

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕФТРИАКСОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. М. Р. Сизых^а, А. А. Батоева^а, К. Д. Алексеев^а

^аБайкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

*e-mail: marisyz@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2024 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 12.02.2024 г.

Изучены кинетические закономерности деградации цефалоспориновых антибиотиков, на примере цефтриаксона (ЦЕФ) в фотоинициированных окислительных системах, с использованием в качестве источника квазисолнечного излучения ксеноновой лампы (UV–Vis). Установлено, что по эффективности и скорости деградации антибиотика рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} > \{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\} > \{UV-Vis/S_2O_8^{2-}\} > \{UV-Vis\}$. Оптимальные условия для окислительной деградации ЦЕФ в системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ реализуются при соотношениях $[S_2O_8^{2-}]:[ЦЕФ]=30:1$ и $[S_2O_8^{2-}]:[Fe^{2+}]=1:0.1$. Сделан вывод, что с увеличением температуры до 40°C начальная скорость реакции окисления ЦЕФ и эффективность возрастают. Кажущаяся энергия активации реакции окисления ЦЕФ в системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ составила 45 кДж·моль⁻¹, что сопоставимо со значениями, полученными для антибиотиков цефалоспоринового ряда. С использованием ингибиторов радикальных реакций доказано, что при окислительной деградации ЦЕФ в комбинированной системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ реализуется мультирадикальный механизм с участием активных форм кислорода (АФК) – гидроксильных радикалов, сульфатных и супероксидных анион-радикалов. Отмечено, что полученные закономерности хорошо согласуются с результатами натурных исследований (“open-air”) с естественным солнечным излучением (Solar), при этом в системе $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ наблюдается существенная интенсификация процесса окисления ЦЕФ, обусловленная комбинированной активацией персульфата ионами железа, УФ-С (<300 нм) составляющей естественного солнечного излучения и термическим воздействием. Результаты свидетельствуют о перспективности использования комбинированной окислительной системы $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ для деградации антибиотиков с целью снижения их поступления в окружающую среду.

Ключевые слова: антибиотик, цефтриаксон, усовершенствованные окислительные процессы, фентон-подобная окислительная система, солнечное излучение, активные формы кислорода, персульфат, окислительная деградация

DOI: 10.31857/S0044453724110094, **EDN:** EZEZII

Устойчивость к антибиотикам является сегодня одной из наиболее серьезных угроз для здоровья и продовольственной безопасности человечества, и по решению ВОЗ включена в десятку основных проблем здравоохранения, с которыми сталкивается современное мировое сообщество [1, 2]. Одной из причин ее развития является бесконтрольное применение лекарственных средств в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве. При этом 80% антибиотиков выводится из организмов в неизменном виде и попадает с хозяйственно-бытовыми стоками на очистные сооружения [3]. Традиционно используемые методы очистки не позволяют полностью удалить антибиотики из воды

[4], в результате происходит их накопление во всех объектах водных экосистем [5, 6]. Таким образом, разработка эффективных методов удаления антибиотиков из сточных вод является одной из основных задач для решения проблемы развития резистентности патогенных микроорганизмов [1, 7, 8]

Антибиотики в числе других лекарственных препаратов относят к органическим микрополлютантам или еще их называют “новыми загрязняющими веществами” (emerging contaminants) природных вод и вместе с активными компонентами, входящими в состав косметических и гигиенических средств, выделяют в группу PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) [9, 10]. Изучается

возможность использования для очистки стоков от микрополлютантов различных методов очистки (биологических, мембранных, химических и др.), однако для удаления PPCPs самыми перспективными являются усовершенствованные окислительные процессы (AOPs – “Advanced oxidation processes”) [10–12]. Они основаны на окислительной деструкции целевых соединений формирующимися в растворе *in situ* активными формами кислорода (АФК), чаще всего гидроксильными радикалами и/или сульфатными анион-радикалами. Причем сульфатные анион-радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$ имеют ряд преимуществ – более высокие окислительно-восстановительный потенциал ($E^\circ = 2.44$ В), время существования в растворе (40 мкс) и селективность [13]. А их прекурсоры – пероксомоносульфаты и пероксодисульфаты, являются твердыми сыпучими взрывоопасными веществами с достаточно длительным сроком хранения.

Для образования в растворе сульфатных анион-радикалов, персульфаты подвергают химическому (ионы переходных металлов, бисульфиты, щелочи) или физическому воздействию (нагревание, УФ-облучение, кавитационное воздействие, СВЧ) [14, 15]. При этом лучшие результаты по эффективности удаления микрополлютантов из водных растворов получены при комбинированном воздействии.

При активации персульфатов ионами переходных металлов самыми предпочтительными, с экологической и экономической точек зрения, являются соединения железа, так как они широко распространены в природе и нормативы содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения не являются жесткими ($\text{ПДК}_{\text{Fe(общ)}} = 0.3$ мг/л [16]).

Достаточно большой интерес исследователей сосредоточен на изучении фотоактивации пероксодисульфатов [17, 18]. При этом, учитывая, что максимум в спектре их поглощения наблюдается в диапазоне <300 нм, более эффективными являются ультрафиолетовые лампы, излучающие в УФ-С-диапазоне. В большинстве исследований используются ртутные лампы, однако учитывая общемировую тенденцию к уменьшению ртутного загрязнения, все большее внимание уделяется альтернативным источникам – эксилампам и УФ-светодиодам [13, 19–21]. Однако практическое применение фотохимических методов с использованием искусственных источников УФ-излучения может быть ограничено высокой стоимостью УФ-ламп и эксплуатационными расходами.

Целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей фотокаталитического окисления антибиотиков (на примере цефтриаксона) персульфатом при воздействии солнечного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворах цефтриаксона ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_7\text{S}_3\text{Na}_2$, 598 г·моль⁻¹, ПАО “Биосинтез”, Россия) с концентрацией 33 мкМ, приготовленных на дистиллированной воде ($\text{pH } 5.7 \pm 0.2$). В экспериментах использовали: $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, Scharlab S. L., Spain), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, трихлорметан (хлороформ), метиловый и *трет*-бутиловый спирты (99%, АО “Химреактивснаб”, Россия).

Эксперименты проводили в проточном трубчатом фотореакторе с термостатированием. Объем обрабатываемого раствора составлял 400 мл, скорость потока 0.5 л/мин. Для имитации солнечного излучения использовали ксеноновую лампу HID4300 КН (“MaxLight”, South Korea) – источник оптического излучения с квазисолнечным спектром. Натурные исследования (“open-air”) проводили без термостатирования на экспериментальной установке с параболическим отражателем в г. Улан-Удэ ($51^\circ 48' 47.747''$ с.ш. $107^\circ 7' 19.536''$ в.д.) в июле при интенсивности солнечного излучения в диапазоне УФ-А (315–400 нм) – 30–42 Вт/м², УФ-В (280–315 нм) – 1.8–2.6 Вт/м², УФ-С (200–280 нм) – 1.9–2.6 Вт/м². Скорость потока обрабатываемого раствора составляла 1 л/мин, объем – 1 л. При проведении экспериментов температура раствора постепенно увеличивалась и через 60 мин экспозиции достигала $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

Изменение концентрации цефтриаксона (ЦЕФ) в растворе контролировали методом ВЭЖХ (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ-детектором), колонка Zorbax SB-C18 4.6×150 мм). Объем пробы 70 мкл, температура колонки – 35°C , элюент – ацетонитрил и 0.1% раствор фосфорной кислоты (30:70). Скорость потока 0.3 мл/мин.

Эффективность процесса окисления оценивали по изменению концентрации цефтриаксона в обрабатываемом растворе по формуле:

$$\Theta(\%) = \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) 100,$$

где C_0 и C_τ – исходная и в момент времени τ (мин) концентрация ЦЕФ, соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительная оценка окислительных систем

Цефтриаксон устойчив к излучению ксеноновой лампы. В диапазоне $\text{pH } 3\text{--}9$, эффективность удаления ЦЕФ не превысила 3% после 60 мин экспозиции. Добавление в обрабатываемый раствор персульфата с концентрацией 0.25–1.0 мМ повышает эффективность лишь до 7% (рис. 1). Используемая в экспериментах квазисолнечная лампа практически не дает светового поток

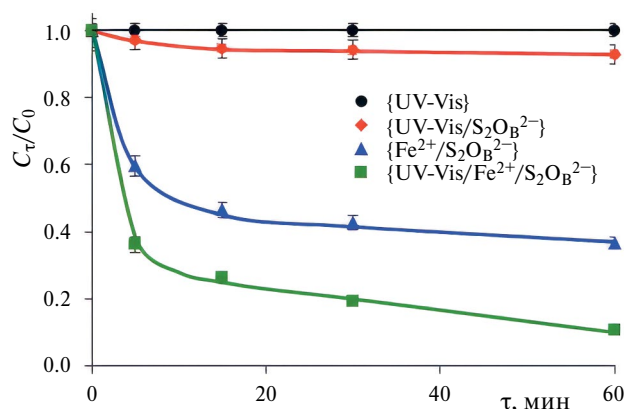


Рис. 1. Кинетика окисления цефтриаксона в различных системах, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ мМ}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \text{ мМ}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

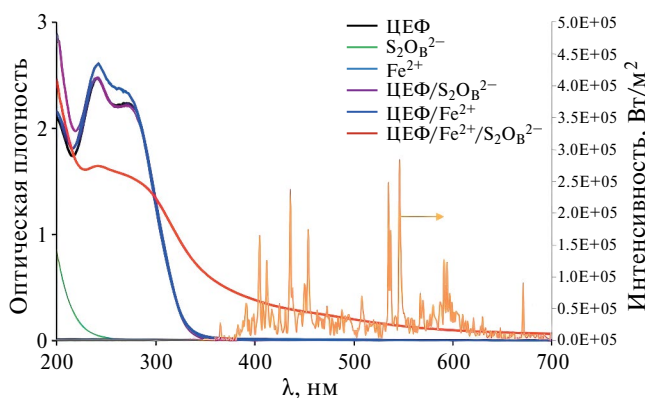


Рис. 2. Спектры излучения квазисолнечной лампы и поглощения водных растворов индивидуальных веществ и их смеси, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ мМ}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \text{ мМ}$.

$< 300 \text{ нм}$ (рис. 2), поэтому прямое фоторазложение ЦЕФ ($\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ нм}$) и активация персульфата ($\lambda_{\text{max}} = 192 \text{ нм}$) незначительны.

При введении в раствор Fe^{2+} процесс окислительной деструкции целевого соединения существенно интенсифицируется. Так, в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ через 60 мин экспозиции эффективность окисления ЦЕФ возросла до 90% (рис. 1), а через 180 мин антибиотика в растворе не обнаружено.

Необходимо отметить, что в “темновых” условиях, в фентон-подобной системе $\{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$, несмотря на достаточно высокую начальную скорость, через 30 мин экспозиции процесс замедляется и через 60 мин эффективность окисления ЦЕФ составила 63% (рис. 1), вероятно вследствие выведения катализатора из раствора за счет образования комплексов с продуктами реакции.

По эффективности и начальной скорости реакции окисления ЦЕФ рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} > \{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} > \{\text{UV-Vis}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} > \{\text{UV-Vis}\}$. В комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ наблюдался синергический эффект, о чем свидетельствует значение синергического индекса ($\phi = 1.3$), рассчитанного по формуле:

$$\phi = \frac{\Theta(\text{UV-Vis}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe})}{\Theta(\text{UV-Vis}) + \Theta(\text{Fe}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}, \text{ где}$$

ϕ – синергический индекс, Θ – эффективность процесса окисления ЦЕФ при времени экспозиции 60 мин.

Введение железа в реакционную смесь приводит к уширению спектра поглощения раствора

и увеличению его интенсивности в длинноволновой области (рис. 2). Вероятно, происходит образование железосодержащих комплексов, выступающих в качестве фотосенсибилизаторов в процессе фотохимического окисления. Подобный эффект был установлен при окислении атразина и 4-хлорфенола в фентон-подобных системах, инициированных естественным солнечным излучением [22, 23].

Влияние концентрации реагирующих веществ на кинетику окислительной деструкции цефтриаксона в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$

Существенное влияние на эффективность окисления органических соединений в фентон-подобной железо-персульфатной системе $\{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ оказывают концентрации Fe^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и их соотношение. В ряде публикаций отмечалось, что максимальный выход активных форм кислорода (АФК) и оптимальные условия для окисления органических соединений реализуются при соотношении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:1$ [24–27].

Изучено влияние концентрации Fe^{2+} на кинетические закономерности окислительной деструкции ЦЕФ в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ при постоянной концентрации окислителя $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.5 \text{ мМ}$ и варьировании соотношения $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}]$ от 1:0.1 до 1:1 (таблица 1, рис. 3). Экспериментально установлено, что даже при низкой концентрации $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ мМ}$, при соотношении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:0.1$, эффективность деструкции достигает 80% при 60 мин экспозиции. При увеличении концентрации Fe^{2+} до 0.1 мМ, соотношение $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:0.2$, эффективность деструкции ЦЕФ возросла до 86%. Дальнейшее увеличение концентрации железа существенно не влияет на скорость и эффективность окислительного процесса.

Таблица 1. Влияние концентраций Fe^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на процесс окислительной деструкции цефтриаксона в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ $T=23^\circ\text{C}$

$[\text{Fe}^{2+}]$, мМ	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, мМ	W_0 , мкМ/мин	$\tau_{1/2}$, мин	Ξ^* , %
0	1.0	0.43	>60	7
0.1	0	0.39	>60	15
0.1	0.25	3.54	6.9	79
0.1	0.5	3.58	4.7	86
0.1	1.0	4.66	3.9	90
0.1	2.0	4.92	3.7	90
0.05	0.5	4.34	5.5	80
0.2	0.5	3.86	4.5	86
0.5	0.5	5.69	2.9	93
1.0	1.0	5.98	2.9	98
2.0	2.0	6.14	2.7	99
0.1**	1.0**	2.78	10.0	63

* Время экспозиции 60 мин.

** “Темновой” эксперимент.

Вероятно, в рассматриваемой нами комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ реализуется сопряженный радикально-цепной механизм, включающий наряду с процессами активации персульфата ионами Fe^{2+} (см. ниже (1) – (8) [13, 28, 29] фотовосстановление Fe^{3+} из гидроксо- и органических комплексов (9), (10) [30–32], что позволяет повысить удельную каталитическую активность:

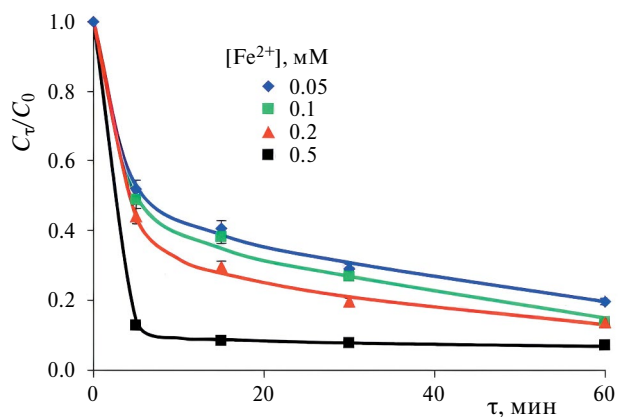
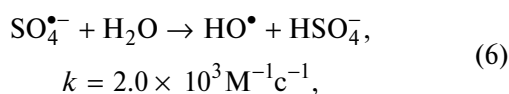
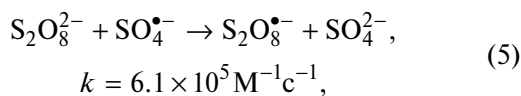
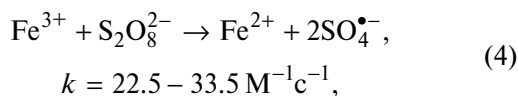
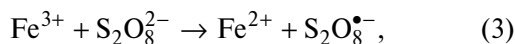
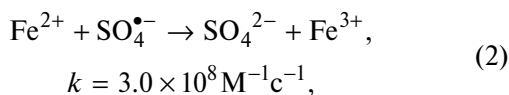
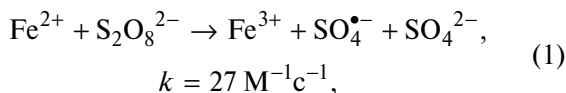
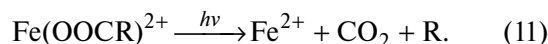
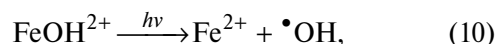
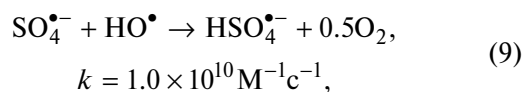
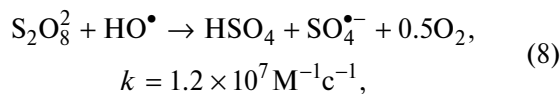
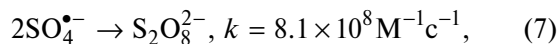


Рис. 3. Влияние концентрации Fe^{2+} на кинетику окисления цефтриаксона в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.5 \text{ мМ}$, $T=23^\circ\text{C}$.



Изучено влияние концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на кинетические закономерности окислительной деструкции ЦЕФ в комбинированной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ при постоянной концентрации $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ мМ}$ и варьировании соотношения $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{ЦЕФ}]$ от 7.6:1 до 60:1 (табл. 1, рис. 4). Установлено, что увеличение концентрации персульфата с 0.5 мМ до 1 мМ ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{ЦЕФ}] = 30:1$) приводит к росту начальной скорости реакции окисления ЦЕФ в системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ в 1.4 раза, эффективность конверсии при 60 мин экспозиции при этом повысилась на 11% (табл. 1, рис. 4). Дальнейшее увеличение концентрации окислителя не оказывает существенного влияния на кинетику окисления ЦЕФ в системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$.

Таким образом, оптимальные условия для окислительной деструкции ЦЕФ в системе $\{\text{UV-Vis}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ реализуются при соотношениях $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{ЦЕФ}] = 30:1$ и $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:0.1$.

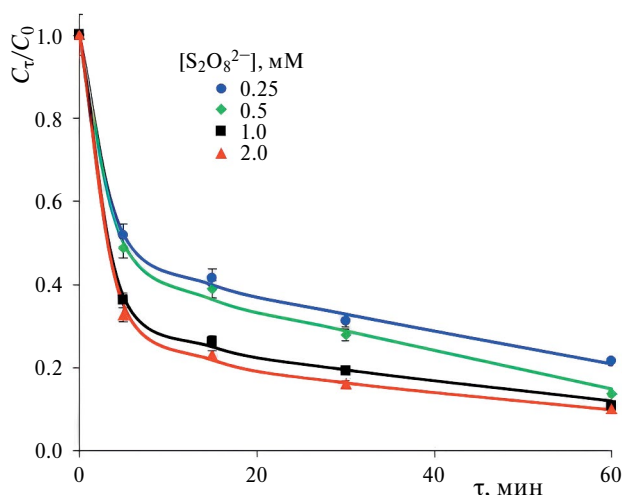
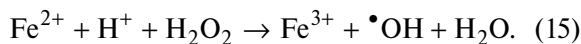
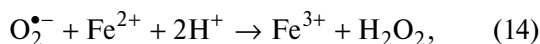
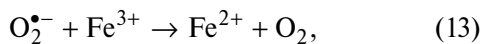
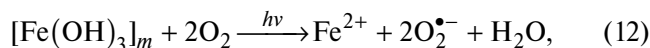


Рис. 4. Влияние концентрации окислителя на кинетику деградации ЦЕФ в комбинированной системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ }, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ мМ}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

Выявление роли радикальных процессов в окислительной деградации цефтриаксона в комбинированной системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ }

В фентон-подобной железо-персульфатной системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ } в окислительной деградации органических соединений участвуют формирующиеся *in situ* АФК – сульфатные анион-радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и гидроксильные радикалы $\cdot\text{OH}$ (1) – (10). Кроме того, в растворе могут формироваться супероксидные анион-радикалы – $\text{O}_2^{\cdot-}$ ($E_0 = 2.4 \text{ В}$) [14, 30]. Так, Пан и др. [31], экспериментально доказали, что образующиеся в растворе коллоидные частицы $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ при фото-воздействии ксеноновой лампы выступают в качестве фотосенсибилизаторов в процессах генерирования супероксидных радикалов:



Для оценки вклада АФК – $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$, в окислительную деградацию ЦЕФ в системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ } проведены эксперименты с использованием ингибиторов радикальных реакций (рис. 5). Константы скорости взаимодействия метанола с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ имеют относительно близкие значения ($k_{\text{MeOH}/\cdot\text{OH}} =$

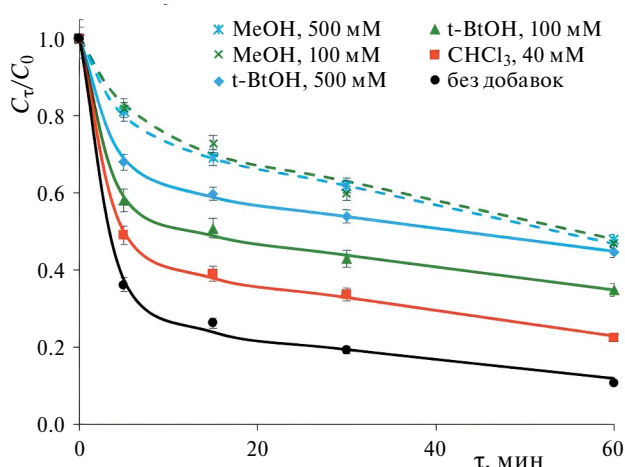


Рис. 5. Влияние ингибиторов радикальных реакций на окисление цефтриаксона в комбинированной системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ }, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \text{ мМ}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ мМ}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

$= 9.7 \times 10^8 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $k_{\text{MeOH}/\text{SO}_4^{\cdot-}} = 1.1 \times 10^7 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [32], поэтому он будет реагировать с ними практически одновременно. Константа скорости взаимодействия трет-бутанола с $\cdot\text{OH}$ на три порядка выше чем с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($k_{t\text{-BtOH}/\cdot\text{OH}} = (3.8\text{--}7.6) \times 10^8 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $k_{t\text{-BtOH}/\text{SO}_4^{\cdot-}} = (4.0\text{--}9.1) \times 10^5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [33]), поэтому с гидроксильными радикалами он будет реагировать в первую очередь. Учитывая, что константы скорости взаимодействия антибиотиков цефалоспоринового ряда с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ составляют $\approx 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [34, 35], соединения – “ловушки” необходимо брать в большом избытке. Установлено, что при концентрации спиртов 100 мМ, эффективность конверсии ЦЕФ в присутствии метанола снизилась на 37%, а в присутствии *трет*-бутанола – на 24%, что позволяет утверждать, что в процессе окисления ЦЕФ в системе {UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ } принимают участие как $\text{SO}_4^{\cdot-}$, так и $\text{HO}^{\cdot}$ радикалы. Дальнейшее увеличение концентрации *трет*-бутанола (до 500 мМ) привело к снижению эффективности конверсии еще на 10% и практически достигло значений, полученных в присутствии метанола. Так как при увеличении концентрации метанола подобного эффекта не наблюдалось, то можно предположить, что это произошло вследствие взаимодействия *трет*-бутанола с сульфатными анион-радикалами, что также является подтверждением их генерирования в растворе [32, 33].

В качестве “ловушки” супероксидного анион-радикала в фентоновских и фентон-подобных системах широко используют трихлорметан [30, 36, 37], так как константа скорости его взаимодействия с $\text{O}_2^{\cdot-}$ на четыре порядка выше чем с $\text{HO}^{\cdot}$ радикалами ($k_{\text{CHCl}_3/\text{O}_2^{\cdot-}} = 3 \times 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, $k_{\text{CHCl}_3/\cdot\text{OH}} = 5 \times 10^6 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [37]). Установлено, что в присут-

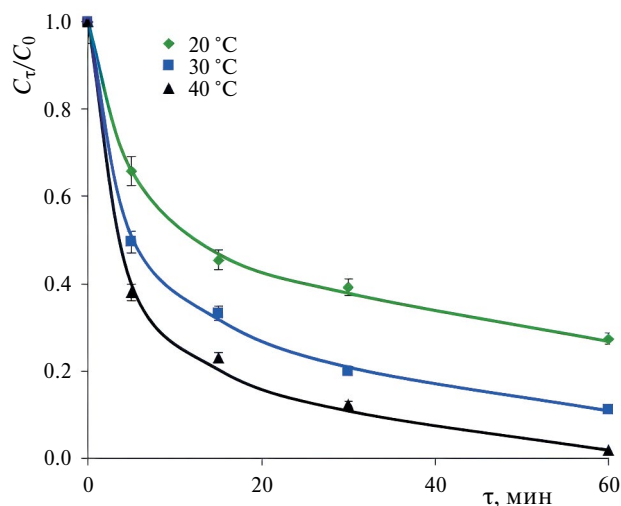


Рис. 6. Влияние температуры на окисление цефтриаксона в комбинированной системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$, $[S_2O_8^{2-}] = 1 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$.

ствии трихлорметана скорость реакции окисления ЦЕФ в системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ снижается, что приводит к уменьшению эффективности процесса на 12% (рис. 5).

Полученные результаты свидетельствуют о реализации в процессе окислительной деструкции ЦЕФ в комбинированной системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ мультирадикального механизма с участием гидроксильных радикалов, сульфатных и супероксидных анион-радикалов.

Влияние температуры на окислительную деструкцию цефтриаксона в комбинированной системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$

Известно, что повышение температуры раствора интенсифицирует процесс окисления органических соединений персульфатом, как за счет роста коэффициента диффузии микрополлютантов в растворе, так и за счет увеличения скорости образования сульфатных анион-радикалов в результате термической активации [32, 38]. При реализации фотопроцессов с использованием естественного солнечного излучения (Solar–процессов) происходит самопроизвольное нагревание раствора до 40–45 °C, поэтому изучение влияния температуры на кинетику окисления целевых соединений особенно важно.

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры с 20 °C до 40 °C начальная скорость реакции окисления ЦЕФ увеличилась в 1.7 раза (с 2.52 мкМ/мин до 4.23 мкМ/мин), эффективность конверсии – с 73% до 98% (рис. 6). Кажущаяся энергия активации, рассчитанная методом начальных скоростей, составила 45 кДж·моль⁻¹, что

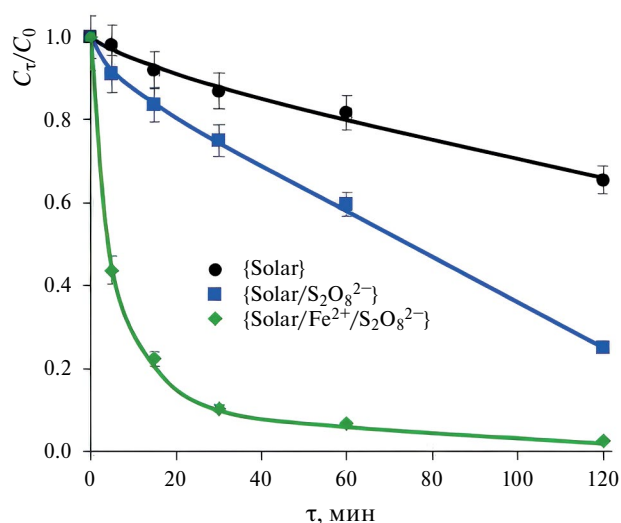


Рис. 7. Кинетика окисления цефтриаксона при естественном солнечном облучении, $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $[S_2O_8^{2-}] = 1 \text{ mM}$.

сопоставимо со значениями, полученными для антибиотиков цефалоспоринового ряда [38, 39].

Окислительная деструкция цефтриаксона в комбинированной системе $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$

Результаты по окислительной деструкции цефтриаксона в системе $\{UV-Vis/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$, с использованием в качестве источника излучения ксеноновой лампы с квазисолнечным спектром, хорошо согласуются с результатами натуральных исследований (“open-air”) при воздействии естественного солнечного излучения $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$. Экспериментально установлено, что ЦЕФ на солнечном свете разлагается медленно, за 120 мин экспозиции его концентрация в растворе снизилась на 35% (рис. 7). При добавлении персульфата, в системе $\{Solar/S_2O_8^{2-}\}$, реализуется процесс окислительной деструкции ЦЕФ, начальная скорость реакции возрастает с 0.3 мкМ/мин до 0.8 мкМ/мин, эффективность удаления целевого соединения увеличивается с 35 до 75% при 120 мин экспозиции. В системе $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ наблюдается существенное увеличение начальной скорости реакции окисления ЦЕФ (в 5.5 раз), и уже через 30 мин экспозиции достигается 90%-ная конверсия ЦЕФ, а через 120 мин – 98%-ная. Существенная интенсификация процесса окисления ЦЕФ в системе $\{Solar/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$ обусловлена повышением ее общего окислительного потенциала при комбинированной активации персульфата ионами железа, УФ-С (<300 нм) составляющей естественного солнечного излучения и термическим воздействием.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования комбинированной окислительной системы $\{\text{Solar}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ для де-струкции антибиотиков с целью снижения их поступления в окружающую среду.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nandana B., John S., Velmaiel K.E., et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2024. V. 12. № 1. 111567. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111567
2. Устойчивость к антибиотикам. Всемирная организация здравоохранения. <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance>.
3. *Silva V., Louros V.L., Silva C.P., et al.* // Chemosphere. 2024. V. 348. 140723. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140723
4. *Zhang L., Zhu Z., Zhao M., et al.* // Sci. Total Environ. 2023. V. 899. 165681. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165681
5. *Ekwanzala M.D., Lehutso R.F., Kasonga T.K., et al.* // Antibiotics. 2020. V. 9. № 7. 431. DOI: 10.3390/antibiotics9070431
6. *Dias I.M., Mourão L.C., Andrade L.A., et al.* // Water Res. 2023. V. 234. 119826. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119826
7. *Lamba M., Sreekrishnan T.R., Ahammad S.Z.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 1. 102088. DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.041
8. *Tavares R.D.S., Tacão M., Figueiredo A.S., et al.* // Water Res. 2020. V. 184. 116079. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116079
9. *Shanmuganathan R., Sibtain Kadri M., Mathimani T., et al.* // Chemosphere. 2023. V. 332. 138812. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138812
10. *Hoang N.T., Manh T.D., Tram N.C.T., et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2024. V. 12. № 1. 111846. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111846
11. *Huang A., Yan M., Lin J., et al.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2021. V. 18. № 9. 4909. DOI: 10.3390/ijerph18094909
12. *Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., et al.* // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 274–298. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045
13. *Brillas E.* // J. Environ. Chem. Eng. 2023. V. 11. № 6. 111303. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111303
14. *Dong C., Fang W., Yi Q., Zhang J.* // Chemosphere. 2022. V. 308. 136205. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136205
15. *Wang B., Wang Y.* // Sci. Total Environ. 2022. V. 831. 154906. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154906
16. СанПиН 1.2.3685–21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”/Постановление Роспотребнадзора от 28.01.2021 г. № 2. https://www.rosпотребнадзор.ru/files/news/GN_sreda%20obita.//2021.
17. *Pirsaheb M., Hossaini H., Janjani H.* // Desalin. Water Treat. 2019. V. 165. P. 382–395. DOI: 10.5004/dwt.2019.24559
18. *Zhang Y., Zhao Y.-G., Maqbool F., Hu Y.* // J. Water Process Eng. 2022. V. 45. 102496. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102496
19. *Welch D., Buonanno M., Grilj V., et al.* // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. 2752. DOI: 10.1038/s41598-018-21058-w
20. *Xu J., Huang C.-H.* // Environ. Sci. Technol. Lett. 2023. V.10. P. 543–548. DOI: 10.1021/acs.estlett.3c00313
21. *Matafonova G., Batoev V.* // Water Res. 2018. V. 132. P. 177–189. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.079
22. *Krutzler T., Fallmann H., Maletzky P., et al.* // Catal. Today. 1999. V. 54. № 2. P. 321–327. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00193-5
23. *Khandarkhaeva M., Batoeva A., Aseev D., et al.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2017. V. 137. P. 35–41. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.013
24. *P. Anipsitakis G., Dionysiou D.* // Appl. Catal. B. 2004. V. 54. P. 155–163. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.05.025
25. *Matzek L.W., Carter K.E.* // Chemosphere. 2016. V. 151. P. 178–188. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.055
26. *Zhu J.-P., Lin Y.-L., Zhang T.-Y., et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 367. P. 86–93. DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.120
27. *Bu L., Shi Z., Zhou S.* // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 169. P. 59–65. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.05.037
28. *Sang W., Xu X., Zhan C., et al.* // J. Water Process Eng. 2022. V. 49. 103075. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103075
29. *Grčić I., Vujević D., Koprivanac N.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 157. № 1. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.042
30. *Li Y., Shi Y., Huang D., Wu Y., Dong W.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 413. P. 125420. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125420

31. *Pan M., Ding J., Duan L., Gao G.* // *Chemosphere*. 2017. V. 167. P. 353–359.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.144
32. *Ioannidi A., Arvaniti O.S., Nika M.-C., et al.* // *Chemosphere*. 2022. V. 287. 131952.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131952
33. *Diao Z.H., Wei-Qian, Guo P.R., et al.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 349. P. 683–693.
DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.132
34. *Wojnárovits L., Takács E.* // *Chemosphere*. 2019. Vol. 220, P. 1014–1032.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.156
35. *Wojnárovits L., Tóth T., Takács E.* // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 48. № 6. P. 575–613.
DOI: 10.1080/10643389.2018.1463066
36. *Hwang S., Huling S.G., Ko S.* // *Chemosphere*. 2010. V. 78. № 5. P. 563–568.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.11.005
37. *Cai H., Chen M., Li J., et al.* // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022. V. 143. 106502.
DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106502
38. *Erdem H., Erdem M.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. P. 111720.
DOI: 10.1016/j.jece.2023.111720
39. *Gutiérrez-Sánchez P., Álvarez-Torrellas S., Larriba M., et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. № 2. 109344.
DOI: 10.1016/j.jece.2023.109344