

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

© 2007 М. Д. Веденяпина, А. К. Ракишев, А. А. Веденяпин, А. М. Скундин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Поступила в редакцию 12.10.06

Изучено влияние длительности электрохимического окисления ацетилсалициловой и салициловой кислот на платиновом аноде в 0.05N H₂SO₄. Анализ продуктов окисления проводили хроматографически, масс-спектрометрически и методом ПМР. Проведено сравнение продуктов окисления обоих исследуемых субстратов. Изучена возможность минерализации этих соединений путем длительного электрохимического окисления.

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих десятилетий человечество лечится ацетилсалициловой кислотой (АСК) — аспирином® и салициловой кислотой (СК). Однако эти лекарства, как и целый ряд других медикаментов, подвергаясь в организме человека лишь частичному метаболизму, попадают в сточные воды и подавляют жизнедеятельность и рост колоний микроорганизмов, использующихся на очистных сооружениях. Это приводит к проскоку необработанных стоков в окружающую среду [1—3]. Попадание же в природу лекарств приводит к проникновению их в живые организмы [2].

Для предотвращения этого негативного явления необходима разработка методов и средств разрушения лекарственных средств, попадающих в промышленные, сельскохозяйственные и бытовые стоки. Использование озонирования здесь может иметь ограничения из-за токсичности самого озона, оказывающего на человеческий организм большее негативное воздействие, чем сами медикаменты. В связи с этим представляло интерес исследование возможности использования альтернативного метода окисления медикаментов в стоках — электрохимического анодного окисления.

В последнее время этот метод используется многими авторами для окислительной деградации токсичных органических соединений, загрязняющих сточные и природные воды. Наиболее полно исследованы реакции электрокаталитического окисления фенола и его производных. Показано, что фенол в ходе каталитического окисления на аноде

может быть окислен вплоть до полной его минерализации — образования воды и CO₂ [4—7].

Так, при концентрации 2—4 г/л фенол в циркуляционном режиме может быть извлечен из стоков с вполне приемлемыми экономическими показателями [6]. Созданы и апробированы стендовые и пилотные установки по использованию электрокатализа для окисления фенола в сточных водах. [7]. Однако коммерческое использование этого метода затруднено из-за высоких эксплуатационных расходов, связанных с тем, что для полного окисления фенола до CO₂ необходимо затратить много электронов на одну молекулу субстрата. Кроме того, в ряде работ указывается на образование поверхностной пленки на аноде, затрудняющей окислительный процесс.

В работах [8, 9] изучено электрохимическое поведение СК. Было показано, что электрокаталитическое окисление водного раствора СК на платине протекает через образование ряда промежуточных соединений и позволяет, согласно микробиологическому тесту, значительно снизить угнетающее действие этого раствора на дыхательную способность микроорганизмов, использующихся на биологических очистных сооружениях. В работе [9] показано, что электрохимическое окисление АСК на платине приводит к разрушению ее молекулы и резкому снижению биологической активности исследуемого раствора.

Результаты работ [8, 9] показывают, что в отличие от фенола, АСК и СК в аналогичных условиях не подвергаются минерализации с образованием CO₂ и H₂O.

В настоящей работе была поставлена задача изучить стадийность электрокаталитического окисления АСК и выявить возможность минерализации АСК и СК путем продолжительного электролиза их растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое окисление исследуемых органических соединений проводили в стеклянной ячейке с разделением мембраной анодного и катодного пространств. Анод и два катода располагались параллельно друг другу на расстоянии 2 см. Катодом служили платиновые пластины размером 10 см². В качестве анодов использовали также платиновые пластины. Фоном служил 0.01 N раствор H₂SO₄. Плотность тока составляла 10 мА/см² или 1 мА/см³.

Анализ растворов проводили при помощи ВЭЖХ и элементного анализа. Газовую фазу анализировали с помощью ГЖХ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электролиз раствора, содержащего 0.5 г/л АСК, показал (рис. 1), что в ходе анодного окисления этого субстрата образуется не менее 10 продуктов,

основная часть которых была идентифицирована при помощи эталонных соединений. Лишь менее 5% от образующихся продуктов остались не идентифицированными. В газовой фазе обнаруживалось небольшое количество CO₂, в сумме не превышающее 3% от количества, соответствующего полному окислению исходной АСК. Поверхностной полимерной пленки, как в случае окисления СК [10], не наблюдалось. Это можно объяснить тем, что СК, образующаяся на первой стадии реакции, расходуется на последующих стадиях, и ее текущая концентрация оказывается не достаточно высокой для образования поверхностной пленки. В то время как в работе [10] показано, что такая пленка образуется только при достаточно высоких концентрациях СК.

Результаты хроматографического анализа продуктов окисления АСК показывают, что первой стадией его деградации является гидролиз с образованием СК и уксусной кислоты. Затем СК подвергается окислению с образованием ряда промежуточных, водорастворимых продуктов.

Исходя из найденного состава продуктов, предложена схема электроокисления АСК, приведенная на рис. 2. Образование 2.3-дигидрокисбензойной

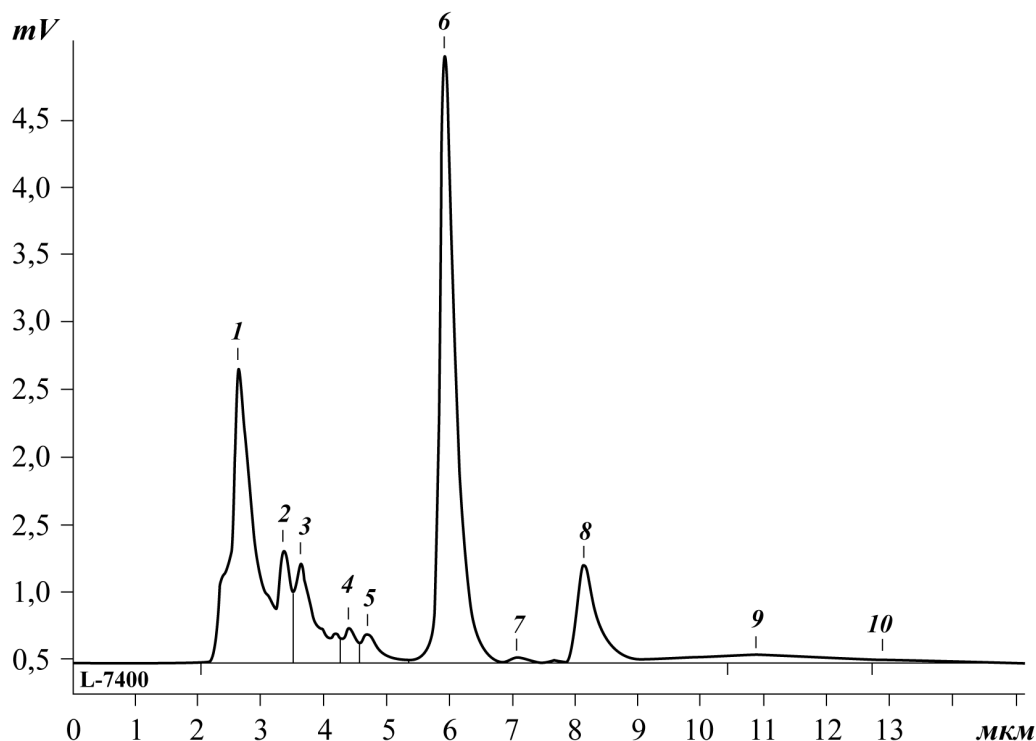


Рис. 1. Хроматограмма продуктов электрокаталитического окисления ацетилсалициловой кислоты на платине: 1 — малеилпирувиновая кислота, 2 — 2,3-дигидрокисбензойная кислота, 3 — 2-карбокси-1,4-бензохинон, 4 — 2,5-дигидрокисбензойная кислота, 5 — 3-карбокси-1,2-бензохинон, 6 — ацетилсалициловая кислота, 8 — салициловая кислота, 7, 9 и 10 — неидентифицированные продукты.

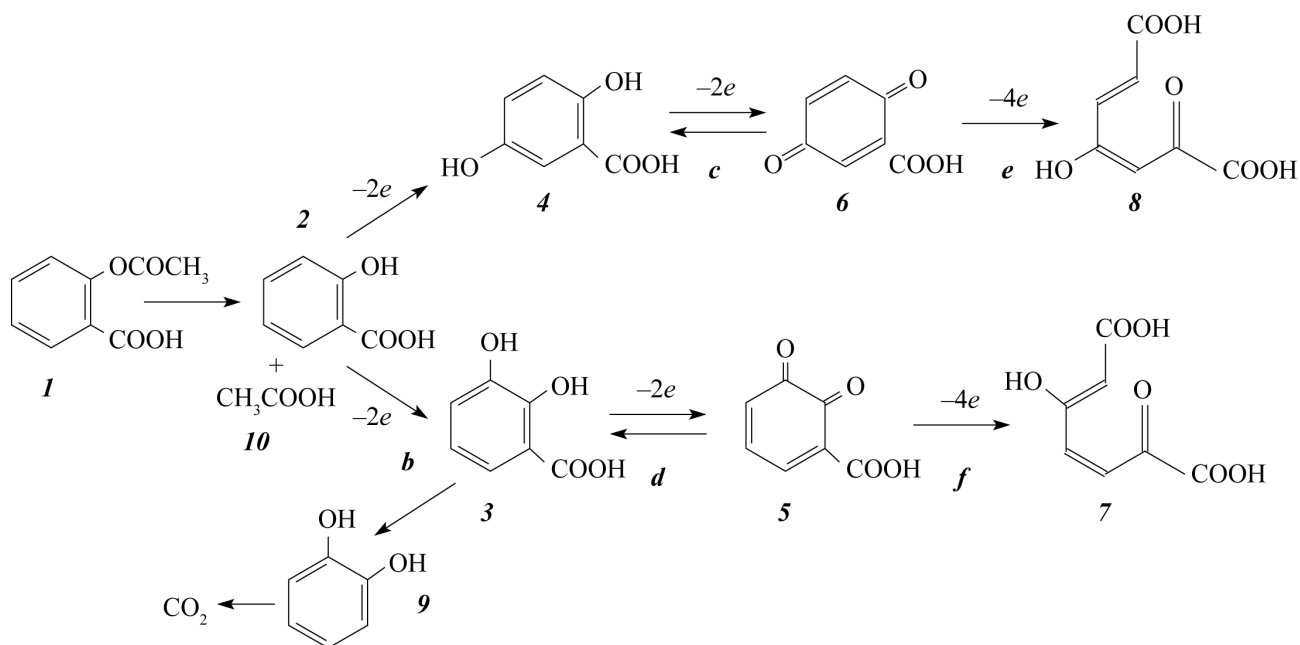


Рис. 2. Схема электрокаталитического окисления ацетилсалициловой кислоты на платине.

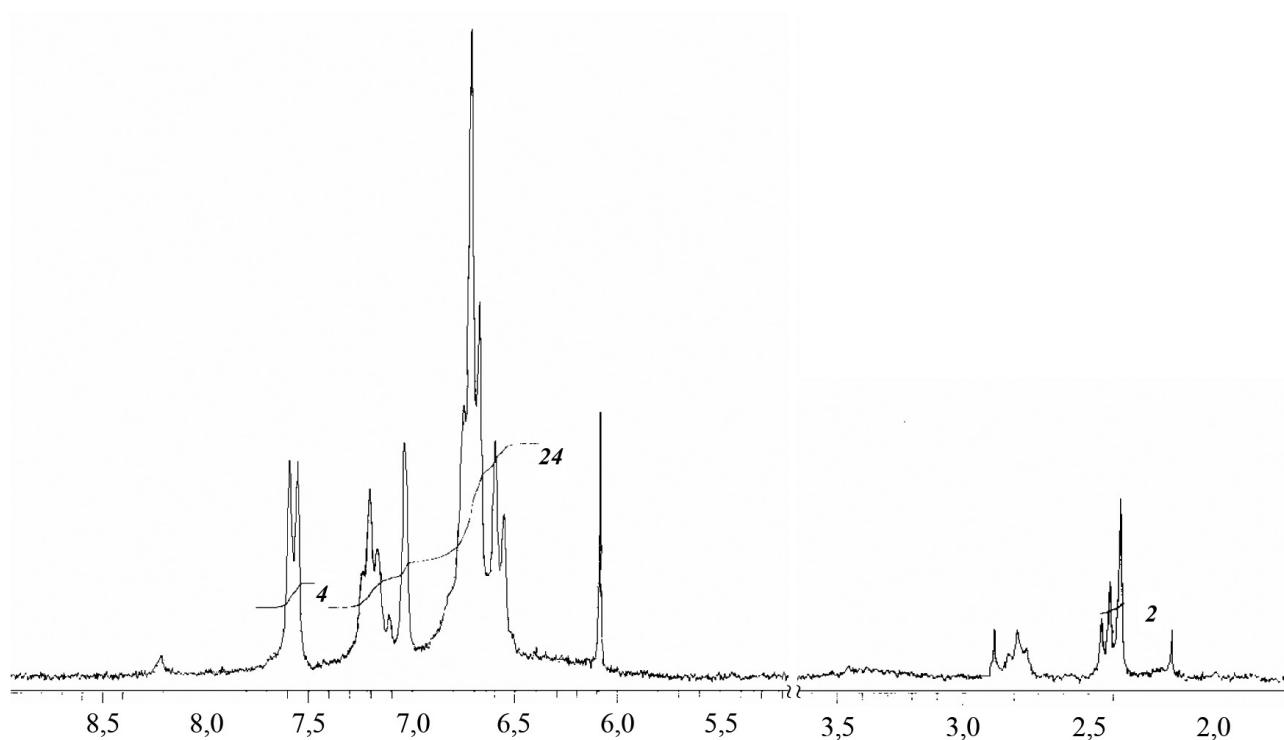


Рис. 3. ПМР-спектр продукта окисления ацетилсалициловой кислоты в течение 8 часов.

(2,3-ДГБК) (II) и 2,5-дигидроксибензойной (2,5-ДГБК) (III) кислот с последующим их окислением до соответствующих хинонов хорошо согласуется с данными по электроокислению СК [8—10], для которого найдено образование этих соединений в качестве промежуточных. Конечные продукты хроматографически не удалось полностью разде-

лить и идентифицировать. На схеме указано образование алифатических кислот, которые являются первичными продуктами размыкания кольца при деградации СК [11].

Природу конечных продуктов устанавливали при помощи спектров ПМР. На рис. 3 приведен спектр ПМР продукта окисления АСК в течение 8

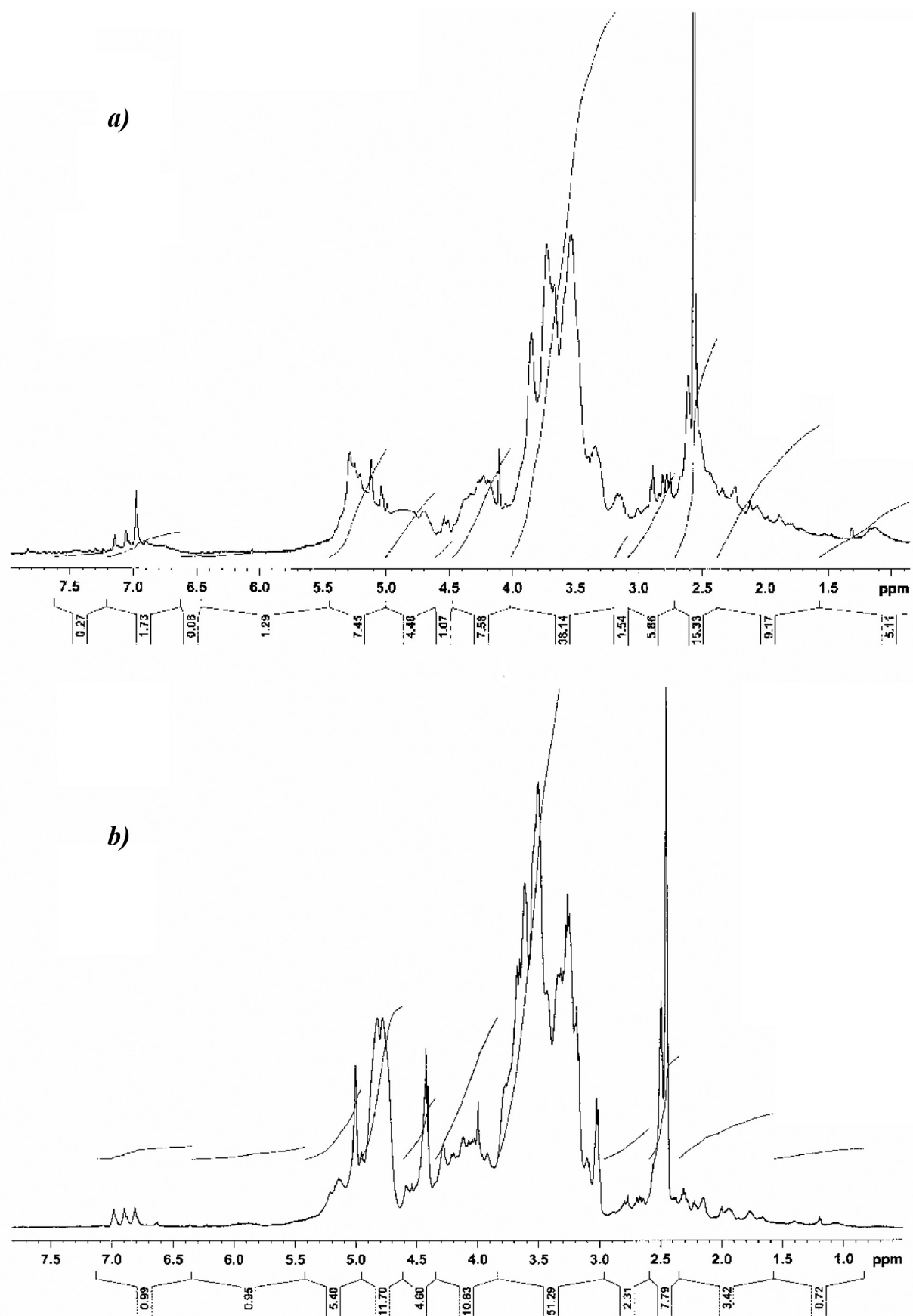
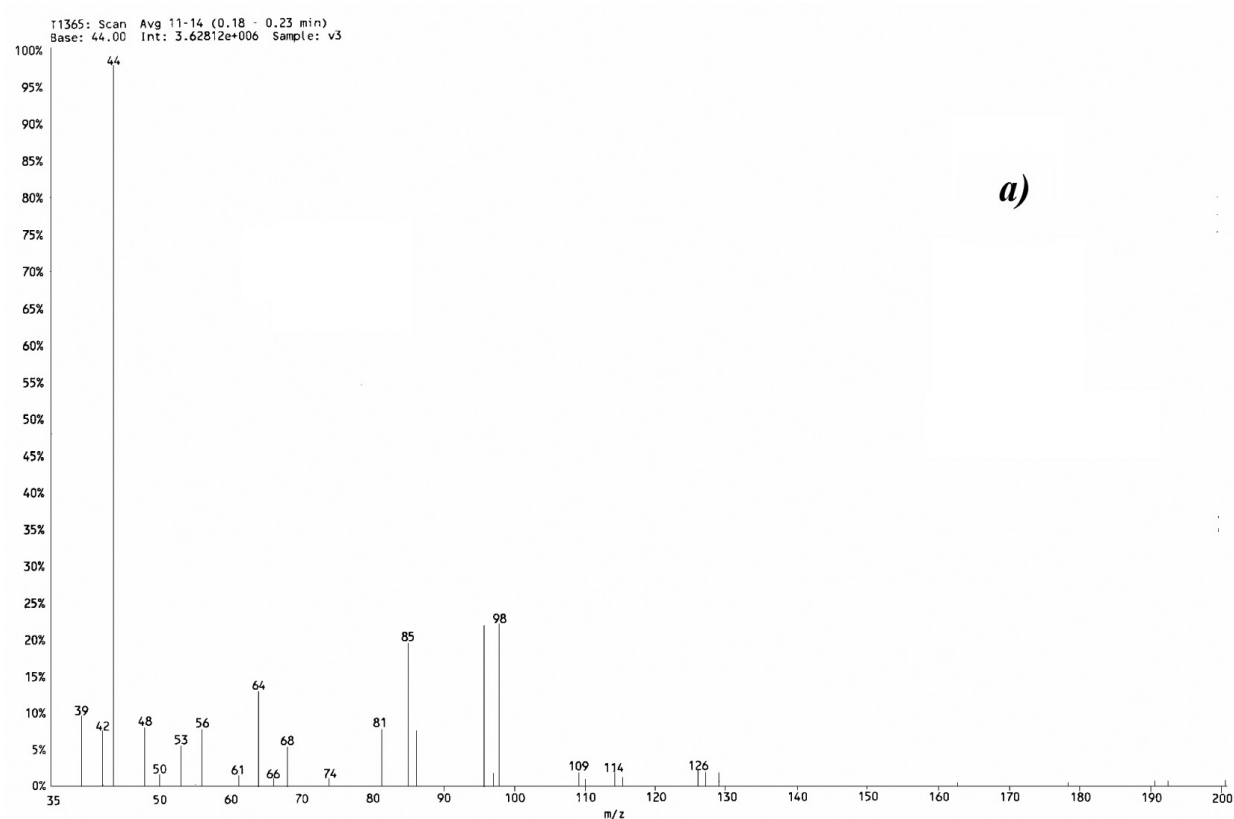
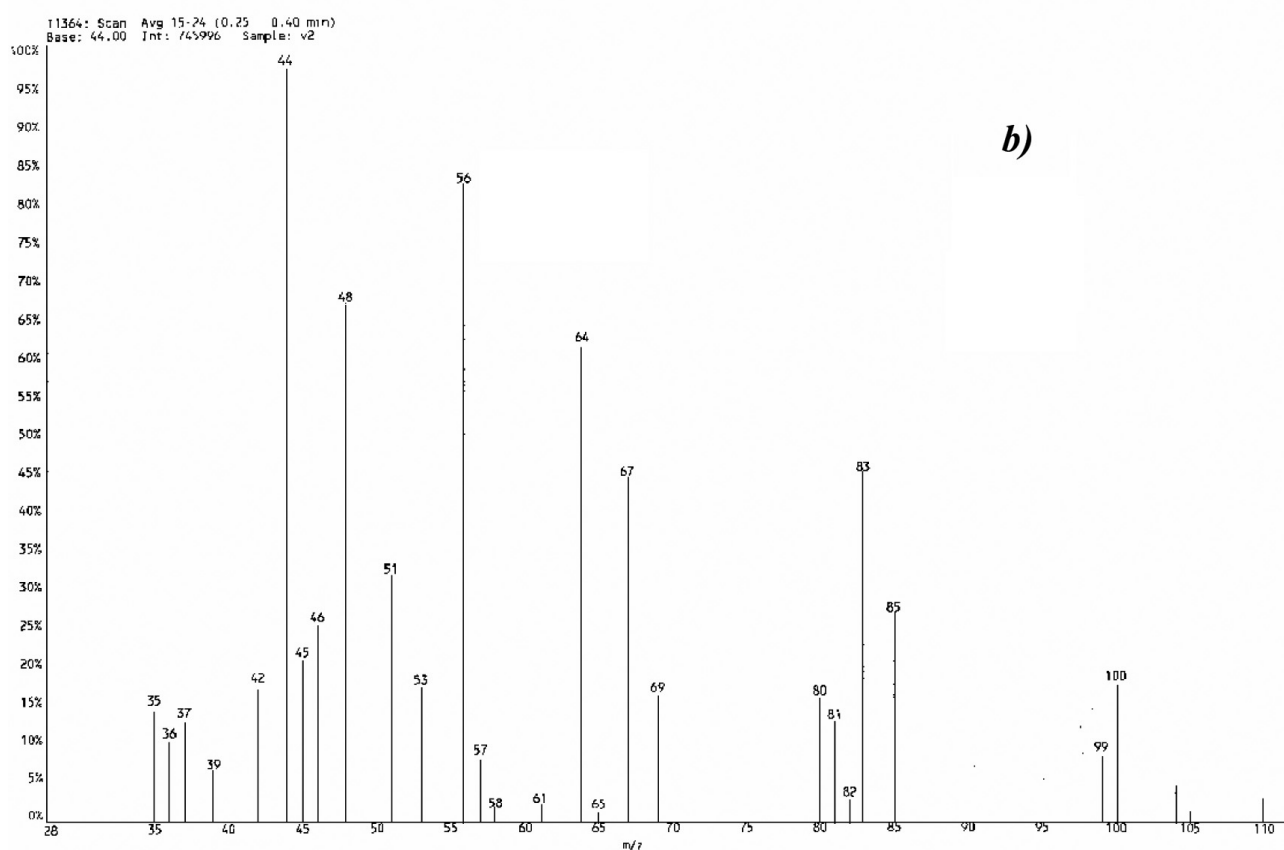


Рис. 4. ПМР-спектры продуктов длительного окисления ацетилсалициловой кислоты (*a*) и салициловой кислоты (*b*).



a)



b)

Рис. 5. Масс-спектры продуктов длительного окисления ацетилсалициловой кислоты (*a*) и салициловой кислоты (*b*).

часов. Сигналы, отвечающие АСК (7.95, 7.65, 7.40, 7.20), в спектре отсутствуют, что указывает на полное протекание гидролиза к этому времени. В области, характерной для ароматических соединений, наблюдаются сигналы, отвечающие присутствию в продуктах окисления СК (8.20, 7.50, 6.95), 2,3-ДГБК (8.4, 7.25, 6.90, 6.60), 2,5-ДГБЛ (8.55, 7.15, 6.85, 6.65) и соответствующих хинонов, которые в значительной степени перекрываются друг с другом. Эти данные полностью согласуются с приведенной выше схемой превращения АСК в условиях электрокаталитического окисления. Кроме указанных сигналов, отвечающих ароматическим соединениям, в спектре ПМР имеется группа сигналов в области, характерной для алифатических соединений. Это прямо указывает на то, что в ходе окисления промежуточных продуктов происходит размыкание ароматического ядра и образование алифатических соединений, являющихся, по-видимому, окси-непредельными кислотами.

Более длительное окисление АСК привело к спектрам ПМР, на которых сигналы в области 6—10 полностью отсутствовали, что указывало на то, что ароматических соединений в растворе не оставалось. Элементный анализ продуктов, образующихся за это время, показал, что отношение О:С в них равно 0.82, что близко к теоретическому значению для соединений 7 и 8 на схеме реакций.

Для выяснения возможности минерализации продуктов окисления АСК окисление ее продолжалось 15 часов уже после полного разрушения ароматических соединений. После такого длительного окисления раствор АСК сохранял очень темную окраску и химический анализ показал, что в продуктах длительного окисления АСК содержатся 31% углерода, а соотношение О:С равно 1.37. Все это свидетельствует о том, что минерализации исследуемый субстрат в ходе электрохимического окисления не подвергается. Этот вывод был подтвержден данными ПМР и масс-спектрометрии. ПМР спектр этого продукта (рис. 4а) свидетельствует об алифатической природе его и о том, что, по-видимому, он включает в себя несколько различных органических соединений. Из масс-спектра продукта длительного окисления АСК молекулярная масса наиболее тяжелого продукта составляет 201 (рис. 5а).

Поскольку, согласно схеме электрокаталитических реакций, протекающих при окислении АСК, окислению подвергается фактически не исходный АСК, а СК, образующаяся в ходе гидролиза, то можно было бы ожидать, что длительное окисление

СК также не должно приводить к минерализации исходного субстрата. Специально проведенное электроокисление СК на платиновом аноде показало, что за 15 часов окисления образуются продукты, для которых спектры ПМР и масс-спектры оказываются близкими к тем, которые получены для продукта окисления АСК (рис. 4б и 5б).

Таким образом, изучение поведения АСК и СК в условиях длительного электрохимического окисления на платине показало, что и в обоих случаях не происходит минерализации исходных соединений, а образуются близкие по строению алифатические соединения с высоким содержанием кислорода, что и является, по-видимому, причиной низкой биологической активности этих продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. Huppert. Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion' Diss. 1999. Kahrlsruhe.
2. "Arzneimittel in Umwelt, eine Bedrohung?" Stuttgart. 2002. Tagung.
3. Baden-Württemberg ISF (Institut für Seeforschung) handesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg. 2001. Bericht "Zum Vorkommen von Arzneimitteln im Bodensee und im Baden-Württembergischen Zuflüssen".
4. C.H. Comninellis, C. Pulgarin. Anodic Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment // J. Appl. Electrochem. 1991. № 21. P. 703.
5. M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo [et all]. Oxidation of 4-Chlorphenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment. // J. of the Electrochemical Society. 2001. №148 (5). D60—D64.
6. H. Sharifian, D. Kirk. Electrochemical Oxidation of Phenol. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 921.
7. C.H. Comninellis, C. Pulgarin. Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using SnO₂ Anodes // J. Appl. Electrochem. 1993. № 23. P. 108.
8. A. Vedenjapin, M. Baturova, D. Weichgrebe [et all]. The electrochemical oxidative degradation of aspirin and its metabolites // 3rd Baltic Conference on Electrochemistry, Gdansk, April 23—26, 2003. Proceedings. P. 153
9. Д. Вайхгребе, Е. Данилова и др. Электрокаталитическое окисление некоторых медикаментов для решения экологических проблем. «Конденсированные среды и межфазные границы». 2003. № 2.
10. А.А. Веденяпин, А.К. Ракишев, М.Д. Веденяпина, А.А. Скундин, Д. Вайхгребе. Образование адсорбционно-го комплекса и поверхностной пленки при электро-каталитическом окислении салициловой кислоты. «Конденсированные среды и межфазные границы». 2005. № 2.
11. A.G. Dodge, L.P. Wackett. Metabolism of Bismuth Subsalicylate and Intracellular Accumulation of Bismuth by *Fusarium* sp. Strain BI // Applied and Environmental Microbiology. 2005. V. 71. № 2. P. 876—882.