

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АМОКСИЦИЛЛИНА В ФЕНТОН-ПОДОБНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

К.Д. Алексеев, М.Р. Сизых, А.А. Батоева

Куприян Дмитриевич Алексеев (ORCID 0009-0001-6464-0600), Марина Романовна Сизых (ORCID 0000-0002-6704-6746)\*, Агния Александровна Батоева (ORCID 0000-0001-7829-1467)

Лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, Российская Федерация, 670047

E-mail: k.alexeev@binm.ru, marisyz@binm.ru\*, abat@binm.ru

*В работе представлены результаты исследования кинетических закономерностей окислительной деструкции  $\beta$ -лактамовых антибиотиков пенициллинового ряда, на примере амоксициллина, в Фентон-подобной железо-персульфатной системе, активированной естественным солнечным излучением. Изучено влияние концентраций  $Fe^{2+}$  и персульфата на скорость реакции окисления антибиотика и минерализацию общего органического углерода (ООУ) в комбинированной системе  $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ . С увеличением концентрации окислителя с 0,5 мМ до 1,5 мМ начальная скорость реакции окисления амоксициллина возросла в 2,5 раза, а конверсия целевого соединения и минерализация ООУ после 120 мин экспозиции достигли 90% и 19%, соответственно. Увеличение концентрации  $Fe^{2+}$  с 0,1 мМ до 0,3 мМ, привело к росту начальной скорости реакции окисления амоксициллина в 1,5 раза, и минерализации ООУ – до 21%. Дана сравнительная оценка различных окислительных систем. Экспериментально установлено, что эффективность процесса деструкции амоксициллина возрастает в ряду:  $\{S_2O_8^{2-}\} < \{Solar\} < \{Solar/S_2O_8^{2-}\} < \{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} < \{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ . Необходимо отметить, что минерализация ООУ наблюдается только в комбинированной системе  $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ , что свидетельствует о глубоком окислении интермедиатов и, следовательно, о повышении биоразлагаемости конечных продуктов реакции. Установлено, что в реальной водной матрице, в природной поверхностной воде р. Селенги, наблюдается ингибирование процесса окислительной деструкции амоксициллина и минерализации ООУ, обусловленное в большей степени присутствующими в ней гидрокарбонатами. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования естественного солнечного излучения для эффективной деструкции  $\beta$ -лактамовых антибиотиков пенициллинового ряда в комбинированной окислительной системе  $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ .*

**Ключевые слова:** окислительная деструкция, минерализация, амоксициллин, усовершенствованные окислительные методы, активные формы кислорода, персульфат, солнечное излучение

## OXIDATIVE DESTRUCTION OF AMOXICILLIN IN PHOTO-FENTON-LIKE OXIDIZING SYSTEM USING SOLAR IRRADIATION

K.D. Alekseev, M.R. Sizykh, A.A. Batoeva

Kupriyan D. Alekseev (ORCID 0009-0001-6464-0600), Marina R. Sizykh (ORCID 0000-0002-6704-6746)\*, Agniya A. Batoeva (ORCID 0000-0001-7829-1467)

Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management of SB of the RAS, Sakhyanovoy st., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia

E-mail: k.alexeev@binm.ru, marisyz@binm.ru\*, abat@binm.ru

*The kinetic regularities of oxidative destruction of  $\beta$ -lactam penicillin antibiotics are studied using amoxicillin as example in Fenton-like iron-persulfate system under solar irradiation. The effect of  $Fe^{2+}$  and persulfate concentrations on the antibiotic degradation rate and mineralization*

*in terms of total organic carbon (TOC) decay in combined {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} system was examined. With the increase of oxidant concentration from 0.5 mM to 1.5 mM, the initial reaction rate of amoxicillin degradation increased to 2.5-fold, and the conversion of target compound and TOC mineralization reached 90% and 19%, respectively, after 120 min of solar exposure. Increasing the Fe<sup>2+</sup> concentration from 0.1 mM to 0.3 mM resulted in a 1.5-fold increase in the initial reaction rate of amoxicillin oxidation and up to 21% for TOC mineralization. A comparative evaluation of different oxidizing systems was given. It was experimentally established that the efficiency of amoxicillin destruction process increases in the order: {S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} < {Solar} < {Solar/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} < {Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} < < {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}. It should be noted that TOC mineralization was observed only in combined {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} system, which indicates to deep oxidation of intermediates and, consequently, increasing biodegradability of the final reaction products. It was found that in the real water matrix, in the natural surface water of Selenga River, inhibition of amoxicillin degradation and TOC mineralization were observed, due to a greater extent to bicarbonate ions presented in it. The obtained results demonstrate the prospect of using solar irradiation for effective degradation of  $\beta$ -lactam penicillin antibiotics in the combined {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} oxidation system.*

**Key words:** oxidative destruction, mineralization, amoxicillin, advanced oxidation processes, reactive oxygen species, persulfate, solar irradiation

**Для цитирования:**

Алексеев К.Д., Сизых М.Р., Батоева А.А. Окислительная деструкция амоксициллина в фентон-подобной окислительной системе при воздействии солнечного излучения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 12. С. 123–130. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7082.

**For citation:**

Alekseev K.D., Szykh M.R., Batoeva A.A. Oxidative destruction of amoxicillin in photo-fenton-like oxidizing system using solar irradiation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 12. P. 123–130. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7082.

Амоксициллин – антибиотик пенициллинового ряда, относящийся к классу бета-лактамов и широко используемый для борьбы с бактериальными инфекциями, был открыт в 1970-х гг. и начал промышленно выпускаться с 1998 г. [1]. Соединение обладает амфотерными свойствами благодаря наличию в нем таких функциональных групп, как –ОН, –СООН, –NH<sub>2</sub>, –NH, С=О и др. При употреблении амоксициллина (АМ) лишь 20% антибиотика усваивается организмом человека, а оставшиеся 80% не подвергаются метаболическим превращениям и попадают в хозяйственно-бытовые сточные воды [2, 3]. Многие фармацевтические загрязнители, в том числе АМ, являются ксенобиотиками (устойчивы к биологическому разложению), поэтому традиционно используемые на городских очистных сооружениях биологические методы не позволяют удалить их из сточных вод, и они, попадая в водоемы, накапливаются в объектах водных экосистем [4]. Антибиотики не обладают острой токсичностью при низких концентрациях, однако их присутствие способствует развитию резистентности у микроорганизмов, что является проблемой для здравоохранения в целом [1, 5].

В связи с этим возникает необходимость в разработке инновационных методов, позволяющих

минимизировать поступления антибиотиков в водные экосистемы. Одними из перспективных для этих целей являются усовершенствованные окислительные методы, основанные на окислительной деструкции органических соединений активными формами кислорода (АФК), формирующимися в растворе [6-8]. Среди них выделяют фотохимические методы, благодаря высокой эффективности и простоте реализации [9-11]. Наиболее часто в качестве источника излучения используют УФ-лампы, однако их широкому применению препятствуют высокая стоимость и значительные эксплуатационные расходы. Для районов с повышенной инсоляцией перспективным является использование естественного солнечного излучения в процессах водочистки [12, 13].

Ранее была показана эффективность использования активированных солнечным излучением окислительных систем {Solar/Fe<sup>0</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} и {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} для деструкции органических микрополлютантов – азокрасителя метилового оранжевого, бисфенола-А, атразина [14-16]. Учитывая, что эффективность использования усовершенствованных окислительных методов определяется химической природой целевого соединения, целью настоящей работы являлось установление

закономерностей окислительной деструкции  $\beta$ -лактамных антибиотиков пенициллинового ряда, на примере амоксициллина, в фентон-подобной окислительной системе, активированной естественным солнечным излучением.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворах антибиотика амоксициллина тригидрата ( $C_{16}H_{19}N_3O_5S \cdot 3H_2O$ , 419,4 г·моль<sup>-1</sup>, Alfa Aesar, Германия) с концентрацией 50 мкМ, приготовленных на двух различных водных матрицах: дистиллированной воде (рН 5,7±0,2, удельная электрическая проводимость равна 2 мкСм/см) и природной поверхностной воде р. Селенги. Отбор проб природной поверхностной воды р. Селенги, главного притока о. Байкал, произведен в фоновом створе выше г. Улан-Удэ (51°43' с.ш., 107°27' в.д.). Пробы были отфильтрованы на мембранных фильтрах (ФМНЦ - 0.45, ЗАО «Владисарт») и определен их основной гидрохимический состав (табл. 1).

Таблица 1

Гидрохимический состав природной поверхностной воды р. Селенги  
Table 1. Hydrochemical composition of natural surface water of Selenga River

Показатель	Значение
рН	7,9 ± 0,2
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	237 ± 7
Общий органический углерод, мг/л	2,9 ± 0,3
Химическое потребление кислорода, мгО/л	14,40 ± 3,04
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	131,2 ± 15,7
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	< 6
Cl <sup>-</sup> , мг/л	1,98 ± 0,26
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	15,63 ± 2,03
Fe <sub>общ</sub> , мг/л	0,10 ± 0,02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	2,95 ± 0,38
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/л	< 0,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	0,12 ± 0,04
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	< 0,1

Выбранная концентрация амоксициллина значительно выше, чем обычно обнаруживается в природных и сточных водах [5]. Такой подход используется при проведении кинетических исследований и позволяет оценить эффективность процесса деструкции целевого соединения и минерализации общего органического углерода с помощью современных аналитических методов [17].

В экспериментах использовали: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (≥ 99,5 %, Scharlab S.L., Spain), K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, (99%, АО «Химреактивснаб», Россия).

Эксперименты проводили в трубчатом фотореакторе с параболическим отражателем в динамических условиях без термостатирования на открытом воздухе («open-air») в г. Улан-Удэ (51°48'47.747'' с.ш., 107°7'19.536'' в.д.) в летние месяцы. Приготовленный раствор амоксициллина объемом 1 л, после добавления рассчитанного количества реагентов, циркулировал в экспериментальной установке, включающей перистальтический насос, фотореактор и емкость-усреднитель для обрабатываемого раствора, со скоростью 1 л/мин. «Темновые» эксперименты (без солнечного облучения) проводили в закрытом помещении.

Интенсивность солнечного излучения, измеренная УФ-радиометрами «ТКА-ПКМ», «ТКА-ПКМ-6», в диапазоне УФ-А (315-400 нм) составляла 27-39 Вт/м<sup>2</sup>, УФ-В (280-315 нм) – 1,7-2,4 Вт/м<sup>2</sup>, УФ-С (200-280 нм) – 1,7-2,2 Вт/м<sup>2</sup>, освещенность – 80500-98900 Лк. При проведении экспериментов температура раствора постепенно увеличивалась, через 60 мин экспозиции достигала 39 ± 2 °С и далее практически не изменялась.

Изменение концентрации амоксициллина в растворе контролировали методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии с использованием модульной системы Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ детектором (колонок Zorbax SB-C18 4,6×150 мм). Объем пробы 100 мкл, температура колонки – 25 °С, элюент – ацетонитрил и 0,1% раствор фосфорной кислоты (20:80). Скорость элюирования – 0,3 мл/мин. Перед анализом пробы отфильтровывались на мембранных фильтрах ФМПТФЭ 0.45 мкм (ЗАО «Владисарт», Россия).

Эффективность процесса окисления оценивали по конверсии (К) – изменению концентрации амоксициллина (АМ) в обрабатываемом растворе по формуле:

$$K(\%) = (1 - \frac{C_{\tau}}{C_0}) \cdot 100,$$

где C<sub>0</sub> и C<sub>τ</sub> – исходная и в момент времени τ (мин) концентрация АМ соответственно.

Начальную скорость реакции окисления амоксициллина (W<sub>0</sub>) определяли графическим дифференцированием начальных участков кинетических кривых.

Степень минерализации органического субстрата (М) оценивали по изменению содержания общего органического углерода (ООУ), определяемого на приборе Shimadzu TOC-L CSN (предел обнаружения 50 мкг/л):

$$M(\%) = (1 - \frac{OOY_{\tau}}{OOY_0}) \cdot 100,$$

где ООУ<sub>0</sub> и ООУ<sub>τ</sub> – исходная и в момент времени τ

(мин) концентрация общего органического углерода, соответственно.

Калибровку прибора проводили по стандартным образцам бифталата калия и двууглекислого натрия.

Спектры поглощения растворов регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (диапазон 190-1100 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При комбинированной активации персульфата солнечным излучением и Fe<sup>2+</sup> концентрация реагирующих веществ оказывает существенное влияние на эффективность процесса окислительной деструкции АМ и минерализации ООУ. С увеличением концентрации окислителя с 0,5 мМ до 1,5 мМ, при [Fe<sup>2+</sup>] = 0,1 мМ, начальная скорость реакции окисления АМ возросла в 2,5 раза (с 2,9·10<sup>-3</sup> мкМ/мин до 7,3·10<sup>-3</sup> мкМ/мин), а конверсия целевого соединения и минерализация ООУ после 120 мин экспозиции достигли 90% и 19%, соответственно (табл. 2, рис. 1).

Увеличение концентрации Fe<sup>2+</sup> с 0,1 мМ до 0,3 мМ, при [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1 мМ, привело к росту начальной скорости реакции окисления АМ в 1,5 раза (с 4,4·10<sup>-3</sup> мкМ/мин до 6,7·10<sup>-3</sup> мкМ/мин), и минерализации ООУ – до 21%. (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Влияние концентраций Fe<sup>2+</sup> и S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> на процесс окислительной деструкции амоксициллина в комбинированной системе {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}

Table 2. Effect of Fe<sup>2+</sup> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> concentrations on the process of amoxicillin oxidative destruction in combined {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} system

Fe <sup>2+</sup> , мМ	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , мМ	W <sub>0</sub> , ×10 <sup>-3</sup> мкМ/мин	K*, %	M*, %
0	0	0,09	23	0
0	0,5	0,2	29	0
0,1	0,5	2,9	80	10
0,1	1,0	4,4	90	15
0,1	1,5	7,3	90	19
0,2	1,0	6,6	90	16
0,3	1,0	6,7	90	21
0,1**	0,5**	2,2	47	0

Примечания: \* – время реакции 120 мин, \*\* – «темновой»  
Notes: \* – reaction time 120 min, \*\* – “dark”

Сравнительная оценка окислительной деструкции АМ в различных системах позволила выявить вклад каждой из них в комбинированный процесс. Эксперименты проводились при [Fe<sup>2+</sup>] = 0,1 мМ (5,6 мг/л) и [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 0,5 мМ (23% от стехиометрически необходимого, рассчитанного по ги-

потетическому уравнению реакции полного окисления АМ, реакция 1).

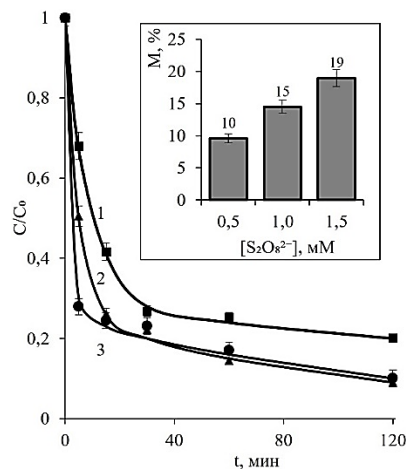
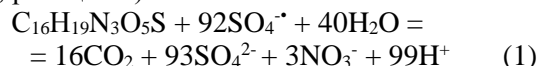


Рис. 1. Влияние концентрации S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> на кинетику окисления амоксициллина в комбинированной системе {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}. Концентрация персульфата калия: 1 – 0,5 мМ, 2 – 1,0 мМ, 3 – 1,5 мМ. [Fe<sup>2+</sup>] = 0,1 мМ

Fig.1. Effect of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> concentration on amoxicillin oxidation kinetics in the combined {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} system. Potassium persulfate concentration: 1 - 0.5 mM, 2 – 1.0 mM, 3 – 1.5 mM. [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM

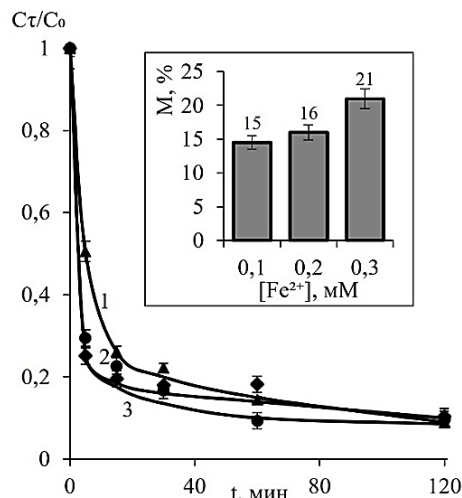


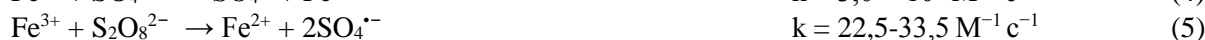
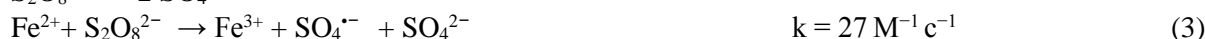
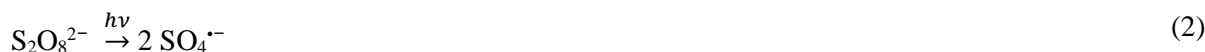
Рис. 2. Влияние концентрации Fe<sup>2+</sup> на кинетику окисления амоксициллина в комбинированной системе {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}. Концентрация Fe<sup>2+</sup>: 1 – 0,1 мМ, 2 – 0,2 мМ, 3 – 0,3 мМ. [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1,0 мМ

Fig. 2. Effect of Fe<sup>2+</sup> concentration on amoxicillin oxidation kinetics in the combined {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} system. Ferrous concentration: 1 - 0.1 mM, 2 – 0.2 mM, 3 – 0.3 mM. [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1.0 mM

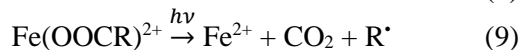
Экспериментально установлено, что скорость реакции взаимодействия персульфата с амоксициллином низкая, за 120 мин концентрация АМ в растворе практически не изменилась. Под действием солнечного излучения АМ разлагается

медленно, через 120 мин экспозиции его концентрация в растворе снизилась на 23%. Солнечное излучение активирует персульфат, в системе {Solar/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} наблюдается рост скорости реакции окисления АМ, а эффективность его удаления достигает 29% (рис. 3, табл. 2.). Известно, что фотоактивация персульфата происходит при воздействии УФ-излучения с длиной волны < 280 нм [18]. В спектре солнечного света доля УФ-С составляющей невелика, чем объясняется невысокая активация окислителя (рис. 4).

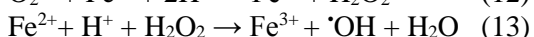
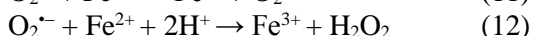
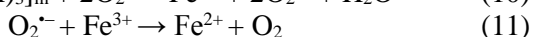
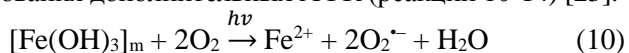
При введении в раствор Fe<sup>2+</sup> в комбинированной Фентон-подобной окислительной системе {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} наблюдается резкий рост скорости реакции окисления целевого соединения, начальная скорость реакции окисления АМ увеличивается с 0,2 · 10<sup>-3</sup> мкМ/мин до 2,9 · 10<sup>-3</sup> мкМ/мин (в 14,5 раз), конверсия антибиотика возрастает в 2,8 раза и достигает 80%. Это обусловлено, прежде всего, повышением общего окислительного потенциала системы за счет образования в растворе активных форм кислорода – сульфатных анион-радикалов, гидроксильных радикалов [18-20]:



Интенсификация процесса окислительной деструкции целевого соединения также обусловлена восстановлением Fe<sup>2+</sup> из гидроксо- и органических комплексов при воздействии солнечного излучения [21, 22]:



Кроме того, формирующиеся в растворе коллоидные частицы [Fe(OH)<sub>3</sub>]<sub>m</sub> могут выступать в качестве фотосенсибилизаторов в процессах генерирования дополнительных АФК (реакции 10-14) [23].



Факт образования железосодержащих комплексов, выступающих в качестве фотосенсибилизаторов в процессе фотохимического окисления,

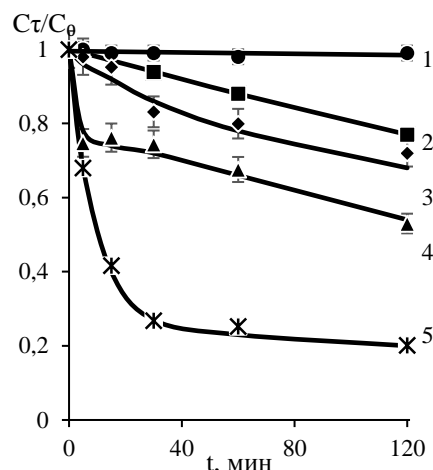


Рис. 3. Кинетика окисления амоксициллина в различных системах: 1 – {S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, 2 – {Solar}, 3 – {Solar/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, 4 – {Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, 5 – {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}. [Fe<sup>2+</sup>] = 0,1 мМ, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 0,5 мМ

Fig. 3. Kinetics of amoxicillin oxidation in different systems: 1 – {S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, 2 – {Solar}, 3 – {Solar/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, 4 – {Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, 5 – {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}. [Fe<sup>2+</sup>] = 0.1 mM, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 0.5 mM

подтверждает анализ спектров поглощения индивидуальных веществ и их смеси (рис. 4). Введение железа в реакционную смесь приводит к увеличению интенсивности поглощения раствора и расширению спектра поглощения в более длинноволновую область, частично покрывающую видимую область солнечного спектра.

Необходимо отметить, что в «темновых условиях», в системе {Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, эффективность удаления целевого соединения не превышает 47%.

Принципиально важно, что минерализация ООУ наблюдается только в комбинированной системе {Solar/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} (табл. 2), что свидетельствует о глубоком окислении интермедиатов и, следовательно, о повышении биоразлагаемости конечных продуктов реакции [24, 25].

Существенное влияние на окислительную деструкцию микрополлютантов оказывают компоненты реальных вод (анионы, катионы, гуминовые вещества, сопутствующие загрязнители) [26, 27].

Экспериментально установлено, что в растворе, приготовленном на природной поверхностной воде (табл. 1), процесс деструкции АМ и минерализации ООУ в системе  $\{\text{Solar}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$  ингибируется (рис. 5). Скорость реакции окисления АМ снизилась в 10 раз ( $W_0 = 0,4 \cdot 10^{-3}$  мкМ/мин), конверсия целевого соединения составила лишь 28% после 120 мин экспозиции. Причиной этому могут быть присутствующие в природной воде гидрокарбонаты ( $131,2 \pm 15,7$  мг/л), которые создают в растворе «щелочной резерв». В результате происходит гидролиз ионов железа, выведение их из реакционной смеси и обрыв цепи в Фентон-подобной окислительной системе. Данное предположение подтверждают результаты эксперимента по деструкции АМ в природной воде, предварительно подкисленной до pH 4,5, с целью удаления из раствора гидрокарбонатов [28]. При этом достигнута высокая конверсия АМ и минерализация ООУ (рис. 5).

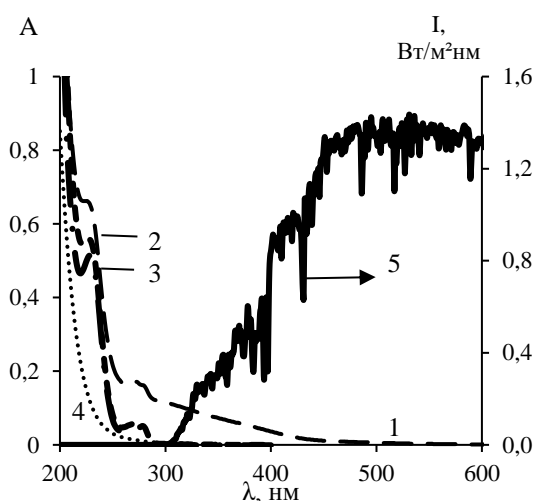


Рис. 4. Солнечный спектр (ASTM) и спектры поглощения индивидуальных веществ и их смеси: 1 – АМ+Fe<sup>2+</sup>+S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>; 2 – АМ+S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>; 3 – АМ; 4 – S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>; 5 – солнечный спектр. [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]=1 мМ, [Fe<sup>2+</sup>]=0,1 мМ. А – оптическая плотность, I – спектральная интенсивность

Fig. 4. Solar spectrum (ASTM) and absorption spectra of individual substances and their mixtures: 1 – AM+Fe<sup>2+</sup>+S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>; 2 – AM+S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>; 3 – AM; 4 – S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>; 5 – solar spectrum. [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]=1 mM, [Fe<sup>2+</sup>]=0.1 mM. A – absorption, I – spectral intensity

## ВЫВОДЫ

Впервые установлены кинетические закономерности фотокаталитического окисления β-лактамного антибиотика амоксициллина и минерализации общего органического углерода персульфатом при воздействии естественного солнечного излучения в водном растворе. Дана сравнительная

оценка различных окислительных систем. Экспериментально установлено, что эффективность деструкции амоксициллина возрастает в ряду:  $\{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} < \{\text{Solar}\} < \{\text{Solar}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} < \{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} < \{\text{Solar}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ . Минерализация общего органического углерода наблюдается только в комбинированной системе  $\{\text{Solar}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ , что свидетельствует о глубоком окислении интермедиатов и, следовательно, о повышении биоразлагаемости конечных продуктов реакции. Установлено, что ингибирование процесса окислительной деструкции амоксициллина и минерализации ООУ, обусловлено в большей степени присутствующими в ней гидрокарбонатами. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования естественного солнечного излучения для эффективной деструкции β-лактамных антибиотиков пенициллинового ряда в комбинированной окислительной системе  $\{\text{Solar}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ .

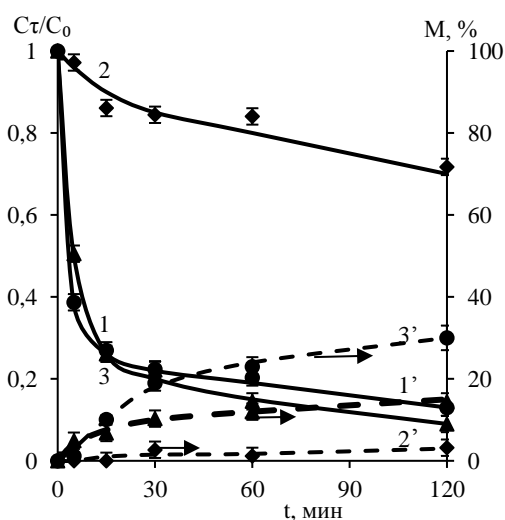


Рис. 5. Кинетика окисления амоксициллина в различных водных матрицах в комбинированной системе  $\{\text{Solar}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ .

1, 1' – дистиллированная вода; 2, 2' – природная вода; 3, 3' – природная вода pH 4,5. [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]=1,0 мМ, [Fe<sup>2+</sup>]=0,1 мМ  
Fig. 5. Kinetics of amoxicillin oxidation in different aqueous matrices in the combined  $\{\text{Solar}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$  system. 1, 1' – distilled water; 2, 2' – natural water; 3, 3' – natural water pH 4.5. [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]=1.0 mM, [Fe<sup>2+</sup>]=0.1 mM

*Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект FWSU-2021-0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Federal State Budgetary Scientific Institution Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project FWSU-2021-0006) using the equipment of the Collective Use Center of the Baikal Institute of Nature Management SB RAS (Ulan-Ude).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Georgin J., Franco D.S.P., Meili L., Dehmani Y., dos Reis G.S., Lima E.C.** Main advances and future prospects in the remediation of the antibiotic amoxicillin with a focus on adsorption technology: A critical review. *J. Water Process. Eng.* 2023. V. 56. P. 104407. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104407.
2. **Алаа Абдулвахид Джасим, Васан Абдулвахид Джасим, Джасим М.С. Джамур.** Метод ВЭЖХ для определения остатков некоторых антибиотиков в сточных водах различных больниц в городе Багдад, Ирак. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 21-28. **Jasim A.A., Jasim W.A., Jamur J.M.S.** HPLC method for the determination of some antibiotic residues in different hospitals wastewater in Baghdad city, Iraq. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*, 2024. V.67. N 6. P.21-28 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.7035.
3. **Rodriguez-Mozaz S., Vaz-Moreira I., Varela Della Giustina S., Llorca M., Barceló D., Schubert S.** Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. *Environ. Int.* 2020. V. 140. P. 105733. DOI: 10.1016/j.envint.2020.105733.
4. **Githinji L.J.M., Musey M.K., Ankumah R.O.** Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. *Water Air Soil Pollut.* 2011. V. 219. P. 191-201. DOI: 10.1007/s11270-010-0697-1.
5. **Aryee A.A., Han R., Qu L.** Occurrence, detection and removal of amoxicillin in wastewater: A review. *J. Clean. Prod.* 2022. V. 368. P. 133140. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133140.
6. **Tufail A., Price W.E., Hai F.I.** A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes. *Chemosphere.* 2020. V. 260. 127460. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127460.
7. **Zhang Y., Zhao Y.-G., Maqbool F., Hu Y.** Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: Influence of water matrix components, processes optimization and application: A review. *J. Water Process. Eng.* 2022. V. 45. P. 102496. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102496.
8. **Центер И.М., Алексеев К.Д., Попова С.А., Гаркушева Н.М., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б.** Эффективность ультрафиолетовых эксилламп для симультанной очистки и обеззараживания воды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 116-122. **Tsenter I.M., Alekseev K.D., Popova S.A., Garkusheva N.M., Matafonova G.G., Batoev V.B.** Efficiency of ultraviolet excilamps for simultaneous treatment and disinfection of water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V.66. N 9 P. 116-122 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6820.
9. **Zheng J., Zhang P., Li X., Ge L., Niu J.** Insight into typical photo-assisted AOPs for the degradation of antibiotic micropollutants: Mechanisms and research gaps. *Chemosphere.* 2023. V. 343. P. 140211. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140211.
10. **Miklos D.B., Wang W.L., Linden K.G., Drewes J.E., Hübner U.** Comparison of UV-AOPs (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation. *Chem. Eng. J.* 2019. V. 362. P. 537-547. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.041.
11. **Yang Q., Ma Y., Chen F., Yao F., Sun J., Wang S.** Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chem. Eng. J.* 2019. V. 378. P. 122149. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122149.
12. **Zawadzki P.** Visible Light-Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging Contaminants from Water and Wastewater: a Review. *Water Air Soil Pollut.* 2022. V. 233. P. 374. DOI: 10.1007/s11270-022-05831-2.
13. **Fendrich M.A., Quaranta A., Orlandi M., Bettonte M., Miotello A.** Solar Concentration for Wastewaters Remediation: A Review of Materials and Technologies. *Appl. Sci.* 2018. V. 9. N 1. P. 118. DOI: 10.3390/app9010118.
14. **Khandarkhaeva M., Batoeva A., Sizykh M., Aseev D., Garkusheva N.** Photo-Fenton-like degradation of bisphenol A by persulfate and solar irradiation. *J. Environ. Manage.* 2019. V. 249. P. 109348. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109348.
15. **Сизых М.Р., Батоева А.А., Асеев Д.Г.** Фотохимическая деструкция азокрасителя метилового оранжевого в комбинированной железо-персульфатной системе. *Журн. Сибир. Фед. Ун-та. Химия.* 2023. Т. 16. № 3. P. 426-437. **Sizykh M.R., Batoeva A.A., Aseev D.G.** Photochemical destruction of Methyl Orange azo dye in a combined iron-persulfate system. *Zhurn. Sibir Fed. Univer. Khim.*, 2023. V. 16. N 3. P. 426-437 (in Russian).
16. **Khandarkhaeva M., Batoeva A., Aseev D., Sizykh M., Tsydenova O.** Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017. V. 137. P. 35-41. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.013.
17. **Sharma J., Mishra I.M., Kumar V.** Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> oxidation systems. *J. Environ. Manag.* 2015. V. 156. P. 266-275. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.03.048.
18. **Brillas E.** Progress of antibiotics removal from synthetic and real waters and wastewaters by persulfate-based advanced oxidation processes. *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. P. 111303. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111303.
19. **Grčić I., Vujević D., Koprivanac N.** Modeling the mineralization and discoloration in colored systems by (US)Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> processes: A proposed degradation pathway. *Chem. Eng. J.* 2010. V. 157. P. 35-44. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.042.
20. **Sang W., Xu X., Zhan C., Lu W., Jia D., Wang C.** Recent advances of antibiotics degradation in different environment by iron-based catalysts activated persulfate: A review. *J. Water Process. Eng.* 2022. V. 49. P. 103075. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103075.

21. **Li Y., Shi Y., Huang D., Wu Y., Dong W.** Enhanced activation of persulfate by Fe(III) and catechin without light: Reaction kinetics, parameters and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 413. P. 125420. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125420.
22. **Ioannidi A., Arvaniti O.S., Nika M.-C., Aalizadeh R., Thomaidis N.S., Mantzavinos D.** Removal of drug losartan in environmental aquatic matrices by heat-activated persulfate: Kinetics, transformation products and synergistic effects. *Chemosphere.* 2022. V. 287. P. 131952. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131952.
23. **Pan M., Ding J., Duan L., Gao G.** Sunlight-driven phototransformation of bisphenol A by Fe(III) in aqueous solution: Photochemical activity and mechanistic aspects. *Chemosphere.* 2017. V. 167. P. 353–359. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.144.
24. **Salari M., Akbari H., Adibzadeh A., Akbari H.** Modeling and optimization of advanced oxidation treatment of dexamethasone from aquatic solutions using electro-peroxone/ultrasonic process: Application for real wastewater, electrical energy consumption and degradation pathway. *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 327. P. 124871. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124871.
25. **Hassani A., Scaria J., Ghanbari F., Nidheesh P.V.** Sulfate radicals-based advanced oxidation processes for the degradation of pharmaceuticals and personal care products: A review on relevant activation mechanisms, performance, and perspectives. *Environ. Res.* 2023. V. 217. P. 114789. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114789.
26. **Wang J., Wang S.** Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants. *Chem. Eng. J.* 2021. V. 411. P. 128392. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128392.
27. **Deng Y., Zhao R.** Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Rep.* 2015. V. 1. P. 167–176. DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z.
28. **Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А.** Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. М.: Высш. шк. 1984. 368 с. **Nikoladze G.I., Mints D.M., Kastalsky A.A.** Preparation of water for drinking and industrial water supply. M.: Vyssh. shk. 1984. 368 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.03.2024

Принята к опубликованию 08.07.2024

Received 06.03.2024

Accepted 08.07.2024