

АНОДНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.Н. Кузин¹

kuzin.e.n@muctr.ru

Н.А. Иванцова¹

ivantsova.n.a@muctr.ru

А.А. Чурина¹

191096@muctr.ru

В.В. Кузнецов¹

kuznetsov.v.vl@muctr.ru

Ю.М. Аверина¹

averinajm@mail.ru

В.С. Болдырев²

boldyrev.v.s@bmstu.ru

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Исследован процесс электрохимической деструкции тетрациклина на платинированном титановом электроде, реализуемый в стационарной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Процесс окисления проводили в анодной камере, варьируя плотность тока в диапазоне значений 0,05...0,5 А/см². Установлено, что при исходной концентрации загрязняющего вещества 10...60 мг/л степень его окисления достигает 85...90 %. Это приемлемо для первоначальной обработки высококонцентрированных сточных вод, содержащих тетрациклин. Дальнейшая доочистка может быть проведена с использованием Advanced Oxidation Processes (AOPs). Доказано, что кинетика электроокисления тетрациклина в водных растворах может быть описана уравнением первого порядка. Установлено, что процесс электроокисления протекает при относительно низких энергозатратах, что позволяет применять его в качестве предочистки. Трехкратное уменьшение химического потребления кислорода после проведения электролиза свидетельствует о достаточно полной степени минерализации загрязнителя. Определено, что электрохимическое окисление тетрациклина происходит с разрушением его ароматической системы. Это подтверждено данными УФ-спектроскопии. В качестве продуктов неполного окисления органического загрязняющего вещества образуются относительно нетоксичные карбоновые кислоты. На осно-

Ключевые слова

Электрохимическая обработка, сточная вода, антибиотика, окисление, органические загрязнители

вании проведенных исследований сделан вывод, что анодное окисление может быть рекомендовано для обработки водных объектов, содержащих относительно высокие (10...100 мг/л) концентрации тетрациклина

Поступила 08.04.2024

Принята 09.07.2024

© Автор(ы), 2025

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-23-00067)

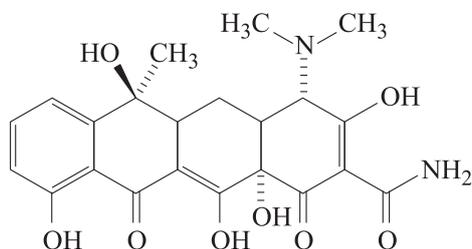
Введение. Развитие современной цивилизации связано с использованием органических веществ синтетического происхождения (красителей, пестицидов, лекарственных форм) в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, в быту. Химически устойчивые молекулы органических поллютантов не подвергаются или очень слабо подвергаются глубокой биологической очистке. В случае попадания недостаточно очищенных сточных вод в канализацию происходит снижение эффективности работы очистных сооружений, приводящее к сбросу сточных вод, которые содержат высокие концентрации органических загрязняющих веществ, в окружающую среду. Попадая в нее, поллютанты синтетического происхождения оказывают губительное воздействие на биоценозы [1]. Процессы биоаккумуляции способствуют движению органических загрязняющих веществ вверх по трофическим цепям, что создает угрозу и для человека. В связи с этим вопросам очистки сточных вод от органических поллютантов синтетического происхождения уделяется большое внимание и посвящено множество исследований.

Фармацевтическая промышленность, занимающаяся производством лекарственных средств и разработкой новых препаратов, безусловно является востребованной и стратегически важной. Вызовы, возникающие перед человечеством, например, появление новых вирусов (SARS-CoV-1 и др.), требуют разработки новых эффективных препаратов, длительное воздействие которых на окружающую среду неизвестно. Кроме того, постоянно возрастает спрос и на хорошо известные лекарственные средства противовирусного и антибактериального действия. Одним из таких препаратов является тетрациклин — антибиотик широкого спектра действия, который успешно применяется для лечения пневмонии, кишечных инфекций и других инфекционных заболеваний. Кроме фармацевтики, тетрациклин в больших объемах используется в животноводстве [2–4].

Широкое применение активных фармацевтических субстанций (АФС), к числу которых относится и тетрациклин, приводит к попаданию поллютантов и их метаболитов в поверхностные и сточные воды [5]. В настоящее время концентрация антибактериальных препаратов в по-

верхностных водных объектах составляет $0,07 \dots 1,34$ нг/дм³ [2] и продолжает повышаться. Активные фармацевтические субстанции идентифицированы примерно в 80 % проб коммунальных сточных вод [3, 6]. Следы АФС и их метаболитов фиксируют в образцах тканей растительного и животного происхождения в сельском хозяйстве [4, 7, 8]. Несмотря на то, что концентрация АФС в водных объектах пока является достаточно низкой и не способна оказать острого токсического воздействия, длительное потребление содержащих АФС вод может привести к выработке резистентности бактерий к антибиотикам и, следовательно, снизить эффективность их действия [5, 9–12].

Для очистки сточных вод от органических поллютантов синтетического происхождения традиционно используют окислительные и сорбционные технологии ввиду неэффективности процессов коагуляционной очистки для удаления растворимых органических соединений [13, 14]. Несмотря на высокую эффективность сорбционных методов, они весьма дороги и их применение требует решения вопросов утилизации или регенерации сорбентов [8, 15]. Неоспоримое преимущество окислительных методов состоит в том, что при их использовании происходит деструкция молекул органических поллютантов до нетоксичных соединений (воды, углекислого газа и азота), причем в некоторых случаях можно использовать безреагентные и малореагентные технологии. Применение озона, пероксида водорода, кислородсодержащих соединений хлора для очистки сточных вод позволяет провести полную деструкцию простых органических поллютантов [7, 16–18]. Однако индивидуальные окислители оказываются неэффективными в случае трудноокисляемых молекул АФС, поскольку невозможно добиться их полной минерализации. Тетрациклин — сложная органическая молекула, обладающая системой сопряженных ароматических колец, ее химическая формула приведена ниже:



Такие соединения с трудом подвергаются окислительной деструкции. В этом случае целесообразно применение так называемых прогрессивных окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes, AOPs), при про-

ведении которых происходит комбинированное воздействие окислителя и УФ-излучения (фотокатализ), ультразвука (сонозон) и пероксида водорода (пероксон) на подвергаемые очистке водные среды. Следует отметить, что применение АОРs экономически целесообразно только для удаления микроскопических количеств поллютантов на стадии глубокой доочистки [19–22]. В то же время концентрации АФС на выходе с промышленных площадок могут достигать граммовых значений; кроме того, реальные объекты, подвергаемые очистке, могут характеризоваться высокой мутностью, что делает неэффективным применение фотохимических методов.

Для очистки высококонцентрированных стоков могут применяться методы сверхкритического окисления [23, 24]. Однако это требует использования дорогостоящего сложного оборудования, сопровождается высокими затратами энергии и зачастую создает опасные условия труда на производстве. Использование низкотемпературной плазмы в отношении деструкции АФС по сравнению с традиционными химико-технологическими процессами потенциально также является экологически чистым и значительно менее энергозатратным [25]. Основная причина, сдерживающая их применение, связана с тем, что разработанные к настоящему времени источники холодной плазмы технически сложно и экономически невыгодно масштабировать до параметров, необходимых современному потребителю.

Выходом из создавшейся ситуации могло стать применение методов электрохимического окисления, не требующего чрезмерно высоких затрат энергии, обладающего простой аппаратурной схемой и позволяющего в некоторых случаях провести практически полную минерализацию органического поллютанта [26–32]. Микрограммовые количества АФС, оставшиеся после электрохимической обработки, могут быть удалены с помощью АОРs. Изложенное позволило определить цель и задачи настоящего исследования.

Цель работы — определение принципиальной возможности применения метода электродеструкции для очистки водных растворов, содержащих АФС в относительно высоких концентрациях, на примере тетрациклина. Указанная цель потребовала решения следующих задач: 1) определение полноты окисления тетрациклина в условиях электролиза и времени, затрачиваемого на электрохимическую обработку; 2) определение степени минерализации тетрациклина при электролизе; 3) получение первичной информации о метаболитах электрохимического окисления тетрациклина.

Материалы и методы исследования. *Приготовление модельных растворов.* Модельные водные растворы для электроокисления тетрацик-

лина приготовлены на основе его фармацевтической формы — таблеток производства ОАО «ТХФЗ» (Российская Федерация). Согласно инструкции, предоставленной производителем, таблетка содержит активное вещество (тетрациклина гидрохлорид количеством 100 мг) и вспомогательные вещества (сахарозу, стеарат кальция, желатин, картофельный крахмал). В состав оболочки таблетки входят метилцеллюлоза, макрогол-6000, диоксид титана и красители (азорубин и тропеолин-0). Таблетку тетрациклина измельчали в агатовой ступке, после чего необходимое количество препарата взвешивали на аналитических весах и растворяли в 250 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой и температуре 60 °С. Концентрацию тетрациклина в приготовленном растворе определяли фотометрическим методом с использованием фотометра КФК-3 «ЗОМЗ» [15]. Для этого 15 мл анализируемого раствора переносили в колориметрическую пробирку, добавляли 0,5 мл 2,5 М раствора NaOH, после чего содержимое пробирки тщательно перемешивали. Оптическую плотность полученного раствора измеряли при длине волны 400 нм в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм. В интервале концентраций 1...100 мг/л калибровочная зависимость представляла собой прямую линию, проходящую через начало координат ($R^2 = 0,99$).

Электроокисление тетрациклина в модельных растворах. Перед проведением электролиза к 20 мл рабочего раствора, содержащего тетрациклин, добавляли 0,1 М раствора HCl для увеличения электропроводности раствора. Показатель pH полученного раствора определяли потенциометрическим методом, используя стеклянный индикаторный электрод, хлор-серебряный электрод сравнения на универсальном иономере рХ-150. Согласно измерениям, приготовлены две серии растворов: с исходным значением pH = 1,3 и pH = 2,3.

Электроокисление тетрациклина проводили в ячейке с разделенными с использованием керамической диафрагмы (Al_2O_3) пространствами. Рабочие электроды представляли собой сетку платинированного титана ($S_{геом} = 2 \text{ см}^2$). Исходная концентрация тетрациклина, рассчитанная по результатам фотометрического определения, составляла 10...65 мг/л. Объем анодного пространства, в который помещали раствор тетрациклина, равен 100 мл. Катодное пространство (~ 50 мл) заполняли 0,1 М раствором хлороводородной кислоты. Электродеструкцию тетрациклина проводили в гальваностатических условиях при силе тока 0,1...1,0 А (плотность тока $j = 0,05...0,5 \text{ А/см}^2$) с использованием источника постоянного тока

DAZHENG PS-305D (КНР). При проведении электролиза через определенные промежутки времени в течение 30 мин из анолита отбирали пробы, в которых определяли концентрацию тетрациклина и химическое потребление кислорода (ХПК). В условиях более полной деструкции тетрациклина устанавливали концентрации возможных продуктов неполного электроокисления — формальдегида и одноосновных карбоновых кислот. Кроме того, записаны УФ-спектры исходного раствора и раствора, подвергнутого электрохимическому окислению.

Определение химического потребления кислорода растворов. Химическое потребление кислорода (мгО/дм^3) проведено фотометрическим методом согласно ГОСТ 31859–2012. Для этого анализируемую пробу обрабатывали бихроматом калия в сернокислотном растворе в присутствии сульфата серебра, выполняющего роль катализатора и связывающего хлорид-ионы и сульфат ртути(II), использующийся для снижения концентрации хлорид-ионов. Длина волны, на которой измеряли оптическую плотность полученных растворов, зависела от интервала определяемых значений ХПК. В интервале $10 \dots 160 \text{ мгО/дм}^3$ измерения выполнены при $\lambda = 400 \pm 20 \text{ нм}$, в то время как в интервале $160 \dots 800 \text{ мгО/дм}^3$ — при $\lambda = 600 \pm 20 \text{ нм}$. Если $\text{ХПК} = 80 \dots 160 \text{ мгО/дм}^3$, то определение ХПК возможно как при 400 нм , так и при 600 нм .

Определение концентрации альдегидов и карбоновых кислот. Для определения концентрации формальдегида, образование которого возможно при окислении органического поллютанта, проводили цветную реакцию с фенилгидразином и ферроцианидом(III) калия, приводящую к появлению интенсивной красной окраски формаза ($\lambda = 515 \text{ нм}$). Методика определения концентрации одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на уксусную кислоту) в растворе тетрациклина, подвергнутого анодному окислению, основана на цветной реакции взаимодействия кислот с метаванадатом аммония с образованием триванадия оксида аммония и последующем фотометрировании при длине волны 400 нм .

УФ-спектроскопия растворов, подвергшихся электрохимической обработке. Молекулы АФС в процессе электроокислительной деструкции претерпевают сложные химические превращения. Сопоставление спектров позволяет на качественном уровне судить о том, какие составные части рассматриваемых органических молекул подверглись полному или частичному разрушению. Для этого получены УФ-спектры растворов в процессе анодного окисления водного раствора тетрациклина. Измере-

ния проведены с использованием спектрофотометра *GBC Cintra 303* на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Результаты и обсуждение. Раствор, содержащий относительно высокую концентрацию тетрациклина (58 мг/л, ХПК = 153 мгО/дм³), подвергнут электрохимической обработке при силе тока 1 А ($j = 0,5 \text{ А/см}^2$) и рН = 1,3 в течение 30 мин. За первые 15 мин электролиза концентрация тетрациклина снизилась до 8 мг/л (ХПК = 68 мгО/дм³). Через 30 мин после начала электрохимической обработки концентрация тетрациклина составила 7 мг/л, а ХПК = 52 мгО/л. На основании результатов эксперимента сделан вывод о том, что в процессе электролиза произошло полное (87 %) окисление молекулы АФС. Трехкратное уменьшение ХПК, достигнутое при электрохимической обработке, свидетельствует об эффективной минерализации органического поллютанта фармацевтического происхождения. Наиболее быстрое снижение концентрации тетрациклина наблюдалось в первые 15 мин электролиза. Полученные результаты можно рассматривать как положительные.

Для обработки растворов, содержащих примерно 10 мг/л тетрациклина (соответствует его концентрации в сточных водах фармацевтической промышленности), сила тока снижена до 0,2 и 0,1 А в целях уменьшения энергопотребления в процессе электрохимической обработки; рН растворов увеличен до 2,5, что облегчает их обработку на стадии нейтрализации перед сбросом в окружающую среду. В этих условиях также достигнуто эффективное снижение концентрации тетрациклина (рис. 1, а). Различия степени деструкции органического поллютанта при разных значениях плотности тока наблюдались лишь в течение первых 5 мин электролиза. Следовательно, эффективное окисление тетрациклина возможно при относительно небольшой силе тока 0,1...0,2 А ($j = 0,05...0,1 \text{ А/см}^2$), что делает процесс экономически приемлемым.

Кинетика электроокисления тетрациклина в первые 15 мин (рис. 1, б) электролиза хорошо описывается уравнением первого порядка ($R^2 = 0,994$). Константа скорости окисления $0,085 \text{ мин}^{-1}$.

Концентрация одноосновных карбоновых кислот в растворе после 30 мин электрохимической обработки ($j = 0,1 \text{ А/см}^2$) составила 0,88 мг/л (ПДК = 1 мг/л), а формальдегида — 0,03 мг/л (ПДК = 0,05 мг/л). Образующиеся при электролизе карбоновые кислоты можно рассматривать как относительно безвредные продукты неполного окисления тетрациклина. Концентрацию токсичного формальдегида в растворе после электрохимической обработки можно полагать пренебрежимо малой.

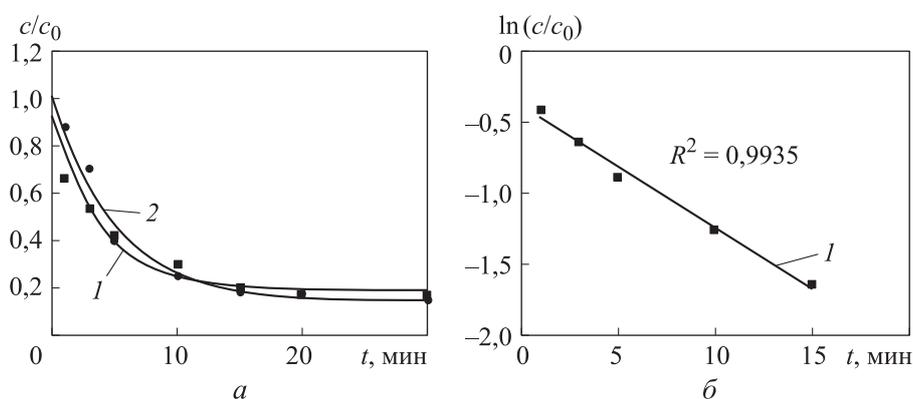


Рис. 1. Зависимости относительной концентрации тетрациклина (а) и концентрации тетрациклина в полулогарифмических координатах (б) от времени электролиза в процессе его электрохимического окисления (исходная концентрация загрязнителя $c_0 = 10$ мг/л; рН = 2,5) при $j = 0,1$ (1) и $0,05$ А/см² (2)

На этом этапе исследований необходимо выяснить степень деструкции системы ароматических колец при электрохимической обработке. Для этого записаны УФ-спектры как в исходном растворе, так и в растворе, полученном после электролиза (рис. 2, А — коэффициент пропускания; λ — длина волны). На спектре исходного раствора видна полоса

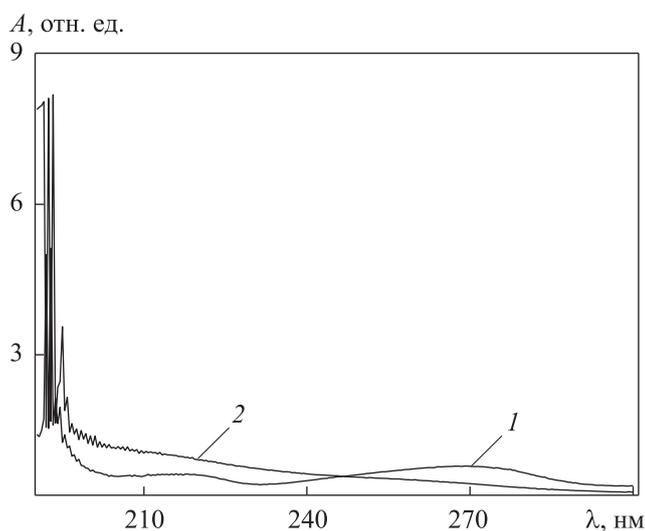


Рис. 2. УФ-спектры раствора тетрациклина до (1) и после (2) электрохимической обработки (исходная концентрация тетрациклина $c_0 = 10$ мг/л; рН = 2,5; $j = 0,1$ А/см²)

поглощения в области 260...280 нм, вызванная поглощением ароматических колец в молекуле поллютанта. После 30 мин электролиза эти полосы полностью исчезают, что связано с разрушением ароматической структуры молекулы. Более высокое поглощение в области 200 нм может быть связано с наличием активных форм кислорода в растворе, подвергшемся электрохимической обработке.

Заключение. Установлено, что процесс электрохимической обработки можно использовать для эффективной деструкции тетрациклина, относящегося к АФС. При исходной концентрации 10...60 мг/л за первые 30 мин электролиза концентрация поллютанта уменьшается (85...90 %). Процесс окисления АФС сопровождается трехкратным снижением ХПК. Образующиеся в процессе окисления одноосновные карбоновые кислоты менее опасны с позиции воздействия на окружающую природную среду и характеризуются высокой степенью биodeградации. Электроокисление тетрациклина сопровождается разрушением ароматической системы его молекулы, что, по-видимому, и приводит к его полной минерализации. Разрушение основной молекулы тетрациклина приводит к полной инактивации бактерицидных свойств, и вода может быть доочищена с использованием традиционных методов биологической очистки. Растворы после электролиза, содержащие неопасные для станций биологической очистки количества тетрациклина, вероятно, могут быть доочищены до уровня ПДК сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения с использованием AOPs.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Miniero R., Dellatte E., Di Domenico A. Toxicology and ecotoxicology of persistent organic microcontaminants in aquatic systems. *Ann Ist. Super Sanita*, 2002, vol. 38, no. 2, pp. 131–135.
- [2] Wang P., He Y.-L., Huang C.-H. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine. *Water Res.*, 2011, vol. 45, iss. 4, pp. 1838–1846.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.039>
- [3] Gu C., Karthikeyan K.G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, iss. 8, pp. 2660–2667.
DOI: <https://doi.org/10.1021/es048603o>
- [4] Wen X., Jia Y., Li J. Degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude lignin peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium* — a white rot fungus. *Chemosphere*, 2009, vol. 75, iss. 8, pp. 1003–1007.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.052>

- [5] Li C., Xu Y., Song W. Pollution characteristics and risk assessment of typical antibiotics and persistent organic pollutants in reservoir water sources. *Water*, 2023, vol. 15, iss. 2, art. 259. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15020259>
- [6] Younes H.A., Mahmoud H.M., Abdelrahman M.M., et al. Seasonal occurrence, removal efficiency and associated ecological risk assessment of three antibiotics in a municipal wastewater treatment plant in Egypt. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2019, vol. 12, art. 100239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100239>
- [7] Gomez-Pacheco C.V., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., et al. Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. *Chem. Eng. J.*, 2012, vol. 187, pp. 89–95. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.096>
- [8] Hao R., Xiao X., Zuo X., et al. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *J. Hazard. Mater.*, 2012, vol. 209–210, pp. 137–145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006>
- [9] Kim H.-Y., Lee I.-S., Oh J.-E. Human and veterinary pharmaceuticals in the marine environment including fish farms in Korea. *Sci. Total Environ.*, 2017, vol. 579, pp. 940–949. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.039>
- [10] Qiao M., Ying G.-G., Singer A.C., et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment. *Environ. Int.*, 2018, vol. 110, pp. 160–172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.016>
- [11] Pan M., Chu L.M. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in soils from wastewater irrigation areas in the Pearl River Delta region, southern China. *Sci. Total Environ.*, 2018, vol. 624, pp. 145–152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.008>
- [12] Tiwari A., Kurittu P., Al-Mustapha A.I., et al. Wastewater surveillance of antibiotic-resistant bacterial pathogens: a systematic review. *Front Microbiol.*, 2022, vol. 13, art. 977106. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.977106>
- [13] Kuzin E., Averina Yu., Kurbatov A., et al. Titanium-containing coagulants in wastewater treatment processes in the alcohol industry. *Processes*, 2022, vol. 10, iss. 3, art. 440. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10030440>
- [14] 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.*, 2022, vol. 55, no. 11, pp. 1245–1249. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02565-7>
- [15] Emzhina V.V., Kuzin E.N., Babusenko E.S., et al. Photodegradation of tetracycline in presence of H₂O₂ and metal oxide-based catalysts. *J. Water Process Eng.*, 2021, vol. 39, art. 101696. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101696>
- [16] Prieto-Rodriguez L., Oller I., Klamerth N., et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Res.*, 2013, vol. 47, iss. 4, pp. 1521–1528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.002>

- [17] Thiruvenkatachari R., Vigneswaran S., Moon I.S. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (journal review). *Korean J. Chem. Eng.*, 2008, vol. 25, no. 1, pp. 64–72. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8>
- [18] de Ilurdoz M.S., Sadhwani J.J., Reboso J.V. Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment — a review. *J. Water Process Eng.*, 2022, vol. 45, art. 102474. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102474>
- [19] Magureanu M., Mandache N.B., Parvulescu V.I. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res.*, 2015, vol. 81, pp. 124–136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.037>
- [20] Jiao J., Li Y., Song Q., et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by free radicals in advanced oxidation processes. *Materials*, 2022, vol. 15, iss. 22, art. 8152. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15228152>
- [21] Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *J. Environ. Manage.*, 2018, vol. 219, pp. 189–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- [22] Иванцова Н.А., Захарова Д.С., Ветрова М.А. Исследование процессов фотоокисления водного раствора нитрофураля. *Журнал Сибирского Федерального университета. Сер. Химия*, 2022, т. 15, № 4, с. 507–517. EDN: FWOBEC
- [23] Mylapilli S.V.P., Reddy S.N. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, iss. 3, art. 103165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103165>
- [24] Johnston J., Hannah R., Cunningham V., et al. Destruction of pharmaceutical and biopharmaceutical wastes by the modar supercritical water oxidation process. *Nat. Biotechnol.*, 1988, vol. 6, pp. 1423–1427. DOI: <https://doi.org/10.1038/nbt1288-1423>
- [25] Gushchin A., Grinevich V., Kvitkova E., et al. Reducing the toxicity of tetracycline solutions and the kinetics of its decomposition under the action of DBD in oxygen. *Plasma Med.*, 2019, vol. 9, iss. 2, pp. 101–110. DOI: <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.2019031459>
- [26] Trelu C., Chaplin B.P., Coetsier C., et al. Electro-oxidation of organic pollutants by reactive electrochemical membranes. *Chemosphere*, 2018, vol. 208, pp. 159–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.026>
- [27] Lan Y., Coetsier C., Causserand Ch., et al. An experimental and modelling study of the electrochemical oxidation of pharmaceuticals using a boron-doped diamond anode. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 333, pp. 486–494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.164>
- [28] Yang Y., Ramos N.C., Clark J.A., et al. Electrochemical oxidation of pharmaceuticals in synthetic fresh human urine: using selective radical quenchers to reveal the dominant degradation pathways and the scavenging effects of individual urine constituents. *Water Res.*, 2022, vol. 221, art. 118722. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118722>

[29] Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М. и др. Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии. *Теоретические основы химической технологии*, 2019, т. 53, № 5, с. 483–492. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040357119050026>

[30] Da Silva S.W., Welter J.B., Albornoz L.L., et al. Advanced electrochemical oxidation processes in the treatment of pharmaceutical containing water and wastewater: a review. *Curr. Pollution Rep.*, 2021, vol. 7, no. 2, pp. 146–159. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40726-021-00176-6>

[31] Якушин Р.В., Чистолонова А.В., Болдырев В.С. и др. Исследование жидкофазного окисления алифатических спиртов при плазмохимической обработке воды. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2021, № 1 (94), с. 92–108. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-1-92-108>

[32] Лубин А.А., Якушин Р.В., Ощепков М.С. и др. Плазмохимический синтез нитропроизводных аценафтена в поле токов высокой частоты при пониженном давлении. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 4 (109), с. 123–140. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-123-140>

Кузин Евгений Николаевич — д-р техн. наук, доцент 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).

Чурина Алина Антоновна — лаборант кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Кузнецов Виталий Владимирович — д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Аверина Юлия Михайловна — канд. техн. наук, доцент, заведующая кафедрой логистики и экономической информатики РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Болдырев Вениамин Станиславович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Кузин Е.Н., Иванцова Н.А., Чурина А.А. и др. Анодная деструкция тетрациклина в водных растворах. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2025, № 3 (120), с. 114–130. EDN: POLIXK

ANODIC DEGRADATION OF TETRACYCLINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

E.N. Kuzin¹

kuzin.e.n@muctr.ru

N.A. Ivantsova¹

ivantsova.n.a@muctr.ru

A.A. Churina¹

191096@muctr.ru

V.V. Kuznetsov¹

kuznetsov.v.vl@muctr.ru

Yu.M. Averina¹

averinajm@mail.ru

V.S. Boldyrev²

boldyrev.v.s@bmstu.ru

¹ Mendeleev University, Moscow, Russian Federation

² BMSTU, Moscow, Russian Federation

Abstract

The article investigated the process of electrochemical destruction of tetracycline on a platinum titanium electrode; the process is realized in a stationary cell with separated cathode and anode spaces. The oxidation process is carried out in the anode chamber, varying the current density in the range of 0.05–0.5 A/cm². It is established that at the initial concentration of the pollutant 10–60 mg/l, the degree of its oxidation reaches 85–90 %. This is acceptable for the initial treatment of highly concentrated wastewater containing tetracycline. Further post-treatment can be carried out by Advanced Oxidation Processes (AOPs). It is proved that the kinetics of tetracycline electrooxidation in aqueous solutions can be described by a first-order equation. The process of electrooxidation proceeds at relatively low energy consumption, which allows it to be used as a pretreatment. A threefold decrease in chemical oxygen consumption after electrolysis indicates a fairly complete degree of mineralization of the pollutant. It is determined that the electrochemical oxidation of tetracycline occurs with the destruction of its aromatic system. This is confirmed by UV spectroscopy data. Relatively non-toxic carboxylic acids are formed as products of incomplete oxidation of an organic pollutant. Based on the conducted studies, it is concluded that anodic oxidation can be recommended for the treatment of water bodies with relatively high (10–100 mg/l) concentrations of tetracycline

Keywords

Electrochemical treatment, wastewater, antibiotics, oxidation, organic pollutants

Received 08.04.2024

Accepted 09.07.2024

© Author(s), 2025

The work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 23-23-00067)

REFERENCES

- [1] Miniero R., Dellatte E., Di Domenico A. Toxicology and ecotoxicology of persistent organic microcontaminants in aquatic systems. *Ann Ist. Super Sanita*, 2002, vol. 38, no. 2, pp. 131–135.
- [2] Wang P., He Y.-L., Huang C.-H. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine. *Water Res.*, 2011, vol. 45, iss. 4, pp. 1838–1846.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.039>
- [3] Gu C., Karthikeyan K.G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, iss. 8, pp. 2660–2667.
DOI: <https://doi.org/10.1021/es048603o>
- [4] Wen X., Jia Y., Li J. Degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude lignin peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium* — a white rot fungus. *Chemosphere*, 2009, vol. 75, iss. 8, pp. 1003–1007.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.052>
- [5] Li C., Xu Y., Song W. Pollution characteristics and risk assessment of typical antibiotics and persistent organic pollutants in reservoir water sources. *Water*, 2023, vol. 15, iss. 2, art. 259. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15020259>
- [6] Younes H.A., Mahmoud H.M., Abdelrahman M.M., et al. Seasonal occurrence, removal efficiency and associated ecological risk assessment of three antibiotics in a municipal wastewater treatment plant in Egypt. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2019, vol. 12, art. 100239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100239>
- [7] Gomez-Pacheco C.V., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., et al. Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. *Chem. Eng. J.*, 2012, vol. 187, pp. 89–95. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.096>
- [8] Hao R., Xiao X., Zuo X., et al. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *J. Hazard. Mater.*, 2012, vol. 209–210, pp. 137–145.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006>
- [9] Kim H.-Y., Lee I.-S., Oh J.-E. Human and veterinary pharmaceuticals in the marine environment including fish farms in Korea. *Sci. Total Environ.*, 2017, vol. 579, pp. 940–949. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.039>
- [10] Qiao M., Ying G.-G., Singer A.C., et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment. *Environ. Int.*, 2018, vol. 110, pp. 160–172.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.016>
- [11] Pan M., Chu L.M. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in soils from wastewater irrigation areas in the Pearl River Delta region, southern China. *Sci. Total Environ.*, 2018, vol. 624, pp. 145–152.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.008>

- [12] Tiwari A., Kurittu P., Al-Mustapha A.I., et al. Wastewater surveillance of antibiotic-resistant bacterial pathogens: a systematic review. *Front Microbiol.*, 2022, vol. 13, art. 977106. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.977106>
- [13] Kuzin E., Averina Yu., Kurbatov A., et al. Titanium-containing coagulants in wastewater treatment processes in the alcohol industry. *Processes*, 2022, vol. 10, iss. 3, art. 440. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10030440>
- [14] 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.*, 2022, vol. 55, no. 11, pp. 1245–1249. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02565-7>
- [15] Emzhina V.V., Kuzin E.N., Babusenko E.S., et al. Photodegradation of tetracycline in presence of H₂O₂ and metal oxide-based catalysts. *J. Water Process Eng.*, 2021, vol. 39, art. 101696. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101696>
- [16] Prieto-Rodriguez L., Oller I., Klammerth N., et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Res.*, 2013, vol. 47, iss. 4, pp. 1521–1528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.002>
- [17] Thiruvenkatachari R., Vigneswaran S., Moon I.S. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (journal review). *Korean J. Chem. Eng.*, 2008, vol. 25, no. 1, pp. 64–72. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8>
- [18] de Ilurdoz M.S., Sadhwani J.J., Reboso J.V. Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment — a review. *J. Water Process Eng.*, 2022, vol. 45, art. 102474. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102474>
- [19] Magureanu M., Mandache N.B., Parvulescu V.I. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res.*, 2015, vol. 81, pp. 124–136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.037>
- [20] Jiao J., Li Y., Song Q., et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by free radicals in advanced oxidation processes. *Materials*, 2022, vol. 15, iss. 22, art. 8152. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15228152>
- [21] Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *J. Environ. Manage.*, 2018, vol. 219, pp. 189–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- [22] Ivantsova N.A., Zakharova D.S., Vetrova M.A. Investigation of the processes of photooxidation of an aqueous solution of nitrofurazone. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Ser. Khimiya* [Journal of Siberian Federal University. Chemistry], 2022, vol. 15, no. 4, pp. 507–517 (in Russ.). EDN: FWOBEC
- [23] Mylapilli S.V.P., Reddy S.N. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, iss. 3, art. 103165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103165>

- [24] Johnston J., Hannah R., Cunningham V., et al. Destruction of pharmaceutical and biopharmaceutical wastes by the modar supercritical water oxidation process. *Nat. Biotechnol.*, 1988, vol. 6, pp. 1423–1427. DOI: <https://doi.org/10.1038/nbt1288-1423>
- [25] Gushchin A., Grinevich V., Kvitkova E., et al. Reducing the toxicity of tetracycline solutions and the kinetics of its decomposition under the action of DBD in oxygen. *Plasma Med.*, 2019, vol. 9, iss. 2, pp. 101–110. DOI: <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.2019031459>
- [26] Trelu C., Chaplin B.P., Coetsier C., et al. Electro-oxidation of organic pollutants by reactive electrochemical membranes. *Chemosphere*, 2018, vol. 208, pp. 159–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.026>
- [27] Lan Y., Coetsier C., Causserand Ch., et al. An experimental and modelling study of the electrochemical oxidation of pharmaceuticals using a boron-doped diamond anode. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 333, pp. 486–494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.164>
- [28] Yang Y., Ramos N.C., Clark J.A., et al. Electrochemical oxidation of pharmaceuticals in synthetic fresh human urine: using selective radical quenchers to reveal the dominant degradation pathways and the scavenging effects of individual urine constituents. *Water Res.*, 2022, vol. 221, art. 118722. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118722>
- [29] Bogomolov B.B., Boldyrev V.S., Zubarev A.M., et al. Intelligent logical information algorithm for choosing energy- and resource-efficient chemical technologies. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2019, vol. 53, no. 5, pp. 709–718. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579519050270>
- [30] Da Silva S.W., Welter J.B., Alborno L.L., et al. Advanced electrochemical oxidation processes in the treatment of pharmaceutical containing water and wastewater: a review. *Curr. Pollution Rep.*, 2021, vol. 7, no. 2, pp. 146–159. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40726-021-00176-6>
- [31] Yakushin R.V., Chistolina A.V., Boldyrev V.S., et al. Research of liquid phase oxidation of aliphatic alcohols in plasma chemical water treatment. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2021, no. 1 (94), pp. 92–108 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-1-92-108>
- [32] Lubin A.A., Yakushin R.V., Oshchepkov M.S., et al. Acenaphthene nitro derivatives plasma-chemical synthesis in the high-frequency currents field at reduced pressure. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, no. 4 (109), pp. 123–140 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-123-140>

Kuzin E.N. — Dr. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

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

Churina A.A. — Technician, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Kuznetsov V.V. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Averina Yu.M. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Head of the Department of Logistics and Economic Informatics, Mendeleev University (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Boldyrev V.S. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, BMSTU (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Kuzin E.N., Ivantsova N.A., Churina A.A., et al. Anodic degradation of tetracycline in aqueous solutions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2025, no. 3 (120), pp. 114–130 (in Russ.). EDN: POLIXK