

Andrzej MAKOWSKI<sup>1</sup>, Wojciech BARAN<sup>1</sup>, Ewa ADAMEK<sup>1</sup> i Witold NOCÓN<sup>2</sup>

## FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA GENTAMYCYNY W ROZTWORACH WODNYCH

### PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF GENTAMICIN IN WATER SOLUTIONS

**Abstrakt:** Metody zaawansowanego utleniania polegające na powstawaniu wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych są stosowane do usuwania substancji leczniczych z roztworów wodnych. Mogą być stosowane do degradacji antybiotyków i ich metabolitów do związków przejściowych, które następnie ulegają łatwiejszej biodegradacji. Same antybiotyki należą do tzw. związków refrakcyjnych, czyli nieulegających łatwo biodegradacji. Roztwory gentamycyny naświetlano promieniowaniem UV  $\lambda = 366$  nm w obecności fotokatalizatora P 25 Degussa. Zawartość gentamycyny badano metodą HPLC. Stałe szybkości fotokatalitycznego rozkładu wyznaczano z zależności  $\log C/C_0$  od czasu trwania procesu. Jony żelaza i kobaltu przyspieszają proces fotokatalitycznego rozpadu gentamycyny, natomiast jony miedzi, wapnia i magnezu spowalniają ten proces. Na powierzchni P 25 następuje proces adsorpcji gentamycyny; proces ten nasila się w obecności jonów metali, zwłaszcza jonów żelaza. Najszybsza mineralizacja gentamycyny następuje również w obecności jonów żelaza. Jony żelaza, wapnia i magnezu tworzą kompleksy z gentamycyną o stosunku molowym 1:1, rozpadające się w trakcie naświetlania. Jony miedzi osadzają się na powierzchni fotokatalizatora podczas procesu fotokatalitycznego.

**Słowa kluczowe:** gentamycyna, fotokatalityczna degradacja

Wśród substancji będących mikrozanieczyszczeniami wód powierzchniowych, ścieków i gleb znajdują się leki i ich metabolity [1, 2]. Szerokie zastosowanie leków w ochronie ludzkiego zdrowia, weterynarii jako środków ochrony roślin prowadzi do ich znacznej kumulacji w środowisku. Antybiotyki są wydalane w znacznej mierze z organizmów żywych w niezmienionej postaci i stanowią wtedy poważne zagrożenie dla ludzkiego zdrowia, gdyż powodują powstawanie lekooporności wielu szczepów bakterii [3].

Antybiotyki aminoglikozydowe, w skład których wchodzi też gentamycyna, są trudno biodegradowalnymi substancjami. Gentamycyna jest trwałą zasadą, stosowaną w lecznictwie w postaci siarczanu. Jest mieszaniną trzech związków o budowie oligosacharydowej.

Jedną z metod usuwania antybiotyków z roztworów wodnych jest metoda fotokatalitycznego utleniania. Polega na nieselektywnym utlenianiu roztworów antybiotyków z zawiesiną fotokatalizatora niskoenergetycznym promieniowaniem UV [4, 5].

### Cel pracy

Celem pracy było zbadanie fotokatalitycznej degradacji gentamycyny i wpływu na ten proces jonów:  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Co^{2+}$ .

<sup>1</sup> Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, email: makowski.andrzej@gmail.com

<sup>2</sup> Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

### Część doświadczalna

Naświetlano roztwory wodne gentamycyny (siarczan gentamycyny z *Micromonospora purpurea*, będący mieszaniną gentamycyny C<sub>1</sub> C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, gentamycyny C<sub>2</sub> C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, gentamycyny C<sub>1a</sub> C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>O<sub>7</sub>) z zawiesiną TiO<sub>2</sub> (P 25 firmy Degussa, rozmiar cząstek 21 nm, powierzchnia właściwa 50 m<sup>2</sup>/g) oraz roztwory antybiotyku z jonami metali w obecności fotokatalizatora. Wyjściowe stężenie gentamycyny w każdym roztworze wynosiło 0,1 mmol/dm<sup>3</sup>. Objętość badanych roztworów wynosiła 100 cm<sup>3</sup>, a zawartość w nich fotokatalizatora 200 mg. Do przygotowania roztworów antybiotyku z jonami metali o odpowiednim stosunku molowym używano roztworów chlorków metali (cz.d.a). Badane w pracy roztwory gentamycyny z jonami metali opisano w tabeli 1.

Roztwory gentamycyny z jonami metali

Tabela 1

Solutions of gentamicin with metal ions

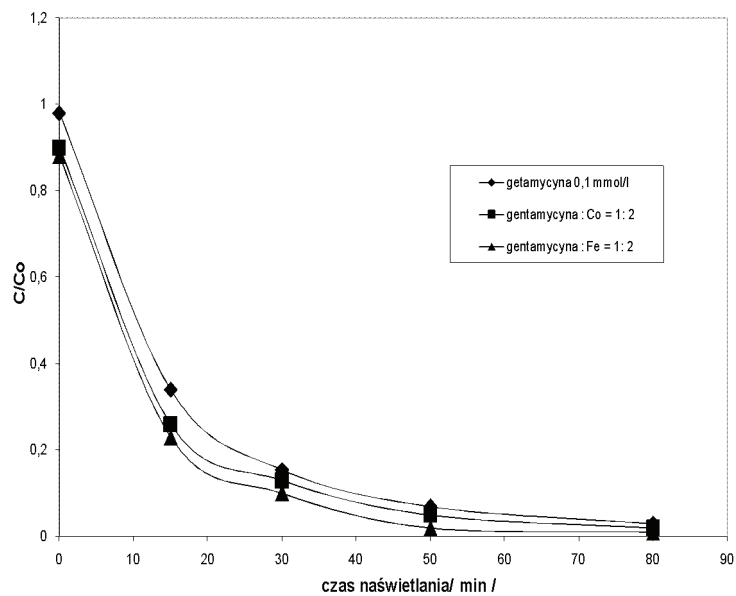
Table 1

Jony	Stosunek molowy gentamycyna : jony metalu
Fe <sup>3+</sup>	1:2
Cu <sup>2+</sup>	1:2
Mg <sup>2+</sup>	1:2
Ca <sup>2+</sup>	1:2
Co <sup>2+</sup>	1:2

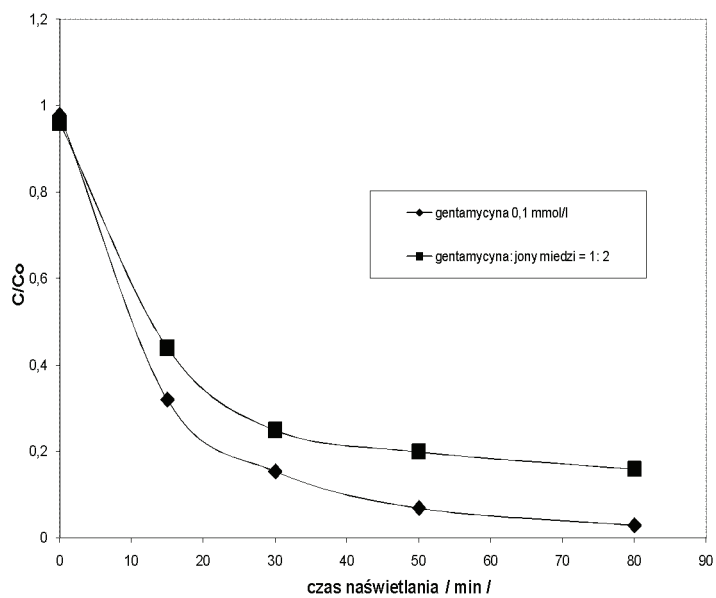
Proces prowadzono w krystalizatorach z ciągłym mieszaniem i dostępem powietrza atmosferycznego. Stosowano cztery lampy Philips TL-40W/05 o natężeniu promieniowania 2,9 mWcm<sup>-2</sup> i maksimum emisji przy długości fali  $\lambda = 366$  nm. W naświetlanych roztworach po odwirowaniu badano zmiany stężenia gentamycyny metodą HPLC (Merck Hitachi, detektor UV o długości fali  $\lambda = 270$ ; kolumna Hypersil C18 o uziarnieniu 5  $\mu$ m i długości 150 mm oraz średnicy 2,1 mm). Jako fazę ruchomą stosowano roztwór buforu mrówczanowego o pH = 4 i acetonitrylu o stosunku objętościowym 1:1. Następnie wyznaczano zależność  $\log C/C_0$  od czasu trwania procesu fotokatalitycznego. Oznaczenia zawartości całkowitej węgla organicznego (TOC) w badanych roztworach wykonywano bez odwirowania zawiesiny fotokatalizatora, aby nie odwirowywać zawiesin nierozpuszczalnych kompleksów metali z antybiotykiem i zaadsorbowanych związków na powierzchni fotokatalizatora. Stosowano analizator TOC firmy Shimadzu 5000 A. Pomiarów konduktywności (przewodności właściwej) roztworów gentamycyny z jonami metali dokonano przy użyciu konduktometru mikrokomputerowego CC-317.

### Wyniki i ich omówienie

Zależność  $C/C_0$  gentamycyny od czasu trwania procesu fotokatalitycznego dla roztworu gentamycyny i jej roztworów z jonami żelaza i kobaltu zamieszczono na rysunku 1. Jak wynika z tego rysunku i z danych w tabeli 2, dodatek jonów żelaza i kobaltu powoduje zwiększenie szybkości fotokatalitycznego rozpadu gentamycyny.



Rys. 1. Zależność  $C/C_0$  dla gentamycyny i gentamycyny z jonami żelaza i kobaltu od czasu degradacji  
Fig. 1. Relationship of  $C/C_0$  for gentamicin and gentamicin with iron and cobalt ions vs degradation time



Rys. 2. Zależność  $C/C_0$  dla gentamycyny i gentamycyny z jonami miedzi od czasu degradacji  
Fig. 2. Relationship of  $C/C_0$  for gentamicin and gentamicin with copper ions vs degradation time

Tabela 2

Stałe szybkości rozkładu fotokatalitycznego gentamycyny

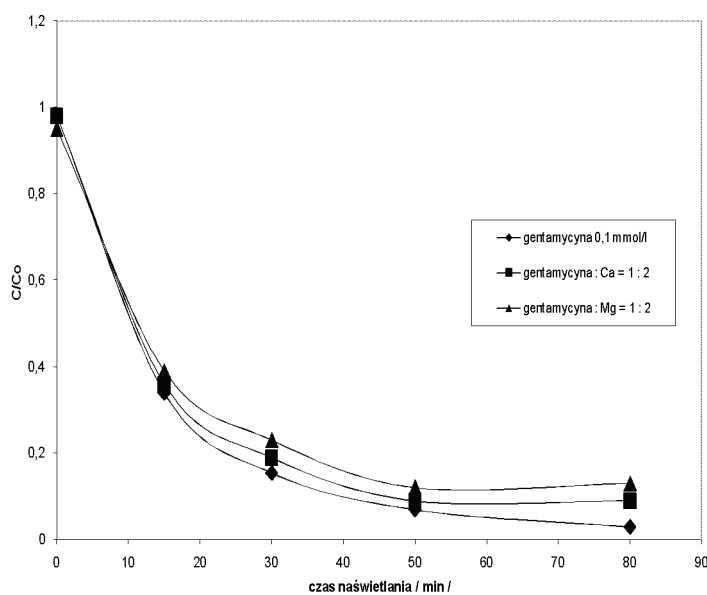
Table 2

Rate constants of gentamicin photocatalytic degradation

Jony metalu	Stosunek molowy jony metalu : gentamycyna	Stała szybkości [ $s^{-1}$ ]	Czas połowicznego rozkładu [s]
bez jonów metalu	wyjściowy roztwór gentamycyny	$7,139 \cdot 10^{-4}$	970,72
$Fe^{3+}$	2	$9,432 \cdot 10^{-4}$	735,66
$Cu^{2+}$	2	$3,488 \cdot 10^{-4}$	1986,91
$Mg^{2+}$	2	$4,906 \cdot 10^{-4}$	1412,35
$Ca^{2+}$	2	$4,063 \cdot 10^{-4}$	1705,63
$Co^{2+}$	2	$7,676 \cdot 10^{-4}$	902,81

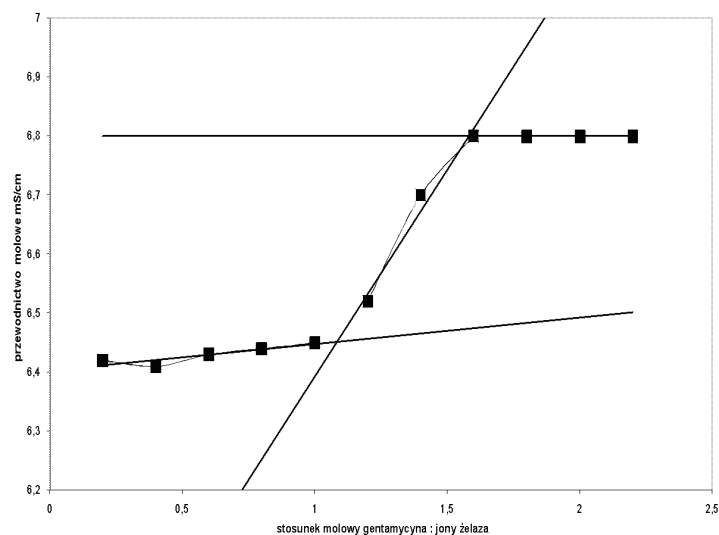
Na rysunku 2 przedstawiono zależność  $C/C_0$  gentamycyny w roztworze tego antybiotyku i jej roztworze z jonami miedzi od czasu trwania procesu fotokatalitycznego. Jak wynika z danych tabeli 2, jony miedzi spowalniają szybkość degradacji gentamycyny.

Na rysunku 3 zamieszczono zależność  $C/C_0$  gentamycyny w roztworze tego antybiotyku i w jej roztworach z jonami  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ . Jak wynika z danych zawartych w tabeli 2, obecność jonów wapnia i magnezu w roztworach gentamycyny powoduje zmniejszenie szybkości jej degradacji fotokatalitycznej.

Rys. 3. Zależność  $C/C_0$  dla gentamycyny i gentamycyny z jonami wapnia i magnezu od czasu degradacjiFig. 3. Relationship of  $C/C_0$  for gentamicin and gentamicin with calcium and magnesium ions vs degradation time

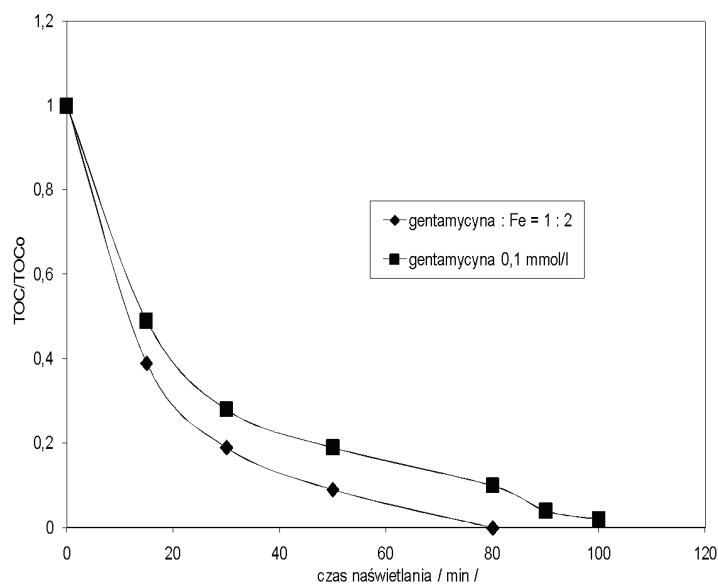
Na rysunku 4 przedstawiono zależność konduktywności roztworów gentamycyny od stosunku molowego gentamycyny do jonów żelaza. Z przebiegu tej zależności można

sądzić, że kompleks gentamycyny z żelazem powstaje przy stosunku molowym antybiotyku : jony żelaza równym 1:1.



Rys. 4. Zależność przewodności roztworu cefuroksymu od stosunku molowego gentamycyny do żelaza

Fig. 4. Relationship of conductivity of gentamicin solution vs molar ratio cefuroxime to iron



Rys. 5. Zależność TOC/TOC<sub>0</sub> dla gentamycyny i gentamycyny z jonami żelaza od czasu degradacji

Fig. 5. Relationship of TOC/TOC<sub>0</sub> for gentamicin and gentamicin with iron ions vs degradation time

Na rysunku 5 pokazano przebieg  $TOC/TOC_0$  dla roztworu gentamycyny i jej roztworu z jonami żelaza. W tym przypadku wartość  $TOC/TOC_0$  dla obu roztworów wyjściowych wynosiła 1, gdyż pomiarów zawartości *całkowitej węgla organicznego* (TOC) dokonywano dla nieodwirowanych roztworów gentamycyny z fotokatalizatorem i jej nieodwirowanych roztworów z fotokatalizatorem oraz z jonami żelaza. Identycznych pomiarów dokonywano dla pozostałych punktów pomiarowych. Dokonywanie pomiarów dla odwirowanych próbek prowadzi do dużych błędów spowodowanych nieoznaczeniem powstających nierozpuszczalnych kompleksów antybiotyku z metalem i nieodwracalną adsorpcją antybiotyku i jego produktów pośrednich na powierzchni fotokatalizatora. Z przebiegu krzywych na rysunku 5 wynika, że obecność jonów żelaza w roztworze gentamycyny prowadzi do zwiększenia szybkości całkowitej mineralizacji antybiotyku.

### Podsumowanie

Stwierdzono, że na szybkość fotokatalitycznej degradacji gentamycyny mają wpływ jony metali. Jony żelaza i kobaltu przyspieszają szybkość fotokatalitycznej degradacji tego antybiotyku, a jony magnezu, wapnia i miedzi ją opóźniają. Jony żelaza znacząco przyspieszają szybkość mineralizacji gentamycyny.

### Literatura

- [1] Kummerer K.: *Pharmaceuticals in the Environment - Sources, Fate, Effects and Risks*. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin 2001.
- [2] Molinari R., Pirillo F., Loddo V. i Palmisano G.: *Catal. Today*, 2006, **118**, 205-213.
- [3] Heberer T.: *Toxicol. Lett.*, 2002, **131**, 5-17.
- [4] Androzzi V., Caprio A., Insola A. i Marotta R.: *Catal. Today*, 1999, **53**, 51-59.
- [5] Kaniou S., Pitrakis K., Barlagianni I. i Poullos I.: *Chemosphere*, 2005, **60**, 372-380.

## PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF GENTAMICIN IN WATER SOLUTIONS

<sup>1</sup>Medical University of Silesia, Sosnowiec

<sup>2</sup>Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences

**Abstract:** Drugs and their metabolites belong to the group of compounds which can be micropollutants present in surface waters, sewage and soil. The widespread use of pharmaceuticals for the human health care results in their undesirable accumulation in the environment. The most hazardous groups of drugs are antibiotics because they are hardly biodegradable and can cause the formation of a drug resistance in numerous bacteria strains. The aim of the work was to investigate of the photocatalytic degradation of aminoglycoside antibiotic, namely gentamicin, the influence of metal ions ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$ ). It was stated that the iron and cobalt ions accelerated the process of the photocatalytic degradation of gentamicin, while copper, calcium and magnesium slowed down this process. It was observed the adsorption of gentamicin on the photocatalyst surface. The fastest mineralization of organic substances was obtained in the presence of iron ions. It was found that the iron ions formed stable complexes with gentamicin (in the molar ratio 1:1)

**Keywords:** gentamicin, photocatalytic degradation