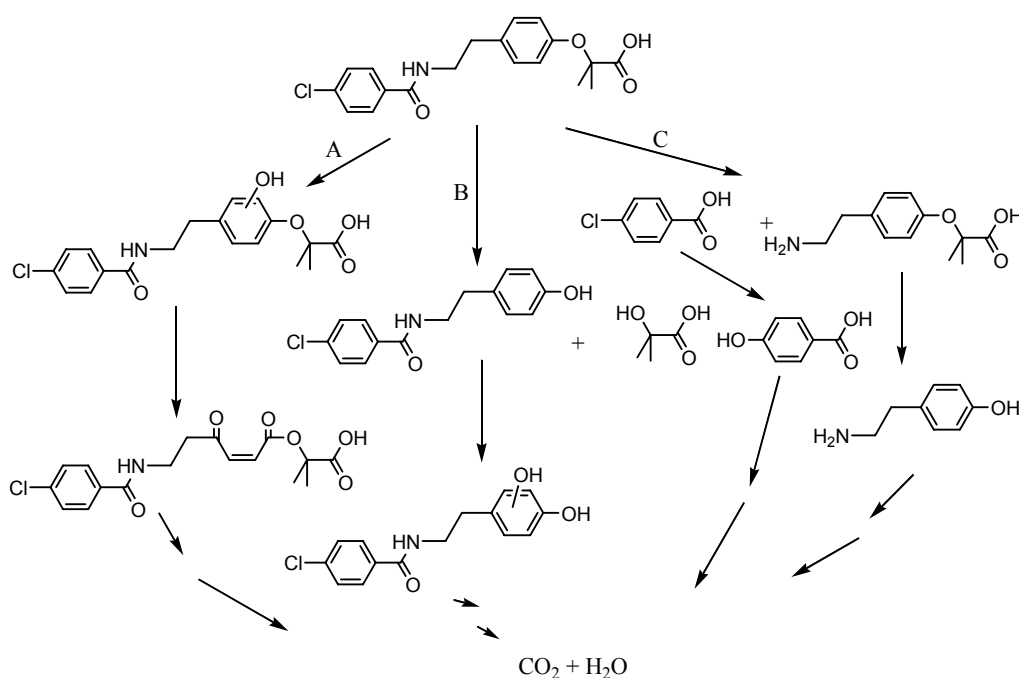


图6 苯扎贝特在太阳光催化的降解途径

Fig. 6 The photocatalytic degradation pathway of bezafibrate

特的光催化降解研究。他们发现以模拟太阳光为光源,以 TiO_2 为光催化剂,反应200 min能够完全降解 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯扎贝特,而且其降解符合假一级动力学方程,动力学常数为 $2.81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。他们运用LC-TOF-MS,GC-EI-MS和HPLC-DAD等检测手段对该物质降解中间产物进行了检测和推断,结果见图6所示。从图中可以看出,该物质的降解主要有三条途径:途径A,苯扎贝特在光催化作用下,羟基自由基直接对目标化合物的攻击,生成的单羟基化和多羟基化的降解中间产物;途径B,苯扎贝特分子中醚键的断裂,然后含苯环的降解中间产物在羟基自由基的作用下继续氧化降解;途径C,苯扎贝特分子中酰胺键的断裂,生成对氯苯甲酸,及其一分子伯胺。在羟基自由基的作用下,对氯苯甲酸的氯原子被羟基自由基取代,与此同时,该分子伯胺同样被羟基自由基氧化,进一步完全矿化。另外,Molinari等报道了吉非罗齐的光催化降解,Tnernes等报道了非诺贝特酸的臭氧氧化降解,但目前未见其光催化降解方面的研究报道。

1.5 β -阻滞剂的光催化降解研究进展

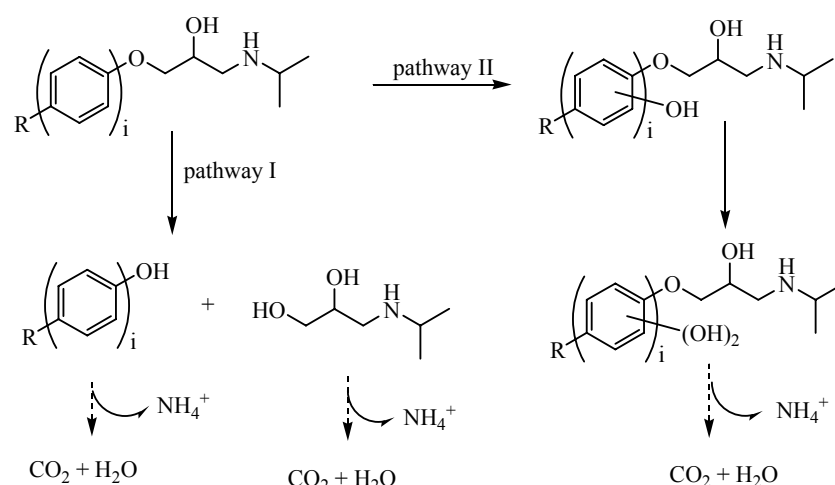
β -阻滞剂是一类用来治疗心血管疾病的药物,近年在环境水体中也时常检测到该类物质的存在。但是关于这类物质的光催化降解研究却较少。Andreozzi等^[26]比较了普萘洛尔、卡马西平、双氯芬酸、氧氟沙星等的混合物分别在臭氧, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2 光催化技术等三种不同深度氧化技术降解的动力学,相对于臭氧氧化而言, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和 TiO_2 光催化对这些物质的藻类毒性去除效率相对较低。而Mendana等^[44]则着重报道了阿替洛尔光催降解的机

理研究。他们运用高分辨色谱质谱,对降解中间产物进行了分析和鉴定,发现了6种阿替洛尔的单羟基取代化合物,2种双羟基取代物,6种3羟基取代物,阿替洛尔分子中的芳香环和侧链都成为羟基自由基攻击的目标。他们同时还指出醚键的断裂也是其降解的主要途径之一。

而Yang等^[45]则以阿替洛尔,美托洛尔,普萘洛尔为代表,研究了 β -阻滞剂的光催化降解动力学和机理,研究发现 β -阻滞剂的光催化降解符合假一级动力学,并通过对这三个药物的代谢中间体的鉴定,得出了 β -阻滞剂光催化降解的一般途径,如图7。从图中可以看出, β -阻滞剂药物中芳香环的个数是影响其光催化降解动力学的重要因素,而侧链的断裂和羟基自由基对母体化合物的加成是其光催化的主要降解途径。尽管 β -阻滞剂广泛存在于环境水体中^[32],但是对于该类物质的光催化降解动力学和机理的研究并不多。因此开展该类物质的光催化降解研究,确定其光催化代谢的中间体,以及研究这些代谢中间体对环境的潜在危害具有十分重要的研究价值。

1.6 其它环境药物的光催化降解研究进展

除以上几类环境药物外,水体中的环境药物还包括 H_2 受体拮抗剂,荷尔蒙,口服避孕药物等。关于水体中这些药物的光催化降解,仅有少部分研究工作者也对其进行了报道。Addamo等^[20]报道了雷尼替丁的光催化降解动力学及其TOC的去除率。他们研究介孔 TiO_2 光催化剂对雷尼替丁的光催化降解,研究发现介孔 TiO_2 对雷尼替丁的降解效果要好,用介孔 TiO_2 为催化剂,以在125 W中压汞灯为光源,



* i = the number of aromatic rings, and R = the substituted group on aromatic ring. atenolol: $i=1$, R = NH_2COCH_2 ; metoprolol: $i=1$, R = $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$; propranolol: $i=2$, R = H.

图7 β -阻滞剂光催化降解的可能途径

Fig.7 The proposed photocatalytic degradation of β -blockers

经过1 h能够完全降解 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的雷尼替丁, 延长反应到5 h, 其TOC浓度能够得到60%的去除率。而Latch等^[46]则以激光为光源报道了雷尼替丁与芬顿试剂作用下产生的羟基自由基反应的绝对速率常数, 符合二级动力学, 动力学常数为 $1.5\times 10^{10} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

对荷尔蒙的光催化降解研究, 主要以 17β -雌二醇为主。Ohko等^[47]报道了以 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TiO_2 为催化剂, 以200 W的Hg-Xe灯为光源, 反应时间3 h能将 $0.272 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 17β -雌二醇完全矿化, 他们提出了其可能的降解途径: 羟基化是其降解的主要途径之一, 羟基自由基对芳香环的攻击是其进攻的主要位点。另外, 作者提出光生空穴对 17β -雌二醇的反应也是其降解的途径之一, 首先在 TiO_2 光生空穴作用下, 17β -雌二醇分子中的芳香环失去一个电子, 并进一步脱氢, 氧化, 发生羟基的加成反应。然后这些降解的中间体进一步氧化, 最终完全矿化成 CO_2 和 H_2O 。

2 结语

光催化产生的羟基自由基对水溶性药物的降解具有较高的反应速率常数, 使之在较短的时间内迅速降解, 而且适当延长反应时间可以将溶液的环境药物完全矿化去除; 但是由于环境水体天然有机质存在, 可能会极大地减慢水溶性药物的降解速率, 这是因为大量存在的有机质可以和环境水体中存在的环境药物对羟基自由基形成竞争反应, 使得环境药物的降解效率大大降低。因此, 探讨天然有机质对环境药物降解的影响具有非常重要的研究价值; 同时, 环境药物与其它有机物光催化反应的机理相一致, 其羟基化是其降解的主要途径; 分子中醚键, 硫醚键, C-N键的位置容易光解断裂, 伴随着光催化羟基化反应的进行, 是其降解的主要途径之一。反应的中间产物继续进一步氧化, 最终矿化成 CO_2 和 H_2O 。但是, 当前研究环境药物的研究工作主要集中在光催化降解单个环境药物降解机理方面。因此, 如何加大对同类结构相似化合物的对比研究, 寻找其降解的一般规律, 彻底了解环境药物在天然环境水体中的界面迁移、转化及其光化学降解模拟均具有非常重要的意义。

参考文献:

- [1] CALIMAN F A, GAVRILESCU M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - A review[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2009, 37(4-5): 277-303.
- [2] LIPINSKI C A, LOMBARDO F, DOMINY B W, et al. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings[J]. *Advance Drug Deliver Revision*, 1997, 23(1-3): 3-25.
- [3] HIRSCH R, TERNES T, HABERER K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. *Science Total Environment*, 1999, 225(1-2): 109-118.
- [4] PUTSCHEW A, WISCHNACK S, JEKEL M. Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment[J]. *Science Total Environment*, 2000, 255(1-3): 129-134.
- [5] BELFROID A C, VAN DER HORST A, VETHAAK A D, et al. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands[J]. *Science Total Environment*, 1999, 225(1-2): 101-108.
- [6] TERNES T A, STUMPF M, MUELLER J, et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-I. Investigations in Germany, Canada and Brazil[J]. *Science Total Environment*, 1999, 228(1): 87-92.
- [7] MIAO X S, KOENIG B G, METCALFE C D. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 952(1-2): 139-147.
- [8] CASTIGLIONI S, FANELLI R, CALAMARI D, et al. Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po, Italy[J]. *Regulatory Toxicology Pharmacology*, 2004, 39(1): 25-32.
- [9] RODRIGUEZ I, QUINTANA J B, CARPINTERO J, et al. Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry as tert-butyldimethylsilyl derivatives[J]. *Journal Chromatography A*, 2003, 985(1-2): 265-274.
- [10] DREWES J E, FOX P, JEKEL M. Occurrence of iodinated X-ray contrast media in domestic effluents and their fate during indirect potable reuse[J]. *Journal of Environmental Science Heal A*, 2001, 36(9): 1633-1645.
- [11] KOLPIN D W, FURLONG E T, MEYER M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [12] JONES O A H, VOULVOULIS N, LESTER J N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. Critical Review[J]. *Environmental Science and Tecnology*, 2005, 35(4): 401-427.
- [13] TERNES T A, MEISENHEIMER M, MCDOWELL D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(17): 3855-3863.
- [14] NGHIE M L D, SCHAFER A I, ELIMELECH M. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(19): 7698-7705.
- [15] BALCIOGLU I A, ALATON I A, OTKER M, et al. Application of advanced oxidation processes to different industrial wastewaters[J]. *Journal of Environmental Science Health A*, 2003, 38(8): 1587-1596.
- [16] FUJIWARA T, MOHAMMADZAI I U, INOUE H, et al. Photocatalytic dehalogenation coupled on-line to a reversed micellar-mediated chemiluminescence detection system: Application to the determination of iodinated aromatic compounds[J]. *Analytic Chemistry*, 2003, 75(17): 4493-4498.
- [17] DOLL T E, FRIMMEL F H. Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water[J]. *Catalysis Today*, 2005, 101(3-4): 195-202.

- [18] MOLINARI R, PIRILLO F, LODDO V, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO_2 and a nanofiltration membrane reactor[J]. *Catalysis Today*, 2006, 118(1-2): 205-213.
- [19] ZIEGMANN M, FRIMMEL F H. Photocatalytic degradation of clofibric acid, carbamazepine and iomeprol using conglomerated TiO_2 and activated carbon in aqueous suspension[J]. *Water Science and Technology*, 2010, 61(1): 273-281.
- [20] ADDAMO M, AUGUGLIARO V, DI PAOLA A, et al. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35(7): 765-774.
- [21] DI PAOLA A, ADDAMO M, AUGUGLIARO V, et al. Photolytic and TiO_2 -assisted photodegradation of aqueous solutions of tetracycline[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2004, 13(11B): 1275-1280.
- [22] CHATZITAKIS A, BERBERIDOU C, PASPALTSIS I, et al. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol[J]. *Water Research*, 2008, 42(1-2): 386-394.
- [23] AN T C, YANG H, LI G Y, et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 94(3-4): 288-294.
- [24] BOREEN A L, ARNOLD W A, MCNEILL K. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups: Identification of an SO_2 extrusion photoproduct[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(10): 3630-3638.
- [25] BOREEN A L, ARNOLD X A, MCNEILL K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(14): 3933-3940.
- [26] ANDREOZZI R, CAMPANELLA L, FRAYSSE B, et al. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(5): 23-28.
- [27] CALZA P, MEDANA C, PAZZI M, et al. Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2004, 53(1): 63-69.
- [28] YANG H, AN T C, LI G Y, et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : a case of sulfa drugs[J]. *Catalysis Today*, 2010, in press.
- [29] ABELLAN M N, BAYARRI B, GIMENEZ J, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2007, 74(3-4): 233-241.
- [30] PAUL T, MILLER P L, STRATHMANN T J. Visible-light-mediated TiO_2 photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(13): 4720-4727.
- [31] AN T C, YANG H, SONG W H, et al. Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO_2 heterogeneous catalysis[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(7): 2569-2575.
- [32] TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers[J]. *Water Research*, 1998, 32(11): 3245-3260.
- [33] SACHER F, LANG F T, BRAUCH H J, et al. Pharmaceuticals in groundwaters-Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wuerttemberg, Germany[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 938(1-2): 199-210.
- [34] STACKELBERG P E, FURLONG E T, MEYER M T, et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant[J]. *Science of Total Environment*, 2004, 329(1-3): 99-113.
- [35] DOLL T E, FRIMMEL F H. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO_2 materials-determination of intermediates and reaction pathways[J]. *Water Research*, 2004, 38(4): 955-964.
- [36] CALZA P, PAZZI M, MEDANA C, et al. The photocatalytic process as a tool to identify metabolitic products formed from dopant substances: the case of buspirone[J]. *Journal of Pharmaceutical Biomedicine*, 2004, 35(1): 9-19.
- [37] PEREZ-ESTRADA L A, MALDONADO M I, GERNJAK W, et al. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale[J]. *Catalysis Today*, 2005, 101(3-4): 219-226.
- [38] DOLL T E, FRIMMEL F H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents[J]. *Water Research*, 2005, 39(2-3): 403-411.
- [39] MENDEZ-ARRIAGA F, ESPLUGAS S, GIMENEZ J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO_2 and simulated solar irradiation[J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 585-594.
- [40] YANG L, YU L E, RAY M B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis[J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 3480-3488.
- [41] DALMAZIO I, ALVES T M A, AUGUSTI R. An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO_2 /UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2008, 19(1): 81-88.
- [42] ZHANG X, WU F, WU X W, et al. Photodegradation of acetaminophen in TiO_2 suspended solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2-3): 300-307.
- [43] LAMBROPOULOU D A, HEMANDO M D, KONSTANTINOU I K, et al. Identification of photocatalytic degradation products of bezafibrate in TiO_2 aqueous suspensions by liquid and gas chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1183(1-2): 38-48.
- [44] MEDANA C, CALZA P, CARBONE F, et al. Characterization of atenolol transformation products on light-activated TiO_2 surface by high-performance liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2008, 22(3): 301-313.
- [45] YANG H, AN T C, LI G Y, et al. Photocatalytic degradation of β -blockers in aqueous suspension of TiO_2 : kinetics and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, in press.
- [46] LATCH D E, STENDER B L, PACKER J L, et al. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Cimetidine and ranitidine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(15): 3342-3350.
- [47] OHKO Y, IUCHI K I, NIWA C, et al. 17 beta-estrodial degradation by TiO_2 photocatalysis as means of reducing estrogenic activity[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(19): 4175-4181.

Recent advances in photocatalytic degradation of aquatic environmental pharmaceuticals

YANG Hai^{1,2}, AN Taicheng^{1*}, LI Guiying¹, GAO Yanpeng¹, FU Jiamo¹, SHENG Guoying¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry //Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection//Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: A vast number of pharmaceuticals have been detected in aquatic environment, including antibiotic, anticonvulsants and anti-anxiety agents, antipyretics and non-steroidal anti-inflammatory, blood lipid regulator, beta-blocker, and so on. This indicates their ineffective removal from water and wastewater using conventional treatment technologies. Concerns have been raised over the potential adverse effects of pharmaceuticals on public health and their persistent in aquatic environment. In order to probe the general laws of photocatalytic degradation and then provide a theoretical foundation to deal with aquatic pharmaceuticals, the process of kinetics and mechanisms on photocatalytic degradation of aquatic pharmaceuticals are reviewed in recent years.

Key words: aquatic pharmaceuticals; photocatalytic degradation; kinetics; mechanism