

## ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ВОДНОЙ МАТРИЦЫ НА ФОТОДЕСТРУКЦИЮ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА АНТИБИОТИКОВ ТЕТРАЦИКЛИНОВОГО РЯДА

Д.В. Андриянова

Н.А. Иванцова

М.А. Ветрова

А.Ю. Курбатов

anddarya33@mail.ru

ivantsova.n.a@muctr.ru

vetrova.m.a@muctr.ru

kurbatov.a.i@muctr.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

---

### Аннотация

Появление остатков антибиотиков тетрациклинового ряда в природных и сточных водах угрожает экологической среде и здоровью человека. В качестве одной из перспективных технологий доочистки воды интенсивные процессы окисления на основе ультрафиолета привлекают большое внимание ввиду высокой эффективности, энергосбережению и экологичности. Проанализирована кинетика фотодеструкции водного раствора тетрациклина в присутствии различных анионов и окислителей. Исследовано влияние рН исходного раствора тетрациклина на эффективность фотодеструкции. Установлено, что процесс фотодеструкции тетрациклина сопровождается изменением показателей окислительно-восстановительного потенциала и рН. Добавление в водную матрицу пероксида водорода дополнительно способствует увеличению степени и скорости фотодеструкции тетрациклина. Из группы серосодержащих анионов наиболее эффективным для фотодеструкции тетрациклина оказалось применение пероксодисульфата. Добавление углеродсодержащих анионов (карбонаты и гидрокарбонаты) способно повысить эффективность фотодеструкции тетрациклина так же, как и добавление в водную матрицу нитрат анионов. При этом введение в систему фосфор- и хлорсодержащих анионов не повлияло на фотодеструкцию тетрациклина. Определено наиболее эффективное синергетическое влияние компонентов водной матрицы на процесс фотодеструкции антибиотика тетрациклинового ряда

### Ключевые слова

*Фотодеструкция, тетрациклин, промоторы, высокоинтенсивные окислительные процессы*

Поступила 10.02.2023

Принята 07.03.2023

© Автор(ы), 2024

**Введение.** В течение последних десятилетий количество поступающих в окружающую среду загрязняющих веществ возрастает в геометрической прогрессии, что в свою очередь провоцирует серьезные экологические проблемы [1]. Одними из наиболее ярких примеров подобных экополлютантов являются фармацевтические препараты, в частности, активные фармацевтические ингредиенты (АФИ), к которым традиционно относят антибиотики и их метаболиты. Как следствие, наличие этих лекарственных препаратов в пределах относительно низких концентраций (мг/л – нг/л) может нанести значительный ущерб экосистемам водного хозяйства за счет процессов биоаккумуляции [2].

Различные типы антибиотиков обнаруживают в грунтовой, питьевой, сточной водах и сельскохозяйственных почвах. Антибиотики тетрациклинового ряда, попадая в окружающую среду, оказывают воздействие как на водные, так и наземные организмы, изменяют активность и состав микроорганизмов, приводят к быстрому развитию их бактериальной резистентности, что представляет собой потенциальную угрозу биосистемам [3].

Традиционные очистные сооружения предприятий обычно не предназначены для глубокой доочистки сточных вод от подобного рода микрополлютантов, поэтому антибиотики должны быть полностью удалены перед их сбросом в водную систему или на городские сооружения глубокой биологической очистки [4]. В связи с этим ведется поиск различных научных и технологических подходов к обеспечению экологической безопасности крупных производств [5–7]. Одними из самых перспективных методов доочистки и очистки сточных вод от широкого спектра органических загрязнителей являются озонирование, фотокатализ и высокоинтенсивные окислительные процессы (Advanced Oxidation Process, AOPs). Эти процессы характеризуются множеством радикальных реакций, которые включают в себя комбинации химических агентов (например,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , металлы и их оксиды) и вспомогательных источников энергии (например, ультрафиолетовое (УФ) видимое (UV-Vis) излучение, электронный ток,  $\gamma$ -излучение и ультразвук). Перечисленные процессы очистки могут либо полностью устранить органические загрязнители различного содержания в сточной воде за счет минерализации, либо преобразовать их в продукты, которые менее вредны для здоровья человека и водной среды [8–11].

Высокоинтенсивные окислительные процессы — процессы, которые включают в себя образование активных реакционных частиц, таких как гидроксильный радикал ( $HO\bullet$ ), являющийся основным окислителем. При высокоинтенсивных окислительных процессах образуются активные

формы кислорода, представляющие собой анионы супероксидных радикалов ( $O_2^- \bullet$ ), гидропероксильных радикалов ( $HO_2^- \bullet$ ), триплетного кислорода ( $O_2$ ) и органических пероксильных радикалов ( $ROO^-$ ). В отличие от многих других радикалов  $HO \bullet$  является неселективным и легко воздействует на большую группу органических химических веществ, превращая их в менее опасные промежуточные продукты [12–16].

Изучение фотоокислительных процессов (в отношении антибиотиков широкого ряда) в сочетании с веществами-окислителями в последнее время заняло одно из лидирующих мест [17]. Неорганические и органические вещества в сточных водах оказывают комплексное воздействие на эффективность УФ-излучения за счет ряда последовательных и параллельных реакций, протекающих в водной матрице. Кроме того, изучение высокоинтенсивных окислительных процессов, основанных на фотоокислении (УФ/AOPs), является важным с позиции дальнейшей оптимизации процесса за счет выбора доминирующих окислителей, улучшения параметров процесса, использования УФ-светодиодов в качестве источников ультрафиолетового света и т. п. Вследствие оптимизации технологических параметров можно улучшить процесс фотодеструкции антибиотиков методами УФ/AOPs и устранить ингибирующий эффект различных компонентов водной матрицы.

*Цель работы* — изучение влияния микродобавок различных анионов и окислителей на фотоокислительную деструкцию модельного водного раствора тетрациклина.

**Материалы и методы исследования.** Объект исследования — модельные водные растворы тетрациклина (ОАО «ТХФЗ»). Каждая таблетка содержит действующее вещество: тетрациклина гидрохлорид 100 мг; вспомогательные вещества ядра: сахар, кальций стеарат, желатин пищевой, крахмал картофельный, тальк; вспомогательные вещества оболочки: метилцеллюлоза, макрогол-6000, титана диоксид, краситель азорубин, тропеолин-0. Для приготовления раствора твердой формы таблетку перетирали в агатовой ступке, затем взвешивали необходимое количество препарата на аналитических весах. Исходный раствор перемешивали магнитной мешалкой в течение 15 мин при температуре 60 °С до полного растворения определяемого компонента. Исходная концентрация тетрациклина 50 мг/л.

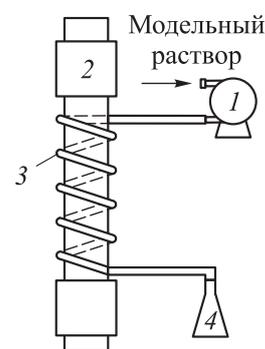
Для экспериментов по оценке фотоокислительной деструкции водного раствора тетрациклина на основе высокоинтенсивных окислительных процессов использованы следующие гомогенные вещества-окислители:

$\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией в пробе 0,18 г/л,  $\text{OSO}_4^{4-}$  с концентрацией в пробе 0,46 г/л,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  с концентрацией в пробе 0,77 г/л,  $\text{SO}_4^{2-}$  с концентрацией 0,39 г/л,  $\text{CO}_3^{2-}$  с концентрацией в пробе 0,24 г/л,  $\text{HCO}_3^-$  с концентрацией в пробе 0,25 г/л,  $\text{NO}_3^-$  с концентрацией в пробе 0,25 г/л,  $\text{NO}_2^-$  с концентрацией в пробе 0,18 г/л,  $\text{Cl}^-$  с концентрацией в пробе 0,14 г/л,  $\text{PO}_4^{2-}$  с концентрацией в пробе 0,38 г/л.

Количественное определение содержания тетрациклина в исследуемом растворе проводилась спектрофотометрическим методом при длине волны 400 нм и толщине светопропускающего слоя 10 мм. Каждую пробу переносили в колориметрические пробирки по 15 мл, добавляли по 0,5 мл 2,5Н гидроксида натрия (NaOH) и перемешивали [18]. Оценка фотоокислительной деструкции вспомогательных веществ таблетки тетрациклина не проводилась.

Значения pH измеряли потенциометрическим методом, основанным на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из стеклянного электрода, потенциал которого определяется активностью водородных ионов, и вспомогательного электрода сравнения с известным потенциалом. Определение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) потенциометрическим методом основано на определении ЭДС гальванического элемента, в котором в качестве одного полуэлемента взят гладкий платиновый электрод, погруженный в исследуемый раствор, а в качестве другого — насыщенный каломельный электрод\*.

Исследования по фотоокислительной деструкции модельных водных растворов тетрациклина ( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ ) проводили на лабораторной установке (рис. 1), подробно описанной в [8]. С использованием перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и, очищаясь, попадает в приемник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет  $E_{\min} = 0,029 \text{ Вт/см}^2$ .



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки:

- 1 — перистальтический насос;
- 2 — УФ-лампа ДРБ-8;
- 3 — кварцевый змеевиковый фотореактор;
- 4 — приемник

\* Окислительно-восстановительный потенциал воды.

В пробу модельного раствора объемом 500 мл с заданной концентрацией тетрациклина добавляли определенное количество веществ-окислителей и перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин. Время перемешивания обусловлено тщательным перемешиванием веществ-окислителей. Далее на каждой скорости насоса (0,12; 0,21; 0,42; 0,62; 0,64; 0,67 мл/с, что соответствует времени контакта 90; 68; 41; 28; 22; 16 с) проводили процесс фотоокислительной деструкции. Пробоотбор облученного раствора осуществляли после каждого режима по 15 мл в колориметрические пробирки для контроля протекания фотохимической реакции и наблюдения за изменением концентрации тетрациклина в растворе.

**Результаты и их обсуждение.** Влияние pH на фотодеструкцию тетрациклина. Одни соединения в возбужденном состоянии могут быть более сильными кислотами, другие более сильными основаниями по сравнению с основным состоянием. Изменение pH растворов, содержащих органические соединения, сильно влияет на основность (средство к протону), что хорошо наблюдается у ароматического ядра [19]. Поэтому на первом этапе экспериментов необходима оценка влияния pH на фотодеструкцию фармполлютантов. Корректировку pH раствора проводили добавлением гидроксида натрия или серной кислоты в зависимости от условий эксперимента. Данные по влиянию уровня pH на эффективность фотодеструкции (без катализаторов) приведены ниже:

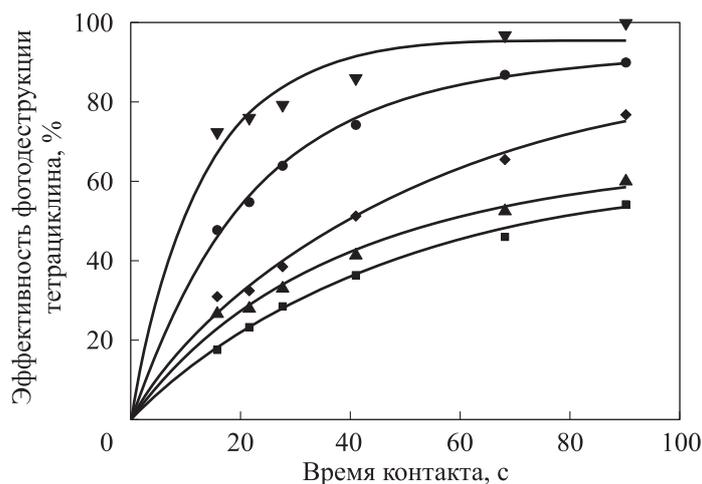
pH .....	2,8	3,2	7,7	10,3	12,1
$\alpha$ , % .....	64,2	59,4	82,6	86,3	73,0

Согласно приведенным данным, максимальная степень деструкции наблюдается в нейтральной и слабощелочной средах, при этом сильно-кислая и сильнощелочная среды ингибируют процессы окисления, что, вероятно, связано с возможным гидролизом тетрациклина.

*Гомогенная фотодеструкция тетрациклина в присутствии пероксида водорода, сульфата и пероксодисульфата.* Высокоинтенсивные окислительные процессы на основе УФ-излучения являются многообещающими альтернативами классическим методам вследствие образования различных высоко реакционноспособных свободных радикалов. Обычно гидроксильные радикалы (HO•) получают разложением пероксида водорода УФ-излучением. Этот радикал «атакует» органические соединения за счет переноса электрона, отщепления водорода или реакций электрофильного присоединения. Однако в последнее время сочетание ультрафиолета, например, с пероксодисульфатом  $S_2O_8^{2-}$ , основанное на получении сульфат-радикалов, также вызвало широкий интерес для очистки

сточных вод ввиду простоты хранения и использования реагента, а также за счет ограниченной стабильности (Sulfate Radical Advanced Oxidation Processes, SR-AOPs).

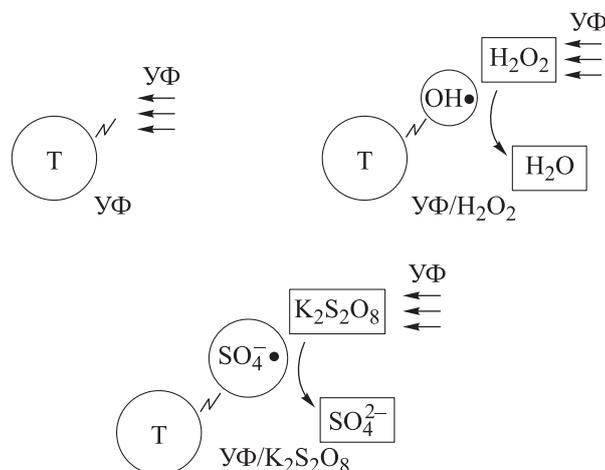
Зависимость эффективности фотодеструкции тетрациклина от времени контакта при введении пероксида водорода и серосодержащих анионов приведена на рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость эффективности фотодеструкции тетрациклина от времени контакта при введении пероксида водорода и серосодержащих анионов (сульфата и персульфата):  
 ■ — УФ; ● — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ▲ — УФ / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; ▼ — УФ / S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>; ◆ — УФ / OSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

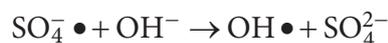
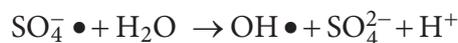
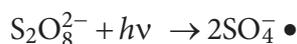
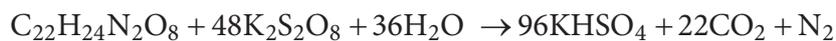
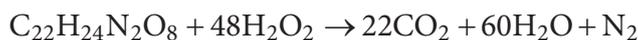
Эффективность окислительной фотодеструкции водных растворов тетрациклина при совместном воздействии УФ-излучения и окислителя варьировалась в диапазоне значений 48...90 % в зависимости от времени контакта (см. рис. 2). При этом добавка, например пероксид водорода, увеличивала степень деструкции почти в 2 раза по сравнению с индивидуальным УФ-излучением. Согласно данным эксперимента, наблюдается заметная фотоокислительная активность серосодержащих анионов. Наиболее реакционно продуктивным является пероксодисульфат S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, дающий эффективность фотодеструкции более 99,9 %. Исходя из этого можно сделать вывод, что персульфат может применяться в качестве микродобавок для катализа процесса фотодеструкции тетрациклина и, вероятно, может выступать в качестве аналога пероксиду водорода.

Схема процесса фотодеструкции водного раствора тетрациклина в присутствии пероксида водорода и персульфата приведена на рис. 3.



**Рис. 3.** Схема процесса фотодеструкции водного раствора тетрациклина в присутствии пероксида водорода и пероксодисульфата

Согласно приведенным ниже реакциям, при воздействии кванта света окислители по механизму свободных радикалов образуют гидроксильный радикал, который имеет высокий ОВП. Это свидетельствует о способности к присоединению этого радикала к свободным концам органического соединения. В частности, сульфатный радикал, образующийся при облучении персульфата, дает намного больше гидроксильных радикалов по сравнению с пероксидом водорода. Это объясняет высокую эффективность фотодеструкции при введении пероксодисульфата:



Для оценки эффективности процесса фотодеструкции тетрациклина проведены эксперименты по определению ОВП и рН водных растворов тетрациклина. Высокое значение ОВП указывает на наличие большого содержания окислителя, а низкие значения являются индикатором загрязнения воды. Поскольку этот показатель зависит от температуры, ее необходимо регистрировать при каждом измерении. Кроме того,

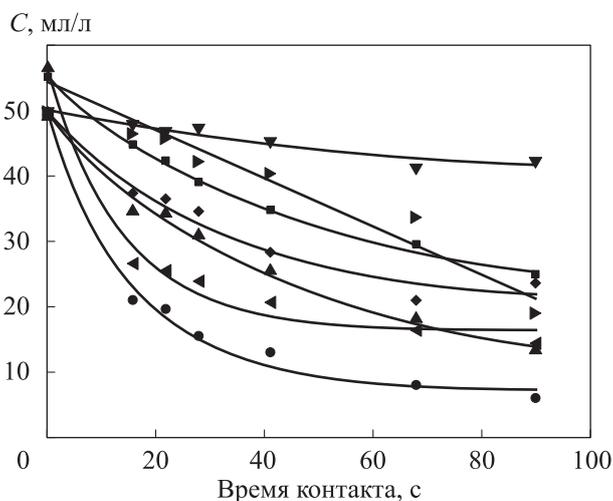
результаты измерения ОВП часто зависят от pH анализируемого раствора. Например, хлор в жидкостях, существуя в виде хлорноватистой кислоты, в зависимости от pH раствора может давать больше или меньше свободного хлора, при низких значениях pH окислителя образуется больше свободного хлора [18]. Измерение ОВП подтверждает, что введение пероксодисульфата повышает окислительную способность УФ-излучения примерно в 2–2,5 раза. Значение pH снижается независимо от типа вещества-окислителя на 1–1,5 единицы, что, вероятно, связано с деструкцией тетрациклина в одноосновные кислоты и альдегиды [20].

*Влияние различных анионов на фотоокисление тетрациклина.* Все компоненты сточной воды условно можно подразделить на промоторы и ингибиторы фотодеструкции. В частности, неорганические анионы (карбонат/бикарбонат, нитрат/нитрит, сульфат, хлорид и бромид) могут стать ингибиторами в результате реакций удаления свободных радикалов или промоторами в результате других реакций (фотодеструкция нитрата). Такое специфическое влияние связано с концентрацией ионов и типом окислителя.

Компоненты сточной воды могут напрямую или косвенно влиять на фотодеструкцию. С одной стороны, ионы могут непосредственно повлиять на физико-химические процессы, включая поглощение фотонов, поверхностную адсорбцию и фотодеструкцию. С другой стороны, каталитическая стабильность и агрегационное состояние будут изменены в фотодеструктивной реакционной способности. Кроме того, различные антибиотики, загрязняющие воды, также могут взаимодействовать друг с другом [17]. Данные по влиянию некоторых анионов на эффективность фотодеструкции тетрациклина приведены на рис. 4.

Согласно приведенным кинетическим зависимостям, углеродсодержащие анионы повышают эффективность фотодеструкции тетрациклина и тем самым являются промоторами фотодеструкции тетрациклина. Наилучшим образом на фотодеструкцию водного раствора тетрациклина повлияли добавки карбонатов и гидрокарбонат ионов. Добавление нитрат ( $\text{NO}_3^-$ ) ионов в средней степени повысило эффективность фотоокислительного процесса по сравнению с нитритами ( $\text{NO}_2^-$ ), которые в пределах погрешности проведения эксперимента не изменили ход кривых. Эксперимент показал, что хлорид анион эффективнее ускоряет процесс фотоокисления водного раствора тетрациклина, чем дигидрофосфат анион.

Результаты измерений концентрации тетрациклина в зависимости от времени контакта раствора с зоной облучения обрабатывались по стан-



**Рис. 4.** Кинетика фотодеструкции тетрациклина в присутствии различных анионов:

- — УФ; ● — УФ /  $\text{CO}_3^{2-}$ ; ▲ — УФ /  $\text{Cl}^-$ ; ▼ — УФ /  $\text{NO}_2^-$ ; ◆ — УФ /  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  
◀ — УФ /  $\text{HCO}_3^-$ ; ▶ — УФ /  $\text{NO}_3^-$

дартной процедуре минимизации, реализованной в *Origin 8.0*. С использованием математической обработки кинетических кривых фотодеструкции водного раствора тетрациклина интегральным (графическим) методом рассчитаны константы скорости, максимальные эффективности и время полной фотодеструкции тетрациклина (таблица). Введение в систему пероксодисульфата наиболее эффективно влияет на степень и глубину фотодеструкции водного раствора тетрациклина, что доказывает высокие значения константы скорости реакции, расчетного времени полной фотодеструкции и эффективности по сравнению с данными других экспериментов.

**Значения константы скорости  $k$ , времени  $t$  полной фотодеструкции тетрациклина и максимальной эффективности  $\alpha$  при введении различных анионов**

Эксперимент	$k, \text{c}^{-1}$	$t, \text{мин}$	$\alpha, \%$
УФ	0,008	13	54,4
УФ / $\text{H}_2\text{O}_2$	0,025	4	90,1
УФ / $\text{OSO}_4^{4-}$	0,015	7	76,8
УФ / $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,047	2	99,9
УФ / $\text{CO}_3^{2-}$	0,02	5	87,4
УФ / $\text{Cl}^-$	0,013	8	72,9

Окончание таблицы

Эксперимент	$k$ , с <sup>-1</sup>	$t$ , мин	$\alpha$ , %
УФ / NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,002	52	15,5
УФ / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,008	13	51,9
УФ / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,012	9	73,4
УФ / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,010	10	66,0
УФ / SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,009	12	60,0

**Заключение.** Определено влияние pH и время контакта на процесс фотодеструкции тетрациклина. Экспериментально доказано, что наибольшая степень фотодеструкции достигается в диапазоне значений pH = 7–10.

Доказано, что добавление пероксида водорода и пероксодисульфата при фотодеструкции тетрациклина повышает эффективность и скорость протекания процесса по сравнению с УФ-излучением. Отмечено, что при введении персульфата ОВП раствора повышается в 2–2,5 раза, что дополнительно доказывает его повышенную окислительную способность.

Показано, что введение в систему УФ-излучения добавок карбонатов и гидрокарбонатов положительно влияет на скорость и глубину фотодеструкции водного раствора тетрациклина.

Введение фосфор-, хлор- и азотсодержащих анионов не оказало существенного влияния на фотоокислительные процессы.

По сравнению с изученными наибольшей эффективностью и скоростью реакции фотодеструкции водного раствора тетрациклина обладает система с пероксодисульфатом (УФ / S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Буддакова А.М. Современные методы очистки сточных вод: недостатки и преимущества применения. *Развитие современной молодежной науки: опыт теоретического и эмпирического анализа. Сб. ст. II Междунар. науч.-практ. конф.* Петрозаводск, Новая Наука, 2021, с. 130–136. EDN: XALAAX
- [2] Соснина Н.А. Фотолитическая деструкция как способ очистки сточных вод от органических соединений. *Вестник ТОГУ*, 2011, № 3, с. 75–84. EDN: OITUFD
- [3] Barcelo D., Petrovic M., Radjenovic J. Treating emerging contaminants (pharmaceuticals) in wastewater and drinking water treatment plants. *Options Mediterraneennes*, 2009, no. 88, pp. 133–140.
- [4] Kabanov M.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N., et al. Evaluation of the influence of drug complex formation on the efficiency of water conditioning with reagents for tetracycline. *Pharm. Chem. J.*, 2021, vol. 55, no. 11, pp. 1245–1249. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02565-7>

- [5] Ternes T.A., McDowell D., Sacher F., et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, vol. 36, iss. 17, pp. 3855–3863. DOI: <https://doi.org/10.1021/es015757k>
- [6] Pharmaceuticals: environmental effects. In: *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, 2011, pp. 142–150.
- [7] Mohsin M.K., Mohammed A.A. Catalytic ozonation for removal of antibiotic oxy-tetracycline using zinc oxide nanoparticles. *Appl. Water Sci.*, 2021, vol. 11, no. 1, art. 9. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01333-w>
- [8] Emzhina V.V., Kuzin E.N., Babusenko E.S., et al. Photodegradation of tetracycline in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and metal oxide based catalysts. *J. Water Process. Eng.*, 2021, vol. 39, art. 101696. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101696>
- [9] Guo Y., Qi P.S., Liu Y.Z. A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2017, vol. 63, art. 012025. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/63/1/012025>
- [10] Vedenyapina M.D., Kurmysheva A.Y., Rakishev A.K., et al. Activated carbon as sorbents for treatment of pharmaceutical wastewater (review). *Solid Fuel Chem.*, 2019, vol. 53, no. 6, pp. 382–394. DOI: <https://doi.org/10.3103/s0361521919070061>
- [11] Mukimin A., Vistanty H. Hybrid advanced oxidation process (HAOP) as an effective pharmaceutical wastewater treatment. *E3S Web Conf.*, 2019, vol. 125, art. 03007. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912503007>
- [12] Nirmalendu S.M., Rajesh R., Aneek K., et al. A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Curr. World Environ.*, 2017, vol. 12, no. 3, pp. 470–490. DOI: <https://doi.org/10.12944/CWE.12.3.02>
- [13] Munter R. Advanced oxidation processes-current status and prospect. *Proc. Estonian Acad. Sci.*, 2001, vol. 50, no. 2, pp. 59–80. DOI: <https://doi.org/10.3176/chem.2001.2.01>
- [14] Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemouller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *J. Environ. Manag.*, 2018, vol. 219, pp. 189–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- [15] Ибоян Д.Л., Косоплёткин Д.Л., Беловодский Е.А. Современные методы очистки сточных вод. *Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология. Сб. докл. Междунар. науч. конф.* Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021, с. 92–97. EDN: GBXLXA
- [16] Chen Y., Xu W., Zhu H., et al. Comparison of organic matter removals in single-component and bi-component systems using enhanced coagulation and magnetic ion exchange (MIEX) adsorption. *Chemosphere*, 2018, vol. 210, pp. 672–682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.055>
- [17] Zhang Y., Zhao Y.-G., Maqbool F., et al. 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, vol. 45, art. 102496. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102496>

[18] Раменская Г.В., ред. Фармацевтическая химия. М., Лаборатория знаний, 2021.

[19] Мельников М.Я. Экспериментальные методы химической кинетики. М., Изд-во Моск. ун-та, 2004.

[20] Иванцова Н.А. Фотоокислительная деструкция формальдегида в водной среде. *Химия высоких энергий*, 2021, т. 55, № 3, с. 215–218. EDN: JSFKUM.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0023119321030050>

**Андриянова Дарья Витальевна** — студентка кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Иванцова Наталья Андреевна** — канд. хим. наук, доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Ветрова Маргарита Александровна** — аспирантка кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Курбатов Андрей Юрьевич** — канд. техн. наук, доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Андриянова Д.В., Иванцова Н.А., Ветрова М.А. и др. Влияние компонентов водной матрицы на фотодеструкцию модельного раствора антибиотиков тетрациклинового ряда. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 2 (113), с. 88–102. EDN: LVIOYE

**AQUEOUS MATRIX COMPONENTS EFFECT  
ON PHOTODESTRUCTION OF THE TETRACYCLINE  
ANTIBIOTICS MODEL SOLUTION**

**D.V. Andrianova**

anddarya33@mail.ru

**N.A. Ivantsova**

ivantsova.n.a@muctr.ru

**M.A. Vetrova**

vetrova.m.a@muctr.ru

**A.Yu. Kurbatov**

kurbatov.a.i@muctr.ru

**Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
Moscow, Russian Federation**

---

**Abstract**

The tetracycline antibiotics residues appearing in natural and wastewaters threaten the ecological environment and human health. As one of the promising technologies

**Keywords**

*Photodestruction, tetracycline, promoters, high-intensity oxidative processes*

in water purification, the intensive ultraviolet-based oxidation processes attracted serious attention due to their high efficiency, energy saving and ecological friendliness. The paper analyzes kinetics of the tetracycline aqueous solution photodestruction with various anions and oxidizing agents present. It analyzes effect of the initial tetracycline solution pH on the photodestruction efficiency. It is established that the tetracycline photodestruction process is accompanied by alteration in the redox potential and pH values. Addition of the hydrogen peroxide to the aqueous matrix further increases the tetracycline photodestruction degree and rate. In the sulfur-containing anions group, introduction of the peroxodisulfate turned out to be most efficient in tetracycline photodestruction. Addition of the carbon-containing anions (carbonates and bicarbonates) could also increase the tetracycline photodestruction efficiency, as well as adding nitrate anions to the aqueous matrix. At the same time, introduction of the phosphorus- and chlorine-containing anions into the system was not affecting the tetracycline photodestruction. The most efficient synergistic effect of the aqueous matrix components on the tetracycline antibiotics photodestruction process is determined

Received 10.02.2023

Accepted 07.03.2023

© Author(s), 2024

---

## REFERENCES

- [1] Buldakova A.M. [Modern methods of wastewater treatment: disadvantages and advantages of the application]. *Razvitie sovremennoy molodezhnoy nauki: opyt teoreticheskogo i empiricheskogo analiza. Sb. st. II Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Development of Modern Youth Science: Experience of Theoretical and Empirical Analysis. Proc. II Int. Sci.-Pract. Conf.]. Petrozavodsk, Novaya Nauka Publ., 2021, pp. 130–136 (in Russ.). EDN: XALAAX
- [2] Sosnina N.A. Photolytic destruction as a purification method of sewage from organic compounds. *Vestnik TOGU* [Bulletin of Pacific National University], 2011, no. 3, pp. 75–84 (in Russ.). EDN: OITUFD
- [3] Barcelo D., Petrovic M., Radjenovic J. Treating emerging contaminants (pharmaceuticals) in wastewater and drinking water treatment plants. *Options Mediterraeneennes*, 2009, no. 88, pp. 133–140.
- [4] Kabanov M.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N., et al. Evaluation of the influence of drug complex formation on the efficiency of water conditioning with reagents for tetracycline. *Pharm. Chem. J.*, 2021, vol. 55, no. 11, pp. 1245–1249.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02565-7>

- [5] Ternes T.A., McDowell D., Sacher F., et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, vol. 36, iss. 17, pp. 3855–3863. DOI: <https://doi.org/10.1021/es015757k>
- [6] Pharmaceuticals: environmental effects. In: *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, 2011, pp. 142–150.
- [7] Mohsin M.K., Mohammed A.A. Catalytic ozonation for removal of antibiotic oxy-tetracycline using zinc oxide nanoparticles. *Appl. Water Sci.*, 2021, vol. 11, no. 1, art. 9. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01333-w>
- [8] Emzhina V.V., Kuzin E.N., Babusenko E.S., et al. Photodegradation of tetracycline in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and metal oxide based catalysts. *J. Water Process. Eng.*, 2021, vol. 39, art. 101696. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101696>
- [9] Guo Y., Qi P.S., Liu Y.Z. A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2017, vol. 63, art. 012025. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/63/1/012025>
- [10] Vedenyapina M.D., Kurmysheva A.Y., Rakishev A.K., et al. Activated carbon as sorbents for treatment of pharmaceutical wastewater (review). *Solid Fuel Chem.*, 2019, vol. 53, no. 6, pp. 382–394. DOI: <https://doi.org/10.3103/s0361521919070061>
- [11] Mukimin A., Vistanty H. Hybrid advanced oxidation process (HAOP) as an effective pharmaceutical wastewater treatment. *E3S Web Conf.*, 2019, vol. 125, art. 03007. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912503007>
- [12] Nirmalendu S.M., Rajesh R., Aneek K., et al. A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Curr. World Environ.*, 2017, vol. 12, no. 3, pp. 470–490. DOI: <https://doi.org/10.12944/CWE.12.3.02>
- [13] Munter R. Advanced oxidation processes-current status and prospect. *Proc. Estonian Acad. Sci.*, 2001, vol. 50, no. 2, pp. 59–80. DOI: <https://doi.org/10.3176/chem.2001.2.01>
- [14] Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemouller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *J. Environ. Manag.*, 2018, vol. 219, pp. 189–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- [15] Iboyan D.L., Kosoplyetkin M.V., Belovodskiy E.A. [Modern methods of wastewater treatment]. *Ratsionalnoe ispolzovanie prirodnnykh resursov i pererabotka tekhnogenного сырья: fundamentalnye problemy nauki, materialovedenie, khimiya i biotekhnologiya. Sb. dokl. Mezhdunar. nauch. konf.* [Rational Use of Natural Resources and Processing of Technogenic Raw Materials: Fundamental Problems of Science, Materials Science, Chemistry and Biotechnology. Proc. Int. Sci. Conf.]. Belgorod, Shukhov BSTU Publ., 2021, pp. 92–97 (in Russ.). EDN: GBXLXA
- [16] Chen Y., Xu W., Zhu H., et al. Comparison of organic matter removals in single-component and bi-component systems using enhanced coagulation and magnetic ion exchange (MIEX) adsorption. *Chemosphere*, 2018, vol. 210, pp. 672–682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.055>
- [17] Zhang Y., Zhao Y.-G., Maqbool F., et al. 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, vol. 45, art. 102496. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102496>

[18] Ramenskaya G.V., ed. *Farmatsevticheskaya khimiya* [Pharmaceutical chemistry]. Moscow, Laboratoriya znaniy Publ., 2021.

[19] Melnikov M.Ya. *Eksperimentalnye metody khimicheskoy kinetiki* [Experimental methods of chemical kinetics]. Moscow, MSU Publ., 2004.

[20] Ivantsova N.A. Photooxidative degradation of formaldehyde in aqueous medium. *High Energy Chem.*, 2021, vol. 55, no. 3, pp. 212–215.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S001814392103005X>

**Andrianova D.V.** — Student, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Ivantsova N.A.** — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Vetrova M.A.** — Post-Graduate Student, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Kurbatov A.Yu.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Andrianova D.V., Ivantsova N.A., Vetrova M.A., et al. Aqueous matrix components effect on photodestruction of the tetracycline antibiotics model solution. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 2 (113), pp. 88–102 (in Russ.). EDN: LVIOYE