

Andrzej MAKOWSKI<sup>1</sup>, Andrzej SOBCZAK<sup>1</sup>, Danuta WCISŁO<sup>1</sup>, Ewa ADAMEK<sup>1</sup>  
Wojciech BARAN<sup>1</sup> i Witold NOCON<sup>2</sup>

## FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA AMPICYLINY W ROZTWORACH WODNYCH

### PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AMPICILLIN IN WATER SOLUTIONS

**Abstrakt:** Metody zaawansowanego utleniania, polegające na generowaniu reaktywnych rodników hydroksylowych, są stosowane do usuwania antybiotyków z roztworów wodnych. Mogą być też stosowane do degradacji antybiotyków do związków przejściowych, które następnie ulegają łatwiej biodegradacji. Roztwory antybiotyków naświetlano promieniowaniem UV  $\lambda = 366$  nm w obecności fotokatalizatora P 25 Degussa. Zawartość ampicyliny i jej produktów przejściowych w trakcie fotodegradacji badano metodą HPLC. Stałe szybkości rozkładu ampicyliny wyznaczano z zależności  $\log C/C_0$  od czasu trwania procesu. Dodatek jonów żelaza do roztworu ampicyliny powoduje nieznaczny spadek szybkości jej degradacji. Wpływ jonów miedzi zależy od stosunku molowego metalu do antybiotyku. Wpływ jonów wapnia na szybkość rozpadu ampicyliny jest niewielki, natomiast w przypadku jonów magnezu i jonów kobaltu powoduje spadek szybkości degradacji ampicyliny. Na powierzchni katalizatora P 25 adsorbują się ampicylina; proces ulega zmianie w obecności jonów metali i jonów fosforanowych.

**Słowa kluczowe:** ampicylina, fotokatalityczna degradacja

W ostatnich latach poświęca się wiele uwagi mikrozanieczyszczeniom środowiska, tj. lekom i ich metabolitom [1, 2]. Obecna tendencja do syntetyzowania odpornych na mechanizmy biotransformacyjne leków prowadzi do powstawania trwałych i odpornych na chemiczną i biologiczną degradację substancji, a w konsekwencji zwiększa zawartość leków w ściekach i wodach powierzchniowych. Antybiotyki  $\beta$ -laktamowe, takie jak naturalne penicyliny, m.in. półsyntetyczna ampicylina, są wydalane w niezmięnionej postaci w 60÷90% [3]. W ten sposób przedostają się do ścieków lub ewentualnie do wody pitnej, jeżeli nie ulegną eliminacji podczas ich oczyszczania. Jest to zagrożenie dla ludzkiego zdrowia, gdyż obecność antybiotyków w środowisku powoduje powstawanie lekooporności wielu szczepów bakterii [4].

Jedną z metod usuwania antybiotyków z roztworów wodnych jest metoda fotokatalityczna. Polega ona na utlenianiu zanieczyszczeń poprzez naświetlanie roztworów antybiotyków z zawiesiną fotokatalizatora niskoenergetycznym promieniowaniem UV [5-8].

Celem przedstawionej pracy było zbadanie kinetyki fotokatalitycznej degradacji ampicyliny i wpływu jonów metali  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i jonów fosforanowych oraz pH środowiska na jej przebieg.

#### Część doświadczalna

Naświetlano roztwory wodne ampicyliny ( $C_{16}H_{19}N_3O_4S$  cz.d.a. Sigma-Aldrich) oraz ampicyliny z zawiesiną  $TiO_2$  (P 25 firmy Degussa, rozmiar cząstek 21 nm,

<sup>1</sup> Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, email: pulp@interia.pl

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

powierzchnia właściwa 50 m<sup>2</sup>/g), oraz roztwory antybiotyków z jonami metali w obecności fotokatalizatora. Do przygotowania roztworów antybiotyku z jonami metali o odpowiednim stosunku molowym używano roztworów chlorków metali cz.d.a. Do przygotowania roztworów z jonami fosforanowymi używano wodorofosforanu(V) amonu cz.d.a. POCh. Badane roztwory antybiotyku z jonami metali i z jonami fosforanowymi opisano w tabeli 1. Proces prowadzono w krystalizatorach z ciągłym mieszaniem za pomocą mieszadeł magnetycznych i z dostępem powietrza atmosferycznego. Stosowano 4 lampy Philips TL-40 W/05 o natężeniu promieniowania 2,9 mW cm<sup>-2</sup> i maksimum emisji przy długości fali  $\lambda = 366$  nm. W naświetlanych roztworach po odwirowaniu badano zmiany stężenia ampicyliny metodą HPLC. Stosowano detektor UV-VIS f-my Merck-Hitachi o długości fali  $\lambda = 220$  nm i kolumnę BDS Hypersil C18 o uziarnieniu 5  $\mu$ m, długości 150 mm i średnicy 2,1 mm. Jako fazę ruchomą stosowano roztwór buforu mrówczanowego i acetonitrylu o stosunku objętościowym 1:1. Następnie wyznaczano zależność  $\log C/C_0$  od czasu trwania procesu fotokatalitycznego i obliczano stałe szybkości fotokatalitycznej degradacji ampicyliny. Oceniając wpływ pH na stałe szybkości degradacji antybiotyku, badano jego roztwory o pH ustalonym odpowiednio poprzez dodatek 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl lub 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH.

Roztwory ampicyliny o stężeniu 0,1 mmol/dm<sup>3</sup> z jonami metali i jonami fosforanowymi

Tabela 1

Solutions of ampicillin (0.1 mmol/dm<sup>3</sup>) with metal and phosphate ions

Table 1

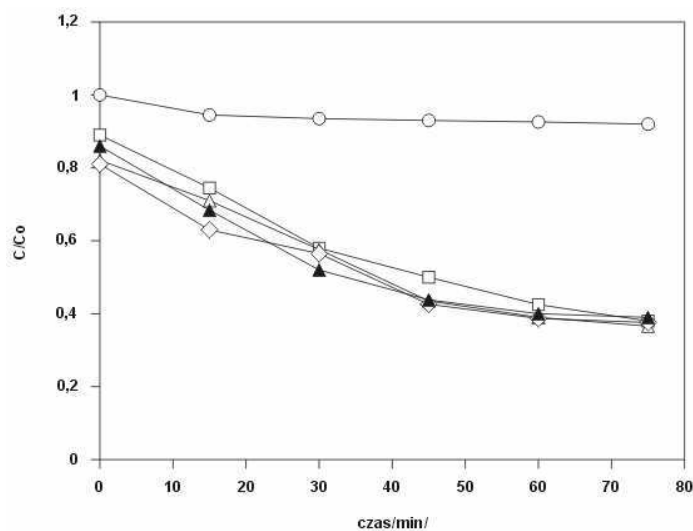
Jony	Stosunek molowy antybiotyk : jony metalu
Fe <sup>3+</sup>	1; 3; 5; 10
Cu <sup>2+</sup>	1; 5
Ca <sup>2+</sup>	5; 10
Mg <sup>2+</sup>	5; 10
Co <sup>2+</sup>	10
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1; 5

### Wyniki i ich omówienie

Zależność  $C/C_0$  ampicyliny od czasu trwania procesu fotolitycznego dla roztworu ampicyliny i procesu fotokatalitycznego dla roztworu tego antybiotyku i jego roztworów z jonami żelaza o różnym stosunku molowym antybiotyk : metal zamieszczono na rysunku 1. Jak wynika z tego rysunku i danych z tabeli 2, dodatek jonów żelaza powoduje zmniejszenie szybkości fotokatalitycznego rozpadu ampicyliny. Szybkość procesu fotolitycznego jest wielokrotnie mniejsza niż procesu fotokatalitycznego.

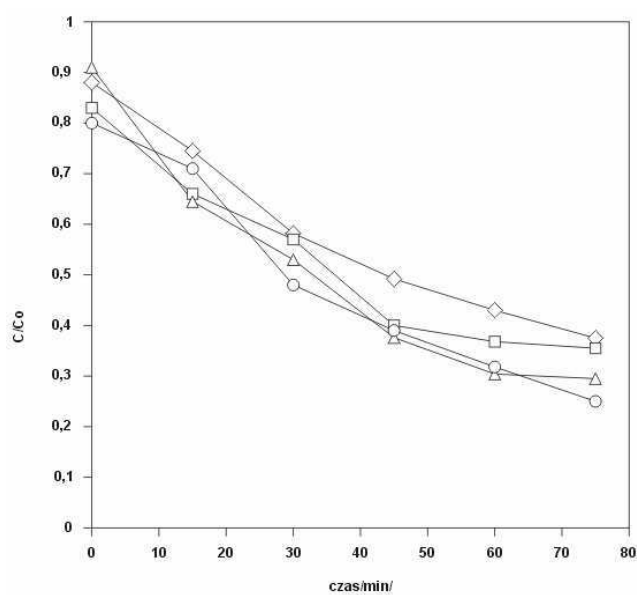
Na rysunku 2 zamieszczono zależność  $C/C_0$  ampicyliny w roztworze tego antybiotyku i jej roztworach z jonami Ca<sup>2+</sup> i jonami fosforanowymi od czasu trwania procesu fotokatalitycznego. Jak wynika z danych w tabeli 2, jony wapnia nieznacznie wpływają na szybkość procesu, a jony fosforanowe przyspieszają proces degradacji ampicyliny.

Z rysunku 3 i danych z tabeli 2 wynika, że jony magnezu wpływają na szybkość degradacji ampicyliny wraz ze wzrostem ich stężenia w roztworze.



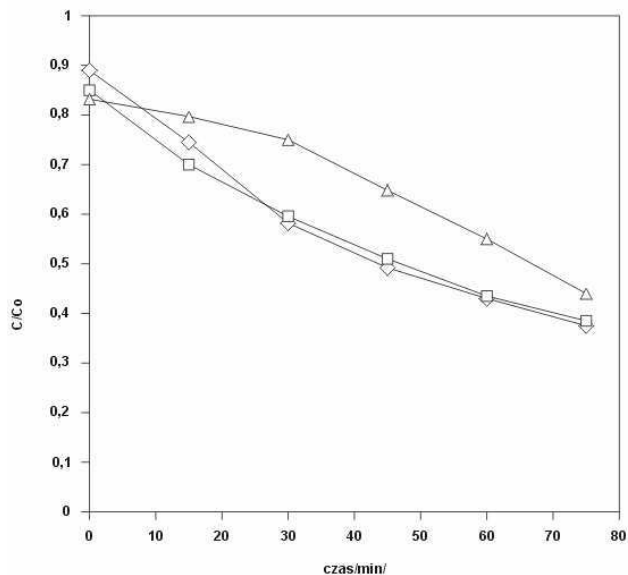
Rys. 1. Zależność  $C/C_0$  dla ampicyliny: o bez  $TiO_2$ , □ z  $TiO_2$ , △  $Fe^{3+}$ : ampicylina = 1:1, ◇  $Fe^{3+}$ : ampicylina = 5:1, ▲  $Fe^{3+}$ : ampicylina = 10:1 od czasu degradacji

Fig. 1. Relationship of  $C/C_0$  for ampicillin: o without  $TiO_2$ , □ with  $TiO_2$ , △  $Fe^{3+}$ : ampicillin = 1:1, ◇  $Fe^{3+}$ : ampicillin = 5:1, ▲  $Fe^{3+}$ : ampicillin = 10:1 vs degradation time



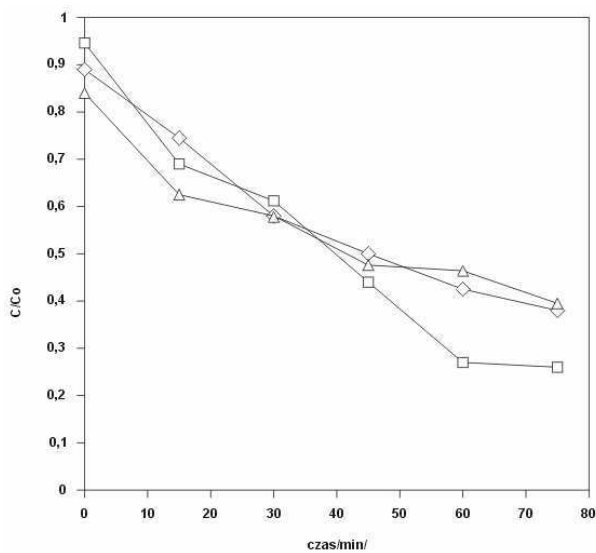
Rys. 2. Zależność  $C/C_0$  dla ampicyliny: ◇ z  $TiO_2$ , □  $Ca^{2+}$ : ampicylina = 10:1, △  $Co^{2+}$ : ampicylina = 10:1, ○  $HPO_4^{2-}$ : ampicylina = 10:1 od czasu degradacji

Fig. 2. Relationship of  $C/C_0$  for ampicillin ◇ z  $TiO_2$ , □  $Ca^{2+}$ : ampicillin = 10:1, △  $Co^{2+}$ : ampicillin = 10:1, ○  $HPO_4^{2-}$ : ampicillin = 10:1 vs degradation time



Rys. 3. Zależność  $C/C_0$  dla ampicyliny:  $\diamond$  z  $TiO_2$ ,  $\square$   $Mg^{2+}$ : ampicylina = 5:1,  $\triangle$   $Mg^{2+}$ : ampicylina = 10:1 od czasu degradacji

Fig. 3. Relationship of  $C/C_0$  for ampicillin:  $\diamond$  z  $TiO_2$ ,  $\square$   $Mg^{2+}$ : ampicillin = 5:1,  $\triangle$   $Mg^{2+}$ : ampicillin = 10:1 vs degradation time



Rys. 4. Zależność  $C/C_0$  dla ampicyliny:  $\diamond$  z  $TiO_2$ ,  $\square$   $Cu^{2+}$ : ampicylina = 1:1,  $\triangle$   $Cu^{2+}$ : ampicylina = 5:1 od czasu degradacji

Fig. 4. Relationship of  $C/C_0$  for ampicillin:  $\diamond$  z  $TiO_2$ ,  $\square$   $Cu^{2+}$ : ampicillin = 1:1,  $\triangle$   $Cu^{2+}$ : ampicillin = 5:1 vs degradation time

Na rysunku 4 uwidoczono zależność  $C/C_0$  ampicyliny w roztworze tego antybiotyku i jej roztworach z jonami miedzi od czasu trwania procesu fotokatalitycznego. Jak wynika z tabeli 2, początkowo szybkość degradacji wzrasta, a następnie wraz ze wzrostem stężenia miedzi maleje. Wiąże się to z osadzaniem metalicznej miedzi na powierzchni fotokatalizatora w trakcie procesu fotokatalitycznego [9]. Jony kobaltu (tab. 2) powodują zmniejszenie szybkości fotokatalitycznego rozpadu ampicyliny. Wpływ pH roztworu na szybkość fotokatalitycznego rozpadu ampicyliny nie jest jednoznaczny, optymalnym odczynem roztworu wydaje się być 7,15 (tab. 3).

Tabela 2

Stale szybkości rozkładu fotokatalitycznego ampicyliny

Table 2

Rate constants of ampicillin photocatalytic degradation

Jony metalu	Stosunek molowy ampicylina : jony metalu	Stała szybkości [s <sup>-1</sup> ]	Czas połowicznego rozkładu [s]
-----	-----	1,957·10 <sup>-4</sup>	3541,13
Fe <sup>3+</sup>	1	1,964·10 <sup>-4</sup>	3536,92
”	3	1,881·10 <sup>-4</sup>	3684,21
”	5	1,810·10 <sup>-4</sup>	3890,12
”	10	1,802·10 <sup>-4</sup>	3840,46
Cu <sup>2+</sup>	1	3,071·10 <sup>-4</sup>	2256,59
”	5	1,535·10 <sup>-4</sup>	4514,66
Ca <sup>2+</sup>	5	2,188·10 <sup>-4</sup>	3167,28
”	10	1,996·10 <sup>-4</sup>	3471,94
Mg <sup>2+</sup>	5	1,497·10 <sup>-4</sup>	4629,26
”	10	1,420·10 <sup>-4</sup>	4880,82
Co <sup>2+</sup>	10	1,574·10 <sup>-4</sup>	4402,79
Jony fosforanowe	Stosunek molowy ampicylina : jony fosforanowe	Stała szybkości [s <sup>-1</sup> ]	Czas połowicznego rozkładu [s]
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	2,610·10 <sup>-4</sup>	2655,17
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5	2,917·10 <sup>-4</sup>	2375,73
Proces fotolityczny (naświetlanie bez TiO <sub>2</sub> )			
stała szybkości [s <sup>-1</sup> ]		czas połowicznego rozkładu [s]	
1,535·10 <sup>-5</sup>		45146,58	

Tabela 3

Stale szybkości rozkładu fotokatalitycznego ampicyliny w zależności od pH roztworu

Table 3

Rate constants of ampicillin photocatalytic degradation, determined for different pH values

pH	Stała szybkości [s <sup>-1</sup> ]	Czas połowicznego rozpadu [s]
4,3	1,957·10 <sup>-4</sup>	3541,13
7,15	2,457·10 <sup>-4</sup>	2820,51
10,25	1,804·10 <sup>-4</sup>	3841,47

## Podsumowanie

Stwierdzono, że na proces fotokatalitycznej degradacji ampicyliny wpływają badane jony metali i jony fosforanowe. Jony żelaza, podobnie jak jony wapnia, nieznacznie wpływają na szybkość rozpadu ampicyliny, a wpływ jonów miedzi zależy od stosunku

molowego metalu do antybiotyku. Jony kobaltu i magnezu zmniejszają szybkość rozpadu antybiotyku w odróżnieniu od jonów fosforanowych.

### Literatura

- [1] Hirsch R., Ternes T., Haberer K. i Kratz L.: *Sci. Total Environ.*, 1999, **118**, 109-118.
- [2] Molinari R., Pirillo F., Loddo V. i Palmisano G.: *Catal. Today*, 2006, **118**, 205-213.
- [3] Forth W., Henschler D., Rummel W. i Starke K.: *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*. Wissenschaft, Mannheim 1992.
- [4] Kummerer K.: *Chemosphere*, 2001, **45**, 957-969.
- [5] Kaniou S., Pitarakis K., Barlagianni I. i Poullos I.: *Chemosphere*, 2005, **60**, 372-380.
- [6] Bautitz I. i Nogueira T.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2007, **187**, 33-39.
- [7] Hermann J.M.: *Catal. Today*, 1999, **53**, 115-129.
- [8] Kummerer K.: *Pharmaceuticals in the Environment - Sources, Fate, Effects and Risks*. Springer Verlag 2001.
- [9] Brezova V., Blazkova A., Borosova E., Ceppan M. i Fiala R.: *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1995, **98**, 109-116.

## PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AMPICILLIN IN WATER SOLUTIONS

**Abstract:** The advanced oxidation methods are applied to remove antibiotics from water solutions. They involve generating hydroxylic radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) with high oxidation potential, which are able to mineralize organic compounds. They can be used to degrade antibiotics to transient metabolites, which are then easily biodegradable. They were irradiated with UV  $\lambda = 366$  nm in the presence of P 25 Degussa photocatalyst. The level of ampicillin and its transient products during photocatalytic degradation was tested using the HPLC method. To estimate the photocatalytic degradation rate constants of ampicillin, the relationship  $\log C/C_0$  from time of duration of photocatalytic process were defined. The addition of iron ions to the ampicillin solution slightly slows down its photocatalytic degradation. The influence of copper ions on the speed of ampicillin degradation depends on the molar ratio of metal to antibiotic. The influence of calcium ions on the speed of ampicillin breakdown is not too significant, while in the case of magnesium ions, similar to cobalt ions, the ampicillin breakdown slows down. Ampicillin is adsorbed on the surface of P 25 catalyst; the process changes in the presence of metal ions and phosphate ions. The optimum of environment during the photodegradation process is pH reaction 7.2.

**Keywords:** ampicillin, photocatalytic degradation