

industry in Ontario, Canada. *Journal of Geoscience and Environment Protection*. 2016. Vol. 4, No. 4. P. 175–186. DOI: <https://doi.org/10.4236/gep.2016.44021>.

3. Ziels R.M., de Oliveira V.F., Phan A., Novins C., Koeck D.E., Nielsen J.L., Nielsen P.H. Effect of aeration mode on microbial structure and efficiency of treatment of TSS-rich wastewater from meat processing. *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10, Iss. 21. Art. 7414. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10217414>.

4. Lu Q., Zhou W., Min M., Ma X. Growing *Chlorella* sp. on meat processing wastewater for nutrient removal and biomass production. *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 198. P. 189–197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.133>.

5. Papadopoulos K.P., Kyriakopoulou K., Angelidaki I. Vitamin B12-enriched digestate as a growth medium for *Chlorella vulgaris*: a new approach to valorize anaerobic fermentation residues. *Bioresource Technology*. 2023. Vol. 368. Art. 128325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128325>.

6. Espinosa-Gonzalez I., Parashar A., Bressler D.C. Heterotrophic growth and lipid accumulation of *Chlorella protothecoides* in whey permeate, a dairy by-product stream, for biofuel production. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 155. P. 170–176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.028>.

7. Hernández-Aguilar E., Alvarado-Lassman A., Méndez-Contreras J.M. Kinetics of obtaining microalgal biomass and removal of organic contaminants in photobioreactors operated with microalgae — study case: treatment of wastewater from a poultry slaughterhouse. *Water*. 2024. Vol. 16, No. 11. Art. 1558. DOI: <https://doi.org/10.3390/w16111558>.

8. Nguyen M.T., Pham T.H., Duong T.T. Removal of nutrients and COD in wastewater from Vietnamese piggery farm by the culture of *Chlorella vulgaris* in a pilot-scaled membrane photobioreactor. *Water*. 2022. Vol. 14, No. 22. Art. 3645. DOI: <https://doi.org/10.3390/w14223645>.

9. Li W., Wang L., Qiang X. Design, construction and application of algae-bacteria synergistic system for treating wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2024. Vol. 359. Art. 121720. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121720>.

10. Acién F.G., Gómez-Serrano C., Morales-Amaral M.M., Fernández-Sevilla J.M., Molina-Grima E. Wastewater treatment using microalgae: how realistic a contribution might it be to significant urban wastewater treatment? *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2016. Vol. 100, Iss. 22. P. 9013–9022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7835-7>.

ОЦІНКА ТОКСИЧНОСТІ ДЛЯ *DAPHNIA MAGNA* РЕАКЦІЙНИХ СУМІШЕЙ ПІСЛЯ ФОТОХІМІЧНОГО ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СТРЕПТОЦИДУ РІЗНИМИ ОКИСНИКАМИ

Головков А. М., Столярова І.В., Вакулєнко В.Ф.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ
vakulvera@ukr.net

Вступ. Удосконалені процеси окислення (AOPs) стали загальноновизнаною технологією очищення води в останні десятиліття. Проте, незважаючи на високу ефективність AOPs для видалення цільових органічних домішок, повної мінералізації більшості з них зазвичай легко досягти не вдається. Водночас кінцевою метою всіх деструктивних технологій є детоксикація усіх домішок у воді, а не лише видалення цільових сполук. Тому

випробування на *Daphnia magna* є надзвичайно важливими як одна з можливостей неспецифічної оцінки біологічної дії сумішей усіх відомих, а також невідомих продуктів розкладання цільових забруднюючих речовин [1]. Цей підхід особливо корисний при вивченні біологічно активних органічних домішок, таких як антибіотики. Антибіотики належать до найбільш поширених мікродомішок фармацевтичних препаратів, присутність яких останнім часом фіксують в природних і стічних водах усього світі в концентрації від нг/дм^3 до мкг/дм^3 . Серед них велику групу (більше 150 сполук) складають сульфаніламідні антибіотики, які є похідними 4-амінобензолсульфаміду, відомого як стрептоцид [2].

Мета роботи – екотоксикологічна оцінка реакційних сумішей після фотолітичного, фотохімічного та гомогенного фотокаталітичного окиснення двома окисниками – пероксидом водню та персульфатом натрію розчинів стрептоциду в дистильованій воді.

Методика експерименту. Об'єктом дослідження був комерційний препарат стрептоциду ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, М.м. = 172,2 г/моль) (99 %, Китай).

Фотолітичне (УФ), фотохімічне ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) і гомогенне фотокаталітичне ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{УФ}$) окиснення розчинів стрептоциду в дистильованій воді проводили в скляному реакторі ($V = 400 \text{ см}^3$, товщина шару (l) $\sim 1,5 \text{ см}$) з зануреною ртутно-кварцовою лампою ДРБ-15 ($\lambda = 254 \text{ нм}$) у кварцовому кожусі при перемішуванні магнітною мішалкою протягом 2 год. Окиснення проведено при низькій концентрації Fe^{3+} (0,02–0,04 мМ) та молярних концентраціях обох окисників, близьких до стехіометричної концентрації H_2O_2 (22 моль/моль), необхідної для повної деструкції стрептоциду до CO_2 , H_2O та неорганічних іонів (його мінералізації). В процесі досліджень контролювали зміну оптичної густини максимуму поглинання розчину стрептоциду в УФ-області (A_{258}), яка характеризує розклад його ароматичної структури (первинна деструкція); концентрацій загального органічного вуглецю (ЗОВ) (ступінь мінералізації), пероксиду водню і персульфату натрію та рН розчину. Параметри окиснення і характеристика початкових та оброблених розчинів стрептоциду наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Параметри окиснення і характеристика досліджених розчинів стрептоциду і розчинів Na_2SO_4 в контрольному середовищі (КН)

Процес обробки	№ п/п	Початкові розчини		Параметри обробки		Після обробки (нейтралізації)		
		pH	ЗОВ ₀ , мг/дм ³	Fe^{3+} , мг/дм ³	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ чи $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$, мг/дм ³	ЗОВ _к , мг/дм ³	$[\text{H}_2\text{O}_2]_к$ чи $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_к$, мг/дм ³	pH _н
Без обробки	1	6,1	16,6	0	0	–	–	7,1
УФ	2	6,5	16,9	0	0	12,9	0	6,8
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$	3	6,3	11,5	0	143	2,02	3,3	7,5
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$	4	6,2	11,4	1,12	144	1,5	3,9	7,5
$\text{Fe}^{3+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{УФ}$	5	6,2	11,1	1,12	986	1,56	1,4	7,0
$\text{Fe}^{3+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{УФ}$ <i>проба/КН = 1:1*</i>	6	6,5	16,2	2,24 1,12*	883 442*	2,17 1,08*	0	7,5
Розчини	7	7,3	0	0	250	–	–	–
Na_2SO_4 в КН	8	7,3	0	0	500	–	–	–

Примітка. $[\text{H}_2\text{O}_2]_к$ чи $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_к$ – залишкова концентрація H_2O_2 чи $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в окиснених розчинах стрептоциду до дезактивації; pH_н – pH нейтралізованого розчину стрептоциду після окиснення. *Окиснений персульфатом розчин стрептоциду, розведений у 2 рази контрольним середовищем.

Екотоксичність оцінювали шляхом тестування летальності *Daphnia magna* протягом 72 год відповідно до стандартного протоколу, описаного в [3]. Метод біотестування на дафніях заснований на визначенні ступеня виживання ракоподібних при токсичному впливі хімічних речовин, що містяться у воді, і порівняння їх з контрольними показниками (КН). Критерієм гострої токсичності є загибель 50 % і більше особин, а хронічної токсичності – загибель від 20 % до 40 % дафній за період до 96 год у тестованій воді порівняно з контрольним середовищем. Токсичність розчинів стрептоциду оцінювали після дезактивації незначних залишків (≤ 3 %) окисників ($0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$) та нейтралізації розчинів ($0,1 \text{ M NaOH}$) (табл. 1). Крім того, враховуючи суттєву відмінність молярних мас H_2O_2 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (М.м. відповідно 34 і 238 г/моль) і значний вплив останнього на зміну мінерального складу окисненого розчину стрептоциду, оцінили також токсичність двох розчинів сульфату натрію різної концентрації (табл. 1).

Результати і їх обговорення.

Встановлено, що саме УФ-опромінення ($\lambda = 254 \text{ нм}$) без окисників розчину стрептоциду ($C_0 = 0,2 \text{ mM}$, рН₀ 6,3) протягом 2 год спричиняло суттєву його трансформацію – зниження інтенсивності максимуму поглинання розчину (A_{258}) на ~ 70 % та деякий ступінь мінералізації (~ 24 % в пробі № 2), однак супроводжувалось значним потемнінням розчину внаслідок полімеризації частини утворених первинних інтермедіатів. В той час, як досліджені фотохімічні та фотокаталітичні ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{УФ}$) процеси окиснення при концентрації окисників, близькій до стехіометричної, і низькій концентрації Fe^{3+} за 2 год забезпечували повну первинну деструкцію препарату (98–100 %) та високий ступінь його мінералізації (≥ 83 %).

В цілому, за результатами тестування, гостру токсичність виявлено для початкового розчину стрептоциду (№ 1) та більшості реакційних сумішей після його деструкції дослідженими методами (№ 2–5), оскільки протягом 72 год летальність дафній в них досягала 100 %, на відміну від контрольного середовища (КН) (табл. 2).

Спостереження протягом тестування показали значне прискорення відмирання дафній в частині окиснених розчинах стрептоциду (№ 2 і 5) порівняно з початковим (табл. 2). Їх летальність зростала найшвидше у пробі № 5 після фотокаталітичного окиснення стрептоциду персульфатом (40 % за 2 год) і в пробі № 2 після УФ-опромінення без окисників з найнижчими ступенями первинної деструкції і мінералізації препарату (10 % за 6 год) та досягала 100 % за 24 год в обох. В початковому розчині стрептоциду летальність дафній протягом першої доби була відсутня, проте фіксувалась уже на початку другої доби (10 % за 28 год і досягала 100 % за 44–48 год. В розчинах стрептоциду після фотохімічного ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) та фотокаталітичного окиснення пероксидом водню ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}/\text{УФ}$) значна летальність дафній (60–70 %) фіксувалась лише наприкінці третьої доби (68–72 год).

Найменш токсичним був фотокаталітично окиснений персульфатом розчин стрептоциду, розведений у 2 рази контрольним середовищем (№ 6), на відміну від найбільш токсичного аналогічно обробленого нерозведеного розчину (№ 5) (табл. 2), незважаючи на однаковий ступінь первинної деструкції препарату (99 %) і близький залишковий вміст ЗОВ (табл. 1). Це підтвердило необхідність тестування розчинів сульфату натрію. Для обох розчинів Na_2SO_4 в контрольному середовищі (№ 7 і 8), дійсно, була характерна деяка летальність (10–20 % протягом 2–3 доби), аналогічна пробі № 6. Проте, в пробах № 7 і № 8 зафіксовано явище резистентності. Організми пристосовувались до дії хімічної сполуки і відновлювали нормальний режим діяльності.

Таблиця 2. Токсичність для *Daphnia magna* початкового та окиснених різними способами розчинів стрептоциду та розчинів Na₂SO₄ в контрольному середовищі

Час, год	Летальність <i>Daphnia magna</i> , %								
	КН	№ проби							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	40	0	0	0
6	0	0	10	0	0	100	0	0	0
24	0	0	100	0	0	100	0	0	0
28	0	10	100	0	0	100	0	0	0
44	0	100	100	0	0	100	0	0	10
48	0	100	100	0	20	100	0	0	10
52	0	100	100	0	60	100	0	20	10
72	0	100	100	60	70	100	20	20	10

Ймовірні причини залишкової токсичності в досліджених пробах: недостатній ступінь первинної деструкції і мінералізації стрептоциду (проба № 2) чи недостатньо точно знешкоджені залишкові концентрації застосованих окисників або ймовірних утворених органічних перексокислот, не врахованих застосованими методами контролю, в решті окиснених розчинів стрептоциду. Недостатньо високий ступінь розкладу ароматичної структури антибіотиків після окиснення може свідчити про присутність ароматичних проміжних продуктів, деякі з них є дуже токсичними для дафній, зокрема, гідрохінон та бензохінон (ЕК₅₀₋₄₈ відповідно 0,15 мг/дм³ та 0,059 мг/дм³ [4]). Як відомо, H₂O₂ є токсичною для *Daphnia magna*. Наприклад, концентрація H₂O₂, яка спричиняє загибель 50 % дафній за 24 год (ЛК₅₀₋₂₄), становить 6,51±0,19 мг/дм³ [5].

Висновки. Таким чином, застосування АОРs, пов'язаних з використанням пероксиду водню чи персульфату натрію для деструкції стрептоциду, потребує, окрім обґрунтування раціональних параметрів процесів для досягнення максимального ступеня мінералізації антибіотика, ретельного контролю залишкових концентрацій окисників, включно з виниклими в процесі обробки, для отримання екологічно безпечної очищеної води.

Перелік посилань

1. Tkaczyk A., Bownik A., Dudka J., Kowal K., Ślaska B. [Daphnia magna model in the toxicity assessment of pharmaceuticals: A review](#). *Sci Total Environ*. 2021. V. 763. 143038.
2. Oving A., Bhattacharyya J. Sulfonamide drugs: structure, antibacterial property, toxicity, and biophysical interactions. *Biophys Rev*. 2021 V. 13. N 2. P. 259–272.
3. ДСТУ 4173:2003 Якість води. Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 6341:1996, MOD). Офіц. вид. К.: Держспоживстандарт України, 2004. 22 с.
4. Kravos A., Žgajnar Gotvajn A., Lavrenčič Štangar U., Malinović B.N., Prosen H. Combined Analytical Study on Chemical Transformations and Detoxification of Model Phenolic Pollutants during Various Advanced Oxidation Treatment Processes. *Molecules*. 2022. V. 27. 1935.
5. Weenink E.F.J., Kraak M.H.S., van Teulingen C., Kuijt S., van Herk M.J., Sigon C.A.M., Piel T., Sandrini G., Leon-Grooters M., de Baat M.L., Huisman J., Visser P.M. Sensitivity of phytoplankton, zooplankton and macroinvertebrates to hydrogen peroxide treatments of cyanobacterial blooms. [Water Research](#). 2022. V. 225. 119169. **РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОЇ**