

УДК 628.31

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

© 2025 г. Т. Г. Любушкин¹, *, Н. А. Иванцова¹, Е. Н. Кузин¹, В. И. Тихонова¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*E-mail: timlub2000@gmail.com

Поступила в редакцию 26.07.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

В статье рассмотрено фотохимическое окисление нитрофураля и тетрациклина в присутствии кислородсодержащих добавок (пероксида водорода, пероксодисерной кислоты, персульфата калия). Установлено, что добавление кислородсодержащих добавок значительно увеличивает эффективность и скорость деструкции АФС. Наибольшая эффективность деструкции достигается при использовании пероксида водорода, но дороговизна реагента позволяет рассматривать пероксодисерную кислоту и персульфат калия в качестве потенциальной альтернативы.

Ключевые слова: пероксодисерная кислота, окислительная деструкция, фотокаталит, нитрофурал, тетрациклин

DOI: 10.31857/S0023119325010079 EDN: SPBSBC

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы поступления активных фармацевтических субстанций (далее – АФС) в окружающую среду в последнее время вызывают все больше внимания. Следы АФС уже сейчас обнаруживаются практически во всех естественных водоемах в любой точке земного шара [1–3]. Основной причиной поступления АФС в гидросферу является сброс недостаточно очищенных сточных вод [4]. Важно отметить, что речь идет не только о производствах различных АФС, но и хозяйствственно-бытовой канализации, куда вместе с выделениями пациентов поступают частично метаболизированные АФС различной направленности.

Даже в незначительных (1–10 нг/дм³) концентрациях АФС могут приводить к нарушениям жизнедеятельности аквакультур, нарушению видового, полового и возрастного составов видов, оказывать мутагенное и канцерогенное воздействия [5]. Опасность загрязнения природных водоемов АФС также обусловлена их персистентностью, способностью к биоаккумуляции и возможностью распада с образованием токсичных метаболитов [6–8].

Для очистки сточных вод, содержащих АФС, применяются биологические, химические и физико-химические методы. Высокой эффективности позволяют достичь методы сорбции и мембранный сепарации, однако они позволяют лишь осуществить сепарацию и концентрацию загрязняющего вещества, что создает необходимость последующего обез-

вреживания концентратов и отработанных сорбентов [9, 10]. Химические методы, такие как озонирование, часто приводят к образованию токсичных полупродуктов распада АФС [11]. Биологическая очистка обычно неэффективна для АФС вследствие их высокой устойчивости и возможного элиминирующего воздействия на микроорганизмы, например в случае антибиотиков [12].

Резкое негативное воздействие АФС на окружающую среду и недостатки существующих методов очистки сточных вод обуславливают необходимость разработки новых способов их деструкции. Благодаря высокой эффективности и отсутствию образования токсичных полупродуктов перспективными являются высокоинтенсивные окислительные процессы – Advanced Oxidation Processes (AOPs), окислительное действие которых основано на свободных радикалах [13–16].

Высокоинтенсивные окислительные процессы на основе фотолиза являются перспективным направлением в очистке воды от органических экотоксикантов. Среди множества AOPs в последнее время отдельное внимание уделяют процессам, основанным на сульфат-радикалах ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). По сравнению с обычно образующимися в AOPs гидроксил- и супероксид-радикалами, сульфат-радикалы характеризуются большим временем полураспада и окислительным потенциалом, чем и обусловлена большая эффективность деструкции органических поллютантов [17, 18]. Одним из наиболее распро-

страненных источников сульфат-радикалов является пероксодисерная кислота ($H_2S_2O_8$).

Основной целью данного исследования являлась оценка возможности применения пероксодисерной кислоты при фотоокислении тетрациклина и нитрофураля в сточных водах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Благодаря простоте реализации основным способом получения $H_2S_2O_8$ является электролиз концентрированных растворов серной кислоты (1), (2). В ходе электролиза происходит образование пероксодисерной связи, разрыв которой сопровождается генерацией сульфат-радикалов:



В рамках данной работы использована пероксодисерная кислота, полученная в РХТУ им. Д.И. Менделеева методом электрохимического окисления концентрированного раствора серной кислоты.

Распад пероксодисерной кислоты с образованием сульфат-радикалов может быть инициирован различными методами: термическая активация, электролиз, защелачивание среды, фотокатализ и т.д. [19]. Вследствие успешного применения фотокаталитических методов для деструкции АФС для интенсификации процессов разложения пероксодисерной кислоты был выбран фотокаталитический метод [20]. Образование сульфат-радикалов под действием ультрафиолета описывается уравнением (3) [21]:



Исследования, посвященные фотоокислительной деструкции АФС, были осуществлены на лабораторной установке квазипараллельного пучка, изготовленной НПО “Мелитта” (Россия), подробно описанной в работе [22]. Фотодеструкция АФС проводилась с использованием импульсной ксеноновой лампы (ФП-05/120) и ртутной лампы непрерывного действия (ЛРУ-В-36-001). Характеристики используемых ламп представлены в табл. 1.

Опыты по фотоокислению АФС проводили на модельных системах, в качестве которых были выбраны нитрофурал и тетрациклин. Выбор веществ обусловлен их широкой распространностью и большими объемами производства [23–25]. Не менее важным критерием выбора является их высокая опасность для биоценозов (в том числе потенциальная выработка резистентных культур) ввиду ярко

Таблица 1. Характеристики ультрафиолетовых ламп

Характеристики/лампа	ИКЛ	РЛНД
Характер работы	импульсный	непрерывный
Частота, Гц	6.6	—
Спектр, нм	Сплошной	254
Энергия в диапазоне 200–500 нм, Дж	9.8	—
Средняя потребляемая мощность, Вт	400	36×2
Средняя мощность излучения, Вт	65	11×2
КПД, %	16	30

выраженных бактерицидных свойств. Для приготовления растворов АФС были использованы соответствующие препараты производства компаний ОАО “Авексима”. Начальные концентрации нитрофураля и тетрациклина составляли 20 мг/дм³.

Концентрации модельных загрязняющих веществ определялись фотометрическими методами с использованием ЗОМС КФК-3-01 (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования была проведена фотодеструкция АФС без введения в систему кислородсодержащих добавок. Результаты эксперимента представлены на графике рис. 1.

Как видно из приведенных данных, вне зависимости от типа применяемой лампы или исследуемой АФС наибольшая степень достигается при времени облучения 45 мин и составляет для тетрациклина 12.4% при использовании РЛНД и 80.5% при использовании ИКЛ, для нитрофураля 35.1% при ис-

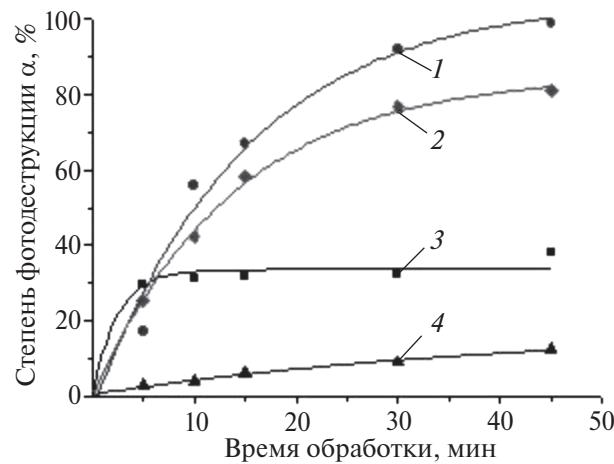


Рис. 1. Степень фотодеструкции индивидуальных растворов АФС: 1 – нитрофурал, лампа ИКЛ, 2 – тетрациклин, лампа ИКЛ, 3 – нитрофурал, лампа РЛНД, 4 – тетрациклин, лампа РЛНД.

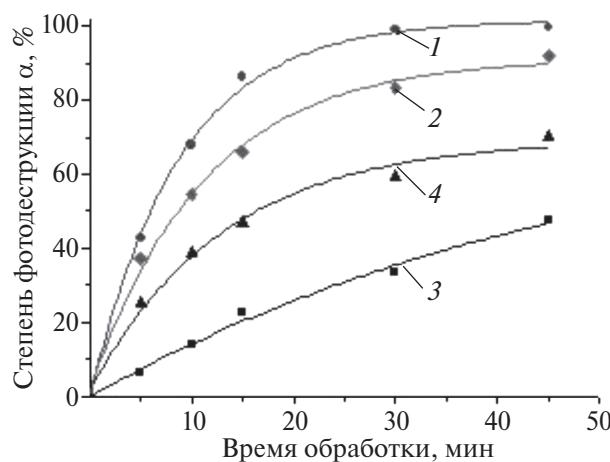


Рис. 2. Фотодеструкция АФС в присутствии $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:
1 – нитрофурал, лампа ИКЛ, 2 – тетрациклин, лампа ИКЛ, 3 – нитрофурал, лампа РЛНД, 4 – тетрациклин, лампа РЛНД.

пользовании РЛНД и 99% при использовании ИКЛ. Дальнейшее увеличение времени обработки не привело к серьезному (более 5%) увеличению степени фотодеструкции, однако существенно увеличивало энергозатраты на процесс и снижало производительность установки. Повышенная степень фотодеструкции с использованием ИКЛ объясняется особынностью передачи волнового излучения и его более высокой энергией.

На следующем этапе исследования была проведена оценка влияния добавки пероксодисерной кислоты (6 мг $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /мг АФС) на эффективность фотодеструкции АФС. Полученные в результате эксперимента данные представлены на графике рис. 2.

Основным недостатком предлагаемого реагента является его нестабильность и короткий срок хранения. В связи с этим была проведена оценка возможности использования солей пероксодисерной кислоты для фотокаталитической деструкции АФС. В качестве окислителя использовался персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Данные о фотокаталитической деструкции нитрофурана и тетрациклина в присутствии персульфата калия представлены на рис. 3.

Приведенные данные показывают, что внесение микродобавок пероксодисерной кислоты или ее калиевой соли позволяет:

1. Для кислоты повысить максимальную эффективность фотодеструкции АФС на 10 и 57% для тетрациклина с использованием ИКЛ и РЛНД соответственно, на 12% для нитрофурана с использованием РЛНД.

2. Для соли повысить максимальную эффективность фотодеструкции АФС на 13 и 66% для тетра-

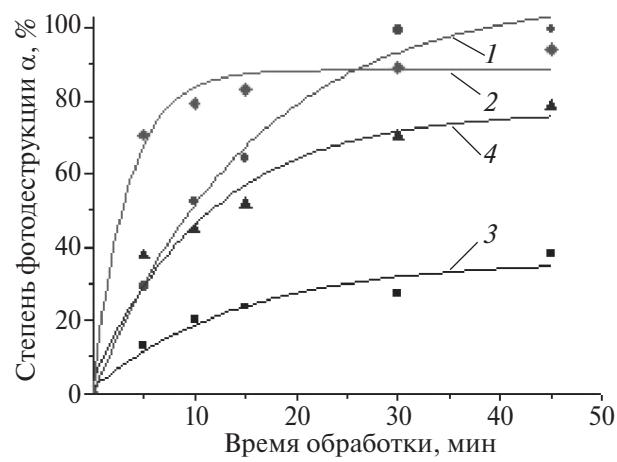


Рис. 3. Фотодеструкция АФС в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:
1 – нитрофурал, лампа ИКЛ, 2 – тетрациклин, лампа ИКЛ, 3 – нитрофурал, лампа РЛНД, 4 – тетрациклин, лампа РЛНД.

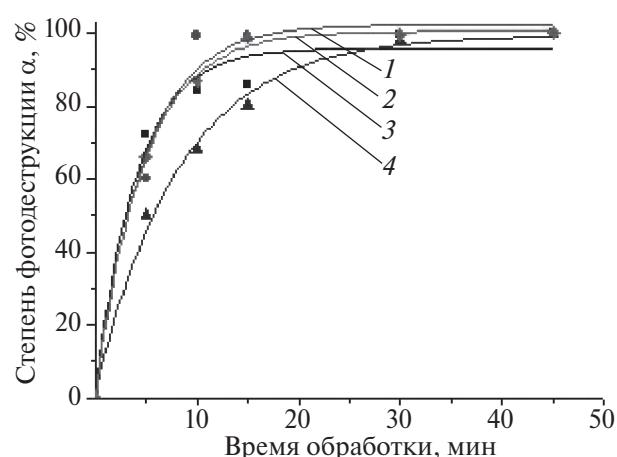


Рис. 4. Фотодеструкция АФС в присутствии H_2O_2 :
1 – нитрофурал, лампа ИКЛ, 2 – тетрациклин, лампа ИКЛ, 3 – нитрофурал, лампа РЛНД, 4 – тетрациклин, лампа РЛНД.

циклина с использованием ИКЛ и РЛНД соответственно, на 2% для нитрофурана с использованием РЛНД.

Значительное увеличение эффективности объясняется участием в процессе деструкции сульфат-радикалов, образующихся в результате распада пероксодисерной кислоты (3).

Экспериментальные данные демонстрируют, что добавка пероксодисерной кислоты или ее соли ускоряет деструкцию модельных загрязняющих веществ.

Заключительным этапом экспериментов стала оценка влияния добавки пероксида водорода (наиболее распространенный реагент-окислитель) на степень фотодеструкции модельной АФС. Полученные в результате эксперимента данные показаны на графике рис. 4.

Таблица 2. Скорость фотоокисления (v_0) АФС в зависимости от типа лампы и катализирующей добавки

Тип лампы	ИКЛ				РЛНД			
	Добавка	Без добавки	$H_2S_2O_8$	$K_2S_2O_8$	H_2O_2	Без добавки	$H_2S_2O_8$	$K_2S_2O_8$
Нитрофурал								
v_0 , мг/дм ³ ·мин	1.68	2.12	1.06	4.07	3.34	0.29	0.42	5.25
Тетрациклин								
v_0 , мг/дм ³ ·мин	0.94	3.15	6.21	5.37	0.13	1.49	1.48	2.54

Из представленных данных видно, что добавка пероксида водорода позволяет существенно повысить эффективность минерализации АФС. Степень деструкции составила 99.3% для тетрациклина с использованием РЛНД и 100% для всех остальных случаев.

Важно отметить, что пероксид водорода является дорогостоящим и высокоопасным реагентом, что существенно влияет на стоимость процесса очистки. Применение растворов пероксодисерной кислоты или ее солей, полученных в том числе из различных отходов (гидролизная кислота, аккумуляторная кислота и пр.), позволит не только сократить стоимость реагента, но и организовать систему переработки отдельных отходов, что, безусловно, позволит сделать шаг к реализации экономики замкнутого цикла.

Для оценки влияния различных добавок на фотоокисление нитрофураля и тетрациклина были рассчитаны скорости соответствующих процессов. Кинетические кривые фотодеструкции АФС анализировались с помощью программного обеспечения OriginPro 8.0. Аппроксимация экспериментальных зависимостей осуществлялась согласно уравнению (4):

$$y = a \cdot \exp(-x/b) + c, \quad (4)$$

где a , b , c – константы аппроксимации.

Начальная скорость реакции окисления АФС (v_0) определялась как значение производной данной функции при $t = 0$:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{a}{b} \cdot \exp(-x/b), \quad (5)$$

$$v_0 = \frac{a}{b} \cdot \exp(0/b) = \frac{a}{b}. \quad (6)$$

Рассчитанные скорости фотодеструкции АФС представлены в табл. 2.

Скорость фотоокисления любых органических соединений в первую очередь определяется кинетикой химических реакций, в которых участвуют кислородсодержащие радикалы или окислители, с молекулами примесей. Этот процесс может протекать по двум различным путям:

1) прямой реакцией молекулы окислителя с АФС:

$$AFC + окислитель \rightarrow \text{продукты окисления}; \quad (7)$$

2) или реакцией с молекулами кислородсодержащих радикалов (КСР):



Из данных табл. 2 видно, что наибольшая скорость фотодеструкции рассматриваемых АФС наблюдается при совместном УФ-воздействии и пероксида водорода независимо от типа используемой лампы. Тетрациклин оказался более устойчивым соединением к фотоокислению по сравнению с нитрофуралом. Тетрациклин более активно окисляется при фотоокислении в присутствии пероксодисерной кислоты или ее соли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе исследования результаты подтвердили перспективность применения пероксодисерной кислоты в качестве катализатора процесса фотохимической деструкции нитрофураля и тетрациклина.

Доказано, что облучение модельной воды позволяет минерализовать 100% нитрофураля и 80% тетрациклина с помощью ИКЛ, 35% нитрофураля и 12% с помощью РЛНД.

Установлено, что микродобавки пероксодисерной кислоты позволяют увеличить максимальную эффективность деструкции на 10 и 57% для тетрациклина с использованием ИКЛ и РЛНД соответственно, на 12% для нитрофураля с использованием РЛНД. Соли пероксодисерной кислоты увеличивают степень фотодеструкции тетрациклина на 13 и 66% при использовании ИКЛ и РЛНД соответственно, на 3% для нитрофураля с использованием РЛНД. В присутствии пероксида водорода эффективность фотодеструкции тетрациклина возрастает на 20 и 87% при использовании ИКЛ и РЛНД соответственно, для нитрофураля при использовании РЛНД на 65%.

Расчетным методом установлено, что скорость фотодеструкции нитрофураля и тетрациклина в присутствии $H_2S_2O_8$ увеличивается в 1.2 и 3.4 раза соот-

ветственно при использовании ИКЛ, в 11.4 раза для тетрациклина при использовании РЛНД. В присутствии $K_2S_2O_8$ фотодеструкция тетрациклина ускоряется в 6.6 и 11.4 раза для ИКЛ и РЛНД соответственно. Микродобавки H_2O_2 увеличивают скорость минерализации нитрофураля и тетрациклина соответственно в 2.4 и 5.7 раз для ИКЛ и в 1.5 и 19.5 раз для РЛНД. Увеличение скорости реакции позволит сократить время очистки, а следовательно, и габариты очистных сооружений.

В некоторых случаях скорость фотодеструкции нитрофураля снижается в 1.6 и 8 раз для окисления в присутствии $K_2S_2O_8$ с использованием ИКЛ и РЛНД соответственно, в 11.5 раз для фотодеструкции с использованием РЛНД в присутствии $H_2S_2O_8$.

Несмотря на повышенную эффективность пероксида водорода в качестве катализатора, данный реагент является крайне дорогим и высоко опасным, что позволяет сделать вывод о значительных перспективах применения недорогой и более стабильной пероксодисерной кислоты или ее солей в процессах окислительной деструкции АФС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vumazonke S., Khamanga S.M., Ngqwala N.P.* // *Int. J. Environ. Res. Pub. Health.* 2020. V. 17. № 11. P. 4067.
2. *Tri T.M., Anh D.H., Hoai P.M., Minh N.H., Nam V.D., Viet P.H., Minh T.B.* Persistent Organic Chemicals in the Environment: Status and Trends in the Pacific Basin Countries II Temporal Trends, 2016. P. 223.
3. *Nikolaou A., Meric S., Fatta D.* // *Analyst. Bioanalyt. Chem.* 2007. V. 387. P. 1225.
4. *Peng X., Ou W., Wang C., Wang Z., Huang Q., Jin J., Tan J.* // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 490. P. 889.
5. *Letsoalo M.R., Sithole T., Mufamadi S., Mazhandu Z., Sillanpaa M., Kaushik A., Mashifana T.* // *J. Clean. Prod.* 2023. V. 387. P. 135798.
6. *Rathi B.S., Kumar P.S., Show P.L.* // *J. Hazardous Materials.* 2021. V. 409. P. 124413.
7. *Shahid M.K., Kashif A., Fuwad A., Choi Y.* // *Coordination Chem. Rev.* 2021. V. 442. P. 213993.
8. *Kabanov M.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N., Murzina E.D., Korobov A.Y.* // *Pharm. Chem. J.* 2022, V. 55. № 11. P. 1245.
9. *Mestre A.S., Carvalho A.P.* // *Molecules.* 2019. V. 24. № 20. P. 3702.
10. *Tulashie S.K., Kotoka F., Kholi F.K., Aggor-Woananu S.E.E.* // *Heliyon.* 2018. V. 4. № 7. e00692.
11. *Taoufik N., Boumya W., Achak M., Sillanpää, Barka N.* // *J. Environ. Manag.* 2021. V. 288. P. 112404.
12. *Lefebvre O., Shi X., Wu C.H., Ng H.Y.* // *Water Sci. Technol.* 2014. V. 69. № 4. P. 855.
13. *Adeoye J.B., Tan Y.H., Lau S.Y., Tan Y.Y., Chiong T., Mubarak N.M., Khalid M.* // *J. Environ. Manag.* 2024. V. 353. P. 120170.
14. *Thakur A.K., Kumar R., Kumar A., Shankar R., Khan N.A., Gupta K.N. et al.* // *J. Water Proc. Eng.* 2023. V. 54. P. 103977.
15. *Pandis P.K., Kalogirou C., Kanellou E., Vaitsis C., Savvidou M.G., Sourkouni G. et al.* // *Chem. Engin.* 2022. V. 6. № 1. P. 8.
16. *Sarantseva A.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N.* // *Russian J. General Chem.* 2023. V. 93. № 13. P. 3454.
17. *Scaria J., Nidheesh P.V.* // *Environ. Res.* 2023. V. 217. P. 114786.
18. *Hassani A., Scaria J., Ghanbari F., Nidheesh P.V.* // *Environ. Res.* 2023. V. 217. P. 114789.
19. *Xia X., Zhu F., Li J., Yang H., Wei L., Li Q. et al.* // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 592056.
20. *Emzhina V., Kuzin E., Babusenko E., Krutchinina N.* // *J. Water Proc. Eng.* 2021. V. 39. P. 101696.
21. *Yang Q., Ma Y., Chen F., Yao F., Sun J., Wang S. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 378. P. 122149.
22. *Иванцова Н.А., Кузнецов В.В., Тихонова В.И., Чурина А.А.* // Экологическая химия. 2024. Т. 33. № 1. С. 52.
23. *Borghes A.A., Palma M.S.A.* // *Brazilian J. Pharm. Sci.* 2014. V. 50. P. 25.
24. *Chang D., Mao Y., Qiu W., Wu Y., Cai B.* // *Toxics.* 2023. V. 11. № 3. P. 214.
25. *Smułek W., Bielan Z., Pacholak A., Zdarta A., Zgola-Grześkowiak A., Zielińska-Jurek A., Kaczorek E.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 4. P. 2186.

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF ANTIBACTERIAL DRUGS IN THE PRESENCE OF OXYGEN-CONTAINING ADDITIVES

T. G. Lyubushkin^a *, N. A. Ivancova^a, E. N. Kuzin^a, V. I. Tikhonova^a

^a*Mendeleev University of Chemical Technology
1st Miusskaya St., 9, bldg. 1, 125047 Moscow, Russia
E-mail: timlub2000@gmail.com*

The article deals with the photochemical oxidation of nitrofural and tetracycline in the presence of oxygen-containing additives (hydrogen peroxide, peroxydisulfuric acid, potassium persulfate). It was found that the addition of oxygen-containing additives significantly increases the efficiency and rate of APS degradation. The highest degradation efficiency is achieved using hydrogen peroxide, but the high cost of the reagent allows us to consider peroxydisulfuric acid and potassium persulfate as potential alternatives.

Keywords: peroxydisulfuric acid, oxidative degradation, photocatalysis, nitrofural, tetracycline