

## КАВИТАЦИОННАЯ АКТИВАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ АМОКСИЦИЛЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Д.Г. Асеев

aseev.denis.g@gmail.com

БИП СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация

---

### Аннотация

Антибиотики являются экотоксикантами и несут потенциальный риск для водной среды. Поскольку они регулярно выявляются в сточных водах, необходимы эффективные методы их деструкции. Комбинированные окислительные методы активно исследуют и внедряют в качестве средства окислительной деструкции устойчивых органических загрязнителей, включая антибиотики в водной среде. Их эффективность достигается вследствие интенсивного образования активных форм кислорода. Сконструирован и изготовлен лабораторный стенд и установлена принципиальная возможность реализации процесса окислительной деструкции антибиотика амоксициллина персульфатом при совместном воздействии гидродинамической и акустической кавитаций. Определены кинетические закономерности и оптимальные условия окислительной деструкции и минерализации амоксициллина в модельных водных растворах. Приведена сравнительная оценка индивидуальных, комбинированных и гибридных окислительных систем. Максимальная степень деструкции (90 %) и минерализации амоксициллина (33 %) достигается только в гибридной системе ГАК/ПС/ $Fe^{2+}$ . Экспериментально методом ингибирования радикальных реакций доказано, что в окислении амоксициллина в гибридной системе ГАК/ПС/ $Fe^{2+}$  принимают участие как  $SO_4^{\bullet-}$ , так и  $HO^{\bullet}$ -радикалы. Проведены оценка токсичности продуктов окислительной деструкции амоксициллина методами биотестирования. Полученные данные, характеризующие гибридную систему ГАК/ПС/ $Fe^{2+}$ , показывают большой потенциал для эффективной окислительной

### Ключевые слова

*Амоксициллин, акустическая кавитация, гидродинамическая кавитация, гибридная окислительная система, активные формы кислорода, сульфатные анион-радикалы, фентон-подобная окислительная система*

---

деструкции биорезистентных органических загряз- Поступила 26.02.2024  
няющих веществ и могут быть использованы при Принята 27.05.2024  
масштабировании процесса в пилотных испытаниях © Автор(ы), 2024

---

*Работа выполнена в рамках госзадания БИП СО РАН (проект FWSU-2021-0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ)*

**Введение.** В настоящее время растет интерес к проблемам очистки сточных вод, что обусловлено наличием разнообразных загрязняющих веществ, которые поступают из различных производственных источников. Основное внимание уделяется негативным последствиям присутствия фармацевтических препаратов и их метаболитов в сточных водах с учетом важности эффективного удаления перечисленных веществ. Антибиотики как один из типов фармацевтических препаратов регулярно обнаруживаются в сточных водах [1]. Ввиду их устойчивости к обычным процессам очистки на муниципальных очистных сооружениях существует риск их попадания в природные воды [2]. Эти остаточные антибиотики представляют собой серьезную угрозу для здоровья человека и экологической безопасности ввиду их острой и хронической токсичности, а также выработки резистентности у болезнетворных микроорганизмов. Амоксициллин (АМЦ) — наиболее часто используемый антибиотик. Вследствие плохого метаболизма и биоразлагаемости АМЦ и его побочные продукты можно обнаружить в поверхностных и подземных водах, а также питьевой воде [3]. Кроме того, он устойчив в окружающей среде и не полностью разлагается в процессах очистки сточных вод [4]. В связи с этим необходимо разработать эффективные методы деструкции антибиотиков в сточных водах. Среди традиционных технологий наиболее широко применяемыми и экономически эффективными средствами для деструкции устойчивых органических загрязнителей, включая антибиотики, в настоящее время являются комбинированные (гибридные) окислительные методы (КОМ) [5].

Комбинированные окислительные методы представляют собой экологически безопасные методы очистки воды, которые базируются на *in situ* генерации активных форм кислорода (АФК), приводящих к разрушению целевого загрязнителя в воде [6]. Разнообразные КОМ включают в себя различные методы генерации АФК: химические, фотохимические, электрохимические, кавитационные [7–9] и др. Однако по отдельности методы очистки воды оказываются неэффективными в борьбе с различными видами трудноудаляемых органических загрязнителей. Они не всегда полностью разрушают загрязнители и иногда приводят к образованию токсичных по-

бочных продуктов [10]. Разработка КОМ на основе кавитационного метода, который объединяет два или более отдельных метода, может значительно улучшить эффективность окислительной деструкции органических загрязнителей при очистке сточных вод за счет сокращения времени и повышения уровня минерализации [11].

Кавитация представляет собой явление, включающее в себя образование, рост и схлопывание разрыва сплошности в жидкой среде [12]. Другими словами, процесс порождает появление микропузырьков, которые достигают критического размера, а затем резко схлопываются, создавая необычные условия температуры (5 000 К) и давления (1000 атм) [13]. Акустическая (АК) и гидродинамическая (ГК) кавитации представляют собой два простых метода, в которых происходит генерация АФК. Оба метода широко изучаются для окислительной деструкции органических загрязнителей в воде [14, 15]. Несмотря на заметные внешние различия, на маломасштабном уровне принципы образования микропузырьков в методах ГК и АК одинаковы. Однако использовать АК совместно с ГК независимо или в комбинации с другими КОМ при очистке воды стали относительно недавно. Применение совместного процесса гидродинамической и акустической кавитации (ГАК) для окислительной деструкции антибиотиков в воде представляет многообещающую альтернативу [16–18].

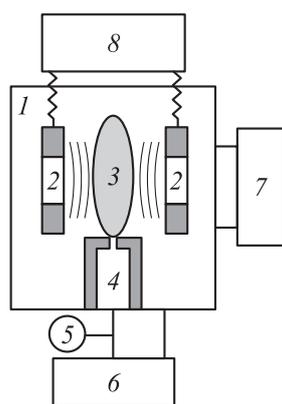
В настоящее время большое внимание уделяется новым КОМ на основе сульфатного анион радикала ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), который обладает большей селективностью при деструкции органических веществ посредством электронного переноса и более длительным периодом полураспада ( $\approx 40$  мкс), чем  $\text{HO}^\bullet$  ( $\approx 20$  нс) [19]. В качестве источника  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , как правило, используют слабый окислитель: персульфат калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , ПС). Для его активации применяют различные методы, включая термическое воздействие, УФ-излучение, кавитационное воздействие, гомогенные и гетерогенные катализаторы [20]. Применение кавитации для активации ПС позволяет значительно увеличить эффективность окислительной деструкции органических соединений, поскольку многократно повышается вероятность образования АФК [21].

*Цель работы* — выявление кинетических закономерностей процессов окислительной деструкции антибиотиков (на примере *бета*-лактаминового антибиотика АМЦ) в водных растворах ПС при совместном воздействии ГАК (высокочастотный ультразвук 1,7 МГц).

**Объекты и методы исследования.** Исследования проводили на растворах антибиотика АМЦ ( $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ , «Хемофарм», Сербия) концентрацией 54,7 мкМ (20 мг/л), приготовленных на дистиллированной воде

(рН =  $5,6 \pm 0,2$ , УЭП 2 мкСм/см). Использовали сульфат железа (II) (100 %, *Scharlab*, Испания), пероксидисульфат калия, сульфат натрия, хлорид натрия, карбонат натрия, метиловый спирт, *трет*-бутиловый спирт (ч.д.а., ООО «Химреактивснаб», Россия). Для регулировки рН реакционных смесей использовали 0,1 N NaOH и 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Исследования проводили на экспериментальной установке (рис. 1) с термостатированием, состоящей из кавитационной камеры, вертикального многоступенчатого центробежного насоса *Grundfos CRNE1-15* с встроенным частотным преобразователем и генератора высокочастотного ультразвука (50 Вт). Эксперименты выполняли в циркуляционном режиме (объем обрабатываемого раствора 6,4 л) при давлении гидродинамического потока  $5 \pm 0,25$  атм (400 Вт) и постоянной температуре 25 °С. Основные элементы установки, контактирующие с обрабатываемым раствором, изготовлены из коррозионно-стойкой стали. Потребление электроэнергии контролировали с использованием энергомонитора (*Voltcraft Energie Monitor 3000*, *Conrad Electronic SE*, Германия, точность  $\pm 1$  %).



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

- 1 — кавитационная камера;
- 2 — высокочастотные пьезоэлементы;
- 3 — кавитационное облако;
- 4 — форсунка; 5 — манометр;
- 6 — насос; 7 — термостат; 8 — генератор высокой частоты 1,7 МГц

Кавитационная камера представляет собой цилиндрический резервуар с встроенным в дно устройством для создания гидродинамической кавитации в виде форсунки из титана (диаметр выходного отверстия 4 мм, внутренний диаметр 10 мм, высота 30 мм) и двумя коаксиально выровненными пьезокерамическими преобразователями (диски диаметром 2 см) — источниками высокочастотного ультразвука (1,7 МГц).

Изменение концентрации АМЦ в растворе контролировали методом ВЭЖХ на платформе для жидкостной хроматографии *Agilent 1260 Infinity* с диодно-матричным УФ-детектором (колонка *Zorbax SB-C18* 4,6 × 150 мм). Объем пробы 100 мкл, температура колонки 25 °С, элюент — ацетонитрил : фосфорная кислота (0,1 %) (20 : 80). Скорость элюирования

0,3 мл/мин. Для детектирования использовали диодно-матричный детектор, длина волны 230 нм. Перед анализом пробы отфильтровывали на мембранных фильтрах ФМПТФЭ 0,45 мкм («Владисарт», Россия).

Степень минерализации органических субстратов оценивали по изменению концентрации растворенного органического углерода (РОУ), определяемого на приборе *Shimadzu TOC-L CSN* (предел обнаружения 50 мкг/л). Калибровку прибора проводили по стандартным образцам калия фталевокислого кислого и натрия углекислого кислого.

Эффективность процесса окислительной деструкции целевого соединения оценивали по изменению его концентрации в обрабатываемом растворе

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

минерализацию — по изменению концентрации РОУ в момент времени  $\tau$ :

$$M = \left(1 - \frac{\text{РОУ}_{\tau}}{\text{РОУ}_0}\right) \cdot 100 \%.$$

Здесь  $C_0$ ,  $\text{РОУ}_0$ ,  $C_{\tau}$ ,  $\text{РОУ}_{\tau}$  — исходные концентрации и концентрации в момент времени  $\tau$  (мин).

Токсичность продуктов определяли по ингибированию люминесценции рекомбинированного штамма *E. coli K12 TG1*, несущих *lux*-опероны морских люминесцентных бактерий *Photobacterium leiognathi* (тест-система «Эколюм»<sup>1</sup>) [22]. Биосенсор «Эколюм» восстанавливали из лиофилизированного состояния, выдерживая в дистиллированной воде в течение 30 мин при температуре 4 °С для реактивации биолюминесценции. Интенсивность биолюминесценции измеряли на приборе «Биотокс 10М». Измерение токсичности проводили по схеме контроль–проба и повторяли три раза. Индекс токсичности определяли через 30 мин по формуле

$$T = \left(\frac{I_0 - I}{I_0}\right) \cdot 100 \%,$$

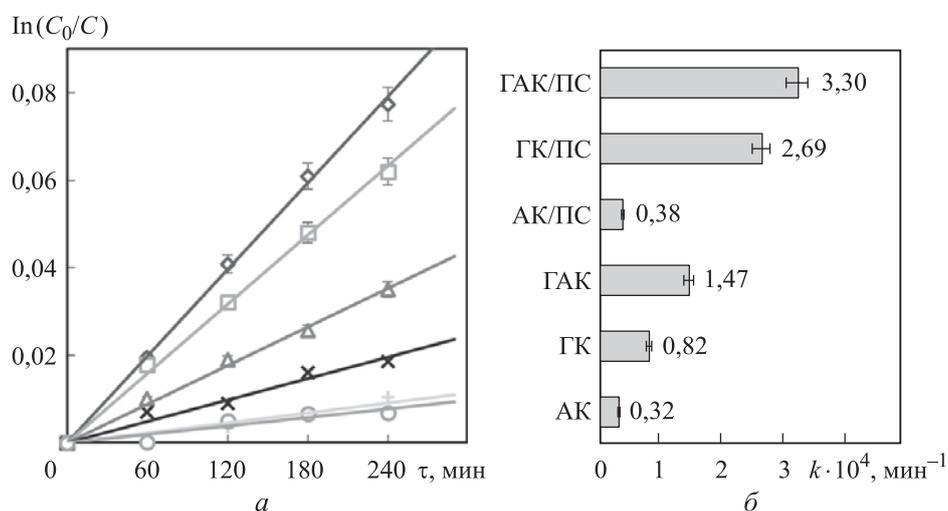
где  $I_0$ ,  $I$  — интенсивность (импульс/с) свечения контроля и опыта при фиксированном времени экспозиции исследуемого раствора с тест-объектом. Методика допускает три пороговых уровня индекса токсичности:

---

<sup>1</sup> Разработана в лаборатории биологически активных веществ кафедры микробиологии биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

1)  $T < 20$  нетоксичен 2)  $20 < T < 50$  образец токсичен; 3)  $T > 50$  образец сильно токсичен.

**Экспериментальная часть.** Проведена сравнительная оценка кинетики окисления АМЦ в индивидуальных системах АК и ГК, комбинированных системах АК/ПС, ГК/ПС, ГАК (совместное воздействие АК и ГК в одном реакторе) и гибридной окислительной системе ГАК/ПС. Экспериментально установлено, что максимальная скорость окисления АМЦ наблюдается в гибридной системе ГАК/ПС при совместном воздействии АК и ГК, прежде всего вследствие кавитационной активации окислителя, так как АМЦ с ПС в обычных условиях практически не взаимодействует (рис. 2).



**Рис. 2.** Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых (а) и константы скорости деструкции АМЦ (б) в окислительных системах АК (○), АК/ПС (×), ГК (+), ГАК (△), ГК/ПС (□), ГАК/ПС (◇) ([ПС] : [АМЦ] = 40, рН<sub>0</sub> = 5,6)

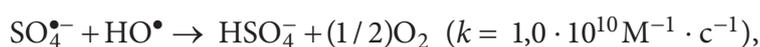
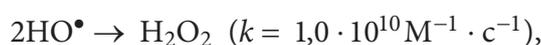
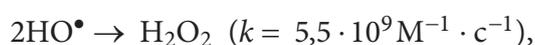
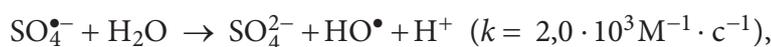
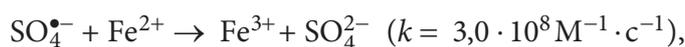
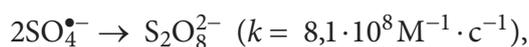
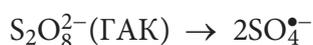
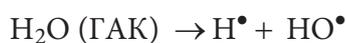
Обращает на себя внимание возникающая синергия в процессах. Так, синергия метода ГАК составляет 29 %, что означает увеличение деструкции АМЦ в 1,29 раза в отличие от суммы отдельных методов АК + ГК, а для метода ГАК/ПС — 8 %:

$$\frac{k_{\text{ГАК}}}{k_{\text{ГК}} + k_{\text{АК}}} = 1,9, \quad \frac{k_{\text{ГАК/ПС}}}{k_{\text{ГК/ПС}} + k_{\text{АК/ПС}}} = 1,08.$$

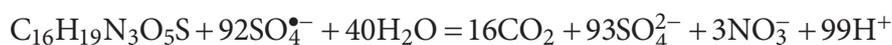
Полученный результат демонстрирует идею метода ГАК, объединяющего преимущества отдельных методов АК и ГК. При этом отдельные недостатки методов АК и ГК нивелируются. Синергетический эффект можно

объяснить образованием большого числа кавитирующих микропузырьков, которые попадают в зону ультразвукового воздействия. Это достигается путем направления струи обрабатываемой воды между двумя источниками ультразвука. Такое распределение увеличивает число колебаний и эффективных коллапсов кавитирующих микропузырьков. В результате образуется больше АФК, чем при использовании отдельно взятых методов.

Для интенсификации процесса окисления АМЦ рассмотрим гибридную фентон-подобную окислительную систему ГАК/ПС/ $\text{Fe}^{2+}$ , в которой одновременно возможно реализовать условия как для кавитационной активации ПС, так и для его активации ионами  $\text{Fe}^{2+}$  [23]:



В гибридной окислительной системе ГАК/ПС/ $\text{Fe}^{2+}$  при мольном соотношении [ПС] : [АМЦ] = 40, что составляет 87 % стехиометрически необходимого количества окислителя, рассчитанного по уравнению реакции полного окисления АМЦ



эффективность процесса окислительной деструкции значительно возрастает и достигает 58 %, а минерализация РОУ — 11 % (через 240 мин обработки).

Следует отметить, что в диапазоне значений мольных соотношений [ПС] : [АМЦ] = 10–40 начальная скорость реакции окисления АМЦ в системе ГАК/ПС/ $\text{Fe}^{2+}$  увеличивается незначительно, эффективность окислительной деструкции целевого соединения и минерализация РОУ возрастают

(табл. 1). Полученные результаты хорошо согласуются с выводами, приведенным в [24], о том, что сочетание нескольких видов активации способствует более быстрому и эффективному образованию АФК из ПС.

Таблица 1

**Влияние концентрации окислителя, катализатора и рН среды на начальную скорость реакции окисления АМЦ, эффективность конверсии и минерализации в системе ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup>**

[Fe <sup>2+</sup> ], мкМ	[ПС] : [АМЦ]	W <sub>0</sub> , мкМ/мин	E, %	M, %
<i>pH = 3,5</i>				
100	10	1,37	35	0
	20	1,32	46	8
	30	1,62	58	12
	40	1,48	58	11
150	40	2,40	77	19
	50	2,79	69	16
200	50	3,39	90	18
<i>pH = 5,6</i>				
200	50	2,72	78	30
250	10	2,13	46	11
	60	2,56	90	33
250*	10	2,09	42	0
	60	2,72	79	0
* Без ГАК.				

Оптимизация концентрации Fe<sup>2+</sup> является ключевым параметром при проведении фентон-подобных процессов, поскольку излишнее количество железа может снизить эффективность деструкции целевого соединения в результате возможных реакций, не связанных с целевым расходом радикалов. Экспериментально установлено, что концентрация Fe<sup>2+</sup> существенно влияет на кинетику окисления АМЦ в системе ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup> (см. табл. 1). При увеличении концентрации Fe<sup>2+</sup> в пределах 100...200 мкМ при соотношении [ПС] : [АМЦ] = 40 начальная скорость реакции окисления АМЦ возрастает в 1,6 раза, степень деструкции — от 58 до 77 %, минерализация РОУ — от 11 до 19 %. При соотношении [ПС] : [АМЦ] = 50 и увеличении концентрации Fe<sup>2+</sup> от 150 до 200 мкМ начальная скорость реакции окисления АМЦ возрастает в 1,2 раза, а степень деструкции — от 69 до 90 % после двухчасовой обработки, минерализация РОУ изменяется незначительно.

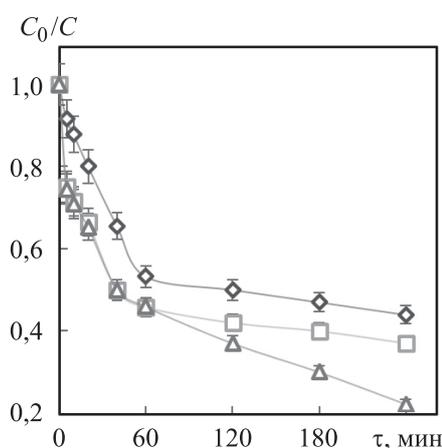
В гибридной фентон-подобной окислительной системе ГАК/ПС/ $\text{Fe}^{2+}$  по сравнению с железоперсульфатной системой ПС/ $\text{Fe}^{2+}$  наряду с повышением эффективности окислительной деструкции целевого соединения наблюдается минерализация РОУ, что свидетельствует об эффективности и глубине протекающих процессов.

Значение pH раствора является важным фактором, влияющим на окислительную деструкцию органических веществ при использовании ПС [25], поскольку он определяет типы образующихся в растворе свободных радикалов и их окислительную способность [26]. При увеличении pH раствора молекулы АМЦ теряют протоны и АМЦ может нести до трех отрицательных зарядов ( $pK_a = 2,4; 7,4; 9,6$ ). Поскольку сила взаимодействия с молекулой сульфатного радикала уменьшается, скорость должна снижаться. В то же время сульфатные радикалы трудно активируются и нестабильны в щелочных условиях. При нахождении реакционной системы в кислых условиях радикалы в системе представлены преимущественно  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , в нейтральных или слабощелочных —  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  и  $\bullet\text{OH}$ , а в сильнощелочных условиях —  $\bullet\text{OH}$  [27].

Экспериментально установлено, что влияние pH среды в диапазоне 3,5–5,6 на кинетику деструкции АМЦ в системе ГАК/ПС/ $\text{Fe}^{2+}$  незначительно, эффективность деструкции целевого соединения снижается на 12 % при увеличении pH от 3,5 до 5,6, но наблюдается увеличение минерализации РОУ на 12 %.

Для установления роли гидроксильных и сульфатных радикалов в гибридной окислительной системе ГАК/ПС/ $\text{Fe}^{2+}$  проведены эксперименты с добавлением ингибиторов радикальных реакций — метилового и *трет*-бутилового спиртов. Основываясь на различных скоростях взаимодействия свободных радикалов со спиртами, которые играют роль «ловушек», можно выявить вклад АФК в окислительный процесс. Так, константы скорости взаимодействия с  $\text{HO}^\bullet$  у метанола  $9,7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [28], *трет*-бутанола  $6,0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [28] и АМЦ  $3,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [29], а с  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  у метанола  $1,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [28], *трет*-бутанола  $4,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [28] и АМЦ  $3,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [30]. Анализируя константы взаимодействия радикалов со спиртами, можно заключить следующее: метанол будет взаимодействовать как с  $\bullet\text{OH}$ , так и  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , тогда как *трет*-бутанол взаимодействует преимущественно с  $\text{OH}^\bullet$ . Учитывая константы взаимодействия радикалов с целевым соединением, необходимо использовать избыток спиртов.

В присутствии спиртов наблюдается ингибирование реакции окисления АМЦ (рис. 3). Начальная скорость реакции окисления АМЦ в присутствии метанола снизилась в 1,2 раза, а эффективность деструкции — на 22 %. В присутствии *трет*-бутанола начальная скорость реакции окисления АМЦ практически не изменилась. Это указывает на то, что в начальный момент сульфатные радикалы являются основным видом радикалов, участвующих в реакции с АМЦ. Эффективность деструкции в присутствии *трет*-бутанола снизилась на 15 % (через 240 мин).



**Рис. 3.** Деструкция АМЦ в гибридной системе ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup> в присутствии метанола (◇), *трет*-бутанола (□) и без добавки (△), [ПС] : [АМЦ] = 50, [РОН] : [ПС] = 100, [Fe<sup>2+</sup>] = 200 мкМ, рН<sub>0</sub> = 5,6

Экспериментально доказано, что в окислительной деструкции АМЦ в рассматриваемой гибридной системе ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup> участвуют генерируемые *in situ* АФК: •ОН и SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. Результаты исследования подчеркивают сложность процессов окисления и деструкции органических соединений в гибридной системе ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup>, так как доминирование того или иного радикала обусловлено природой целевого соединения, и это необходимо иметь в виду при разработке метода очистки сточных вод.

При выборе метода окислительной деструкции органических веществ важно учитывать потенциальную возможность образования в растворе более токсичных соединений. Так, исследователями установлено [31], что при окислительной деструкции Бисфенола А в растворе могут накапливаться токсичные продукты реакции, количество которых определяется условиями обработки. Методом биотестирования по ингибированию люминесценции рекомбинированного штамма *E. coli K12 TG1*, несущих *lux*-опероны морских люминесцентных бактерий *Photobacterium leiognathi* в растворах АМЦ до и после обработки, установлено следующее: при окислительной деструкции в гибридной системе ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup> накопления токсичных продуктов не происходит (табл. 2).

**Токсичность раствора АМЦ до и после обработки  
в гибридной системе ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup>,  
[ПС] : [АМЦ] = 50, [Fe<sup>2+</sup>] = 200 мкМ, рН<sub>0</sub> = 3,5**

Образец	До обработки			После обработки в течение, мин					
				120			240		
	I, импульс/с		T	I, импульс/с		T	I, импульс/с		T
	контроль	образец		контроль	образец		контроль	образец	
1	5414	4617	14,7	4743	3912	17,5	4802	4156	13,5
2	6340	5100	19,6	3740	3317	11,3	3965	3365	15,1
3	5679	5213	8,2	4315	3562	17,5	4623	3756	18,8
Среднее	14,2 ± 5,7			15,4 ± 3,6			15,8 ± 2,7		

**Выводы.** Исследованы основные закономерности процессов деструкции полусинтетического пенициллинового антибиотика АМЦ персульфатом при совместном воздействии ГАК. Результаты свидетельствуют о перспективности использования ГАК для деструкции антибиотиков цефалоспоринового ряда в гибридных железоперсульфатных системах. Приведена сравнительная оценка рассмотренных окислительных систем. Эффективность деструкции целевого соединения возрастает в ряду: ГК < АК < АК + ГК (ГАК) < АК/ПС < ГК/ПС < ГАК/ПС < ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup>. Максимальная эффективность деструкции АМЦ (90 %) и минерализации (33 %) достигается в системе ГАК/ПС/Fe<sup>2+</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Watkinson A.J., Murby E.J., Costanzo S.D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res.*, 2007, vol. 41, iss. 18, pp. 4164–4176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.005>
- [2] Martinez J.L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environ. Pollut.*, 2009, vol. 157, iss. 11, pp. 2893–2902. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.051>
- [3] Bergamonti L., Bergonzi C., Graiff C., et al. 3D printed chitosan scaffolds: a new TiO<sub>2</sub> support for the photocatalytic degradation of amoxicillin in water. *Water Res.*, 2019, vol. 163, art. 114841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.07.008>
- [4] Kovalakova P., Cizmas L., McDonald T.J., et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review. *Chemosphere*, 2020, vol. 251, art. 126351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>

- [5] Miklos D.B., Remy C., Jekel M., et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment — a critical review. *Water Res.*, 2018, vol. 139, pp. 118–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- [6] Yin R., Chen Y., He S., et al. *In situ* photoreduction of structural Fe(III) in a metal-organic framework for peroxydisulfate activation and efficient removal of antibiotics in real wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 2020, vol. 388, art. 121996. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121996>
- [7] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 1999, vol. 53, no. 1, pp. 51–59. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
- [8] Brillas E., Sires I., Oturan M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, iss. 12, pp. 6570–6631. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- [9] Fang Y., Hariuv D., Yamamoto T., et al. Acoustic cavitation assisted plasma for wastewater treatment: degradation of Rhodamine B in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.*, 2019, vol. 52, pp. 318–325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.003>
- [10] Dewil R., Mantzavinos D., Poulios I., et al. New perspectives for advanced oxidation processes. *J. Environ. Manag.*, 2017, vol. 195, part 2, pp. 93–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- [11] Tufail A., Price W.E., Hai F.I. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: a voyage from individual to integrated processes. *Chemosphere*, 2020, vol. 260, art. 127460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127460>
- [12] Cravotto G., Gaudino E.C., Cintas P. On the mechanochemical activation by ultrasound. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, iss. 18, pp. 7521–7534. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CS35456J>
- [13] Adewuyi Y.G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol. 40, iss. 22, pp. 4681–4715. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie010096l>
- [14] Panda D., Saharan V.K., Manickam S. Controlled hydrodynamic cavitation: a review of recent advances and perspectives for greener processing. *Processes*, 2020, vol. 8, iss. 2, art. 220. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8020220>
- [15] Bethi B., Sonawane S., Bhanvase B. Role of process intensification by ultrasound. In: *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Singapore, Springer, 2016, pp. 841–866. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-981-287-278-4\\_59](https://doi.org/10.1007/978-981-287-278-4_59)
- [16] Calcio Gaudino E., Canova E., Liu P., et al. Degradation of antibiotics in wastewater: new advances in cavitation treatments. *Molecules*, 2021, vol. 26, iss. 3, art. 617. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26030617>
- [17] Wu Z., Yuste-Córdoba F.J., Cintas P., et al. Effects of ultrasonic and hydrodynamic cavitation on the treatment of cork wastewater by flocculation and Fenton processes. *Ultrason. Sonochem.*, 2018, vol. 40, part B, pp. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.016>

- [18] Braeutigam P., Franke M., Schneider R.J., et al. Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by Hydrodynamic-Acoustic-Cavitation (HAC). *Water Res.*, 2012, vol. 46, iss. 7, pp. 2469–2477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.013>
- [19] Hassani A., Scaria J., Ghanbari F., et al. Sulfate radicals-based advanced oxidation processes for the degradation of pharmaceuticals and personal care products: a review on relevant activation mechanisms, performance, and perspectives. *Environ. Res.*, 2023, vol. 217, art. 114789. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114789>
- [20] Matzek L.W., Carter K.E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere*, 2016, vol. 151, pp. 178–188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
- [21] Lakshmi N.J., Gogate P.R., Pandit A.B. Treatment of acid violet 7 dye containing effluent using the hybrid approach based on hydrodynamic cavitation. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2021, vol. 153, pp. 178–191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.07.023>
- [22] Данилов В.С., Зарубина А.П., Ерошников Г.Е. и др. Сенсорные биолюминесцентные системы на основе *lux*-оперонов разных видов люминесцентных бактерий. *Вестник Московского Университета. Сер. 16. Биология*, 2002, № 3, с. 20–24.
- [23] Yuefei J., Ferronato C., Salvador A., et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 472, pp. 800–808. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008>
- [24] Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 334, pp. 1502–1517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>
- [25] Xu X., Bao T. Research on the removal of near-well blockage caused by asphaltene deposition using sonochemical method. *Ultrason. Sonochem.*, 2020, vol. 64, art. 104918. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104918>
- [26] Xu X., Karami B., Shahsavari D. Time-dependent behavior of porous curved nano-beam. *Int. J. Eng. Sci.*, 2021, vol. 160, art. 103455. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2021.103455>
- [27] Binota T., Aniruddha B.P., Qiu P. A review on sonoelectrochemical technology as an upcoming alternative for pollutant degradation. *Ultrason. Sonochem.*, 2015, vol. 27, pp. 210–234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.05.015>
- [28] Bu L., Shi Z., Zhou S. Modeling of Fe(II)-activated persulfate oxidation using atrazine as a target contaminant. *Sep. Purif. Technol.*, 2016, vol. 169, pp. 59–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.037>
- [29] Zhang, Y., Xiao, Y., Zhong Y., et al. Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate systems: reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 372, pp. 420–428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.160>

[30] Wojnárovits L., Tóth T., Takács E. Critical evaluation of rate coefficients for hydroxyl radical reactions with antibiotics: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2018, vol. 48, iss. 6, pp. 575–613. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1463066>

[31] Chang K., Lim T.M., Tsen L., et al. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO<sub>2</sub> and platinized TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A Gen.*, 2004, vol. 261, iss. 4, pp. 225–237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.004>

**Асеев Денис Геннадьевич** — канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории инженерной экологии БИП СО РАН (Российская Федерация, 670047, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6).

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

Асеев Д.Г. Кавитационная активация окислительной деструкции амоксициллина в водных растворах. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 6 (117), с. 55–71. EDN: DGXJEJ

## CAVITATION-INDUCED OXIDATIVE DETERIORATION OF AMOXICILLIN IN AQUEOUS SOLUTIONS

D.G. Aseev

aseev.denis.g@gmail.com

**Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch,  
Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation**

### Abstract

Antibiotics are ecotoxicants and pose a potential risk to aquatic environments. Given their regular detection in wastewater, it is imperative to develop effective methods for their degradation. Advanced oxidation processes are actively researched and implemented as a means of oxidizing persistent organic pollutants, including antibiotics, in aquatic environments. Their efficacy is achieved through the intense formation of reactive oxygen species. In the article, a laboratory setup was designed and constructed, demonstrating the feasibility of implementing the oxidative degradation process of the antibiotic Amoxicillin using persulfate under the simultaneous influence of hydrodynamic cavitation and acoustic cavitation — HAC. Kinetic patterns and optimal conditions for the oxidative degradation and mineralization of Amoxicillin in model aqueous solutions were established. A comparative assessment of individual, combined, and hybrid oxidative systems was provided. The maximum degree of degradation (90 %) and mineralization of Amoxicillin (33 %)

### Keywords

*Amoxicillin, acoustic cavitation, hydrodynamic cavitation, hybrid oxidative system, reactive oxygen species, sulfate anion radicals, Fenton-like oxidation system*

was achieved only in the hybrid HAC/PS/Fe<sup>2+</sup> system. Experimentally using radical inhibition methods, it was proven that both SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> and HO<sup>•</sup> radicals participate in the oxidation of Amoxicillin in the hybrid HAC/PS/Fe<sup>2+</sup> system. An assessment of the toxicity of the oxidative degradation products of AMX was provided through biotesting methods. The obtained data characterizing the hybrid HAC/PS/Fe<sup>2+</sup> system demonstrate significant potential for the effective oxidative degradation of biorefractory organic pollutants and can be utilized in the scale-up process during pilot trials

Received 26.02.2024

Accepted 27.05.2024

© Author(s), 2024

---

*The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (project FWSU-2021-0006) using the equipment of the Collective Use Center of the Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch, Russian Academy of Sciences*

## REFERENCES

- [1] Watkinson A.J., Murby E.J., Costanzo S.D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res.*, 2007, vol. 41, iss. 18, pp. 4164–4176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.005>
- [2] Martinez J.L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environ. Pollut.*, 2009, vol. 157, iss. 11, pp. 2893–2902. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.051>
- [3] Bergamonti L., Bergonzi C., Graiff C., et al. 3D printed chitosan scaffolds: a new TiO<sub>2</sub> support for the photocatalytic degradation of amoxicillin in water. *Water Res.*, 2019, vol. 163, art. 114841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.07.008>
- [4] Kovalakova P., Cizmas L., McDonald T.J., et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review. *Chemosphere*, 2020, vol. 251, art. 126351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>
- [5] Miklos D.B., Remy C., Jekel M., et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment — a critical review. *Water Res.*, 2018, vol. 139, pp. 118–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- [6] Yin R., Chen Y., He S., et al. *In situ* photoreduction of structural Fe(III) in a metal-organic framework for peroxydisulfate activation and efficient removal of antibiotics in real wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 2020, vol. 388, art. 121996. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121996>
- [7] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 1999, vol. 53, no. 1, pp. 51–59. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
- [8] Brillas E., Sires I., Oturan M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, iss. 12, pp. 6570–6631. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr900136g>

- [9] Fang Y., Hariuv D., Yamamoto T., et al. Acoustic cavitation assisted plasma for wastewater treatment: degradation of Rhodamine B in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.*, 2019, vol. 52, pp. 318–325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.003>
- [10] Dewil R., Mantzavinos D., Poulios I., et al. New perspectives for advanced oxidation processes. *J. Environ. Manag.*, 2017, vol. 195, part 2, pp. 93–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- [11] Tufail A., Price W.E., Hai F.I. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: a voyage from individual to integrated processes. *Chemosphere*, 2020, vol. 260, art. 127460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127460>
- [12] Cravotto G., Gaudino E.C., Cintas P. On the mechanochemical activation by ultrasound. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, iss. 18, pp. 7521–7534. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CS35456J>
- [13] Adewuyi Y.G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol. 40, iss. 22, pp. 4681–4715. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie010096l>
- [14] Panda D., Saharan V.K., Manickam S. Controlled hydrodynamic cavitation: a review of recent advances and perspectives for greener processing. *Processes*, 2020, vol. 8, iss. 2, art. 220. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8020220>
- [15] Bethi B., Sonawane S., Bhanvase B. Role of process intensification by ultrasound. In: *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Singapore, Springer, 2016, pp. 841–866. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-981-287-278-4\\_59](https://doi.org/10.1007/978-981-287-278-4_59)
- [16] Calcio Gaudino E., Canova E., Liu P., et al. Degradation of antibiotics in wastewater: new advances in cavitation treatments. *Molecules*, 2021, vol. 26, iss. 3, art. 617. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26030617>
- [17] Wu Z., Yuste-Córdoba F.J., Cintas P., et al. Effects of ultrasonic and hydrodynamic cavitation on the treatment of cork wastewater by flocculation and Fenton processes. *Ultrason. Sonochem.*, 2018, vol. 40, part B, pp. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.016>
- [18] Braeutigam P., Franke M., Schneider R.J., et al. Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by Hydrodynamic-Acoustic-Cavitation (HAC). *Water Res.*, 2012, vol. 46, iss. 7, pp. 2469–2477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.013>
- [19] Hassani A., Scaria J., Ghanbari F., et al. Sulfate radicals-based advanced oxidation processes for the degradation of pharmaceuticals and personal care products: a review on relevant activation mechanisms, performance, and perspectives. *Environ. Res.*, 2023, vol. 217, art. 114789. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114789>
- [20] Matzek L.W., Carter K.E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere*, 2016, vol. 151, pp. 178–188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
- [21] Lakshmi N.J., Gogate P.R., Pandit A.B. Treatment of acid violet 7 dye containing effluent using the hybrid approach based on hydrodynamic cavitation. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2021, vol. 153, pp. 178–191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.07.023>

- [22] Danilov V.S., Zarubina A.P., Eroshnikov G.E., et al. Sensor bioluminescent systems based on *lux*-operons of different species of luminescent bacteria. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser. 16. Biologiya*, 2002, no. 3, pp. 20–24 (in Russ.).
- [23] Yuefei J., Ferronato C., Salvador A., et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 472, pp. 800–808. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008>
- [24] Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 334, pp. 1502–1517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>
- [25] Xu X., Bao T. Research on the removal of near-well blockage caused by asphaltene deposition using sonochemical method. *Ultrason. Sonochem.*, 2020, vol. 64, art. 104918. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104918>
- [26] Xu X., Karami B., Shahsavari D. Time-dependent behavior of porous curved nano-beam. *Int. J. Eng. Sci.*, 2021, vol. 160, art. 103455. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2021.103455>
- [27] Binota T., Aniruddha B.P., Qiu P. A review on sonoelectrochemical technology as an upcoming alternative for pollutant degradation. *Ultrason. Sonochem.*, 2015, vol. 27, pp. 210–234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.05.015>
- [28] Bu L., Shi Z., Zhou S. Modeling of Fe(II)-activated persulfate oxidation using atrazine as a target contaminant. *Sep. Purif. Technol.*, 2016, vol. 169, pp. 59–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.037>
- [29] Zhang, Y., Xiao, Y., Zhong Y., et al. Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate systems: reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 372, pp. 420–428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.160>
- [30] Wojnárovits L., Tóth T., Takács E. Critical evaluation of rate coefficients for hydroxyl radical reactions with antibiotics: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2018, vol. 48, iss. 6, pp. 575–613. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1463066>
- [31] Chang K., Lim T.M., Tsen L., et al. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO<sub>2</sub> and platinumized TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A Gen.*, 2004, vol. 261, iss. 4, pp. 225–237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.004>

**Aseev D.G.** — Cand. Sc. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (Sakhyanovoy ul. 6, Ulan-Ude, 670047 Russian Federation).

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

Aseev D.G. Cavitation-induced oxidative deterioration of Amoxicillin in aqueous solutions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 6 (117), pp. 55–71 (in Russ.). EDN: DGXJEJ