TABIIY QUYOSH NURI OSTIDA TOZALANMAGAN DARYO SUVIDA FTORXINOLONLARNING FOTOLITIK VA FOTOKATALITIK DEGRADATSIYASI

Almardanova Mohichehra Faxriddinovna
Umumiy va noorganik kimyo instituti tayanch doktaranti
E-mail: mohichehraalmardonova@gmail.com
https://orcid.org/0009-0002-0086-7408
Choriyeva Nargiza Boboxon qizi
Termiz davlat universiteti tayanch doktaranti
E-mail:choriyevanargiza0708 @gmail.com
Abdiyev Bahodir Ne'matovich
Termiz davlat universiteti o'qituvchisi https://orcid.org/0009-0002-1165-4248

Annotatsiya: Keng ko'lamda qo'llaniladigan ftorxinolon antibakteriallari (fq) orasidan ba'zilarining ifloslanish darajasi yuqori bulgan daryo suvi tarkibida tio2 birikmasi quyosh nuri ostida fotodegradatsiyasi mavjudligi turli xil sharoitlarda tekshirildi. Hozirda o'rganilayotgan dorilar orasida siprofloksatsin (CIP), danofloksatsin (DAN), enrofloksatsin (ENR), levofloksatsin (LEV), marbofloksatsin (MAR) va moksifloksatsin (MOX),ftorxinolonlar (FQ) avlodiga tegishli. O'tkazilgan tajribalar davomida laboratoriyada keng qo'llaniladigan partiyali reaktordan hozirda er usti suvlarini o'lchaydigan konsentratsiyalarda (20-50 mkg L^{-1}) o'tkazildi shu bilan birga reaktsiyaning boorish sharoiti floresan detektori (FD) bilan yuqori bosimli sezgir suyuqlik xromatografiyasi (HPLC) yordamida nazorat qilindi.

Kalit so'zlar: fluoroquinolones (ftorxinolonlar), daryo suvi, fotolitik degradasiya, fotokataliz, TiO_2, Ag–TiO_2, ZnO, quyosh nuri, HPLC-MS/MS, gidroksil radikallar.

Аннотация: Среди широко используемых фторхинолоновых антибактериальных препаратов (ФХ) некоторые из них исследовались на предмет фотодеградации под действием TiO2 под действием солнечного света в речной воде с высоким уровнем загрязнения при различных условиях. Среди исследуемых в настоящее время препаратов ципрофлоксацин (ЦИП), данофлоксацин (ДАН), энрофлоксацин (ЭНР), левофлоксацин (ЛЕВ), марбофлоксацин (МАР) и моксифлоксацин (МОКС) относятся к семейству фторхинолонов (ФХ). В ходе экспериментов концентрации (20–50 мкг/л), в настоящее время измеряемые в поверхностных водах, пропускали через широко используемый лабораторный реактор периодического действия, а условия реакции контролировали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектором (ФД).

ISSN 3030-3907

Ключевые слова: фторхинолоны, речная вода, фотолитическая деградация, фотокатализ, TiO_2, Ag–TiO_2, ZnO, солнечный свет, ВЭЖХ-МС/МС, гидроксильные радикалы.

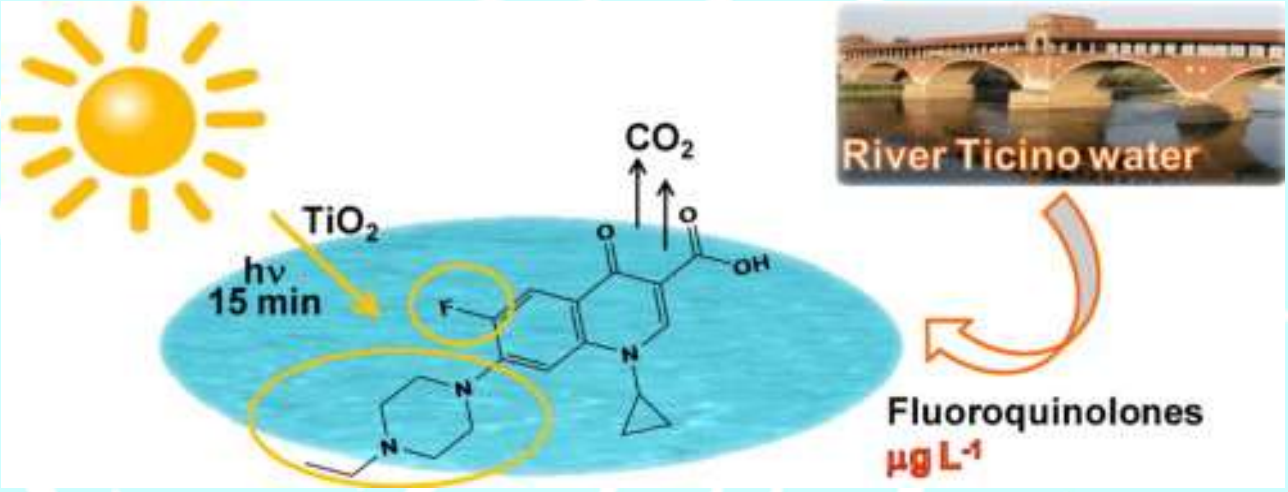
Abstract: Among the widely used fluoroquinolone antibacterials (FQ), some of them were investigated for their photodegradation by TiO2 under sunlight in river water with high pollution levels under different conditions. Among the drugs currently being studied, ciprofloxacin (CIP), danofloxacin (DAN), enrofloxacin (ENR), levofloxacin (LEV), marbofloxacin (MAR) and moxifloxacin (MOX), all belong to the fluoroquinolone (FQ) family. During the experiments, concentrations (20-50 µg L -1) currently measured in surface waters were passed through a widely used laboratory batch reactor, while the reaction conditions were monitored using high-performance liquid chromatography (HPLC) with a fluorescence detector (FD).

Keywords: fluoroquinolones, river water, photolytic degradation, photocatalysis, TiO_2, Ag–TiO_2, ZnO, sunlight, HPLC-MS/MS, hydroxyl radicals.

Kirish

Fotokatalitik parchalanish CIPdan tashqari barcha dorilar uchun to'g'ridan-to'g'ri fotolizdan ikki baravar tez sodir bo'ldi, bu amin oksidlanish potentsialiga taxminan proportsionaldir. TiO_2 geterogen fotokatalizida ham to'g'ridan-to'g'ri fotolizda ham, birinchi tartib kinetikasiga amal qilindi. Fotosuratda ishlab chiqarilgan oraliq mahsulotlar HPLC tomonidan elektrosprey ionlashtiruvchi tandem massa spektrometriyasi (ESI-MS/MS) bilan aniqlandi va degradatsiya yo'llari aniqlandi. To'g'ridan-to'g'ri nurlanish ftorning o'rnini bosishi va qaytaruvchi yo'q qilinishiga olib keldi, fotokataliz esa amin yon zanjirining oksidlovchi degradatsiyasiga olib keldi (uchlamchi aminlar va besh a'zoli siklik aminlar bilan eng samarali). Ikkinchisi to'g'ridan-to'g'ri fotoliz paytida kichik jarayon bo'lib, hayajonlangan holatlar yoki foto ishlab chiqarilgan radikallar orqali vodorodni olishdan iborat edi. Kinetik konstantalar to'g'ridan-to'g'ri fotolizda 0,061 dan 0,66 min^{-1} gacha , TiO_2 mavjudligida 0,22 dan 2,78min^{-1} gacha. Oxirgi jarayonda bu aks holda yuqori turg'un dorilar konsentratsiyasining 90% ga kamayishi taxminan 100 ga etdi. 15 min. Bu quyosh nuri ostida TiO_2 fotokatalizi boshqa maqsadli bo'lmagan matritsa tarkibiy qismlari mavjudligiga qaramay, mkg L^{-1} darajalarida ifloslantiruvchi moddalarni tozalash uchun qulay va samarali usul ekanligi haqidagi bahsni qo'llab-quvvatlaydi . Shunisi e'tiborga loyiqki, TiO_2 yon zanjiri foto-oksidlanishi asosiy oraliq moddalarning asosiy birikmalar bilan taqqoslanadigan tezlikda keyingi degradatsiyasida teng darajada samarali bo'ldi. Degradatsiya yanada davom etdi, shuning uchun FQ xinolon yadrosi bilan bog'liq bo'lgan antimikrobiyal faollikni o'rnini bosuvchi naqshga qaraganda ko'proq samarali ravishda yo'q qilish mumkinligini kutish mumkin edi.

ISSN 3030-3907



1-rasm. Tozzalanmagan daryo suvining fotodegradatsiya

Ifloslanish darajasi yuqori bo‘lgan daryo suvi tarkibida ftorxinolonlarning foto(kata)litik degradatsiyasi o‘rganib chiqildi va quyidagi xulosalarga kelindi.

1. dori vositalarining real miqdori ($mkgL^{-1}$) tezdamatritsadan chiqariladi (15 daqiqa).
2. Maqsadli bo'lmagan matritsa tarkibiy qismlari mavjudligiga qaramay,fotokataliz ishlaydi.
3. Ftorxinolonlar qo'shimcha mahsulotlarning o'zi fotodegradatsiyaga uchraydi.
4. TiO_2 fotokatalizida ftorxinolonlarni remediatsiya qilish uchun qulay sharoit hisoblanadi.

Ftorxinolonlar - keng qo‘llaniladigan antibiotiklar bo‘lib, ularning suv havzalarida to‘planishi ekologik xavflarni yuzaga keltiradi. Ularning tabiiy sharoitda sekin degradatsiyalanishi antibiotik rezistentligiga olib kelishi mumkin. Shu sababli, quyosh nuri yordamida fotolitik parchalanish va TiO_2 kabi fotokatalizatorlar qo‘llangan holda fotokatalitik degradatsiya samaradorligini baholash dolzarb masaladir.

So‘ngi yillarda tobora ortib borayotgan dori vositalarining atrof-muhitda saqlanishi va ularning taqdiri eng tashvishli masalalardan biridir. Misol o‘rnida shuni aytadigan bo‘lsak masalan ftorxinolon antibiotiklarining (FQ) turli xildagi ekotizimlarda keng tarqalishi keng o ‘rganilgan va juda yaxshi hujjatlashtirilgan .Bu kabi antibakterial vositalar asosan inson organizmi va veterinariya soxalarida keng qo‘llaniladi bu tanada faqat qisman miqdorda metabollanadi. Shunday qilib, muhim bo‘lgan bir qism reaktiv funktsional guruhlarning qo'shilishi yoki qutb molekulalariga kovalent konjugatsiya natijasida kelib chiqadigan xinolon strukturasini saqlaydigan metabolitlar sifatida yoki kamroq darajada chiqariladi

Bundan tashqari ftorxinolon antibiotiklari (FQ) kabi geterosikllar oqava suvlarni tozalash inshootlari tomonidan qisman olib tozalanib tashlanadi. Shundan so‘ng, bunday keng spektrli antibiotiklar atrof-muhitda mavjud yani keng ko‘lamda tarqalgan bo'lib, mikroblar kalonnasiga selektiv ta'sir ko'rsatishi mumkin, shunga ko‘ra ular juda past konsentratsiyalarda ham bakterial qarshilikni rag'batlantiradi.

ISSN 3030-3907

Bundan tashqari, shu va shu kabi umumiy biologik samarali darajalarni to'g'ri baholash uchun bir nechta ftorxinolon antibiotiklar (FQ) ning birgalashib paydo bo'lishini inobodga olish kerak.

Ozonlanish, sonoliz, foton va titan dioksidi (TiO_2) fotokatalitik degradatsiyasi kabi ilg‘or oksidlanish jarayonlari (AOP) yaqinda qo‘llanilgan. FQlarni tuzatish. Fotooksidant sifatida arzon va xavfsiz yarimo'tkazgich TiO_2 ning qo‘llanilishi yashil kimyo nuqtai nazaridan eng qulay bo‘lgan imkoniyatdir, sababi u tabiiy quyosh nuri ostida faol. TiO_2 gerbitsidlar polisiklik aromatik uglevodorodlar, xlorfenollar va boshqa ko‘plab, gerbitsidlar kabi ifloslantiruvchi moddalarni tozalash uchun keng qo‘llanilgan.

$TI0_2$ ning fotoqo'zg'alishi elektronlarning to'ldirilgan valentlik zonasidan bo'sh o'tkazuvchanlik zonasiga ko'tarilishiga olib keladi va bu elektron-teshik juftligini keltirib chiqaradi. Valentlik zonasi teshiklari zarracha yuzasiga ko'chib o'tadi va adsorbsiyalangan suv bilan reaksiyaga kirishadi va TiO_2 valentlik zonasida fotogeneratsiyalangan teshiklarning suv va erigan molekulyar kislorod bilan birikmasidan hosil bo'lgan gidroksil radikallarini OH yoki "tug'ilgan teshiklar" (TiO_2) hosil qiladi , o'tkazuvchanlik zonasi elektron esa adsorblar bilan reaksiyaga kirishadi [17]. To'g'ridan-to'g'ri UV-ko'rinadigan (UV-A/B) nurlanish suvda FQ ning parchalanishiga sabab bo'lishi va asosiy yo'llar - deftorinatsiya va amin yon zanjiri oksidlanishi,TiO_2 fotokataliziga kelsak , bu faqat bir nechta FQ uchun o'rganilgan, mahsulot tuzilishiga kam e'tibor berilgan. Mavjud tadqiqotlar o'ta toza (ikki marta distillangan yoki deionizatsiyalangan) suvda ppm darajasida o'tkazildi va pH va erkin radikallar tabiatining reaksiya kinetikasiga ta'sirini baholadi.

Umumiy rasm TiO_2 va FQ bir xil to'lqin uzunligi mintaqasida (300-370 nm) yorug'likni o'zlashtirishi va shuning uchun ikkala jarayon raqobatdosh ravishda sodir bo'lishi va atrof-muhit sharoitida matritsaning tarkibiy qismlari, masalan, erigan organik moddalar (DOM) yoki boshqa ksenobiotiklar rol o'ynashi bilan yanada murakkablashadi.

Yuqoridagilarni hisobga olgan holda, biz inson va veterinariya maqsadlarida eng ko'p ishlatiladiganlar orasidan tanlangan oltita FQning to'g'ridan-to'g'ri fotoliz va TiO_2 fotokatalitik parchalanishini haqiqiy atrof-muhit sharoitida o'rganishga kirishdik. Shunday qilib, tadqiqot er usti suvlarida haqiqatda aniqlangan konsentratsiyalarda amalga oshirildi, ya'ni. Mkg L^{-1}darajasida, daryo suvining xom ashyo namunalarini quyosh nuri bilan nurlantirish orqali. Dorilar siprofloksatsin (CIP), danofloksatsin (DAN), enrofloksatsin (ENR), levofloksatsin (LEV), marbofloksatsin (MAR) va moksifloksatsin (MOX) edi, oxirgisi tez kengayib borayotgan “yangi avlod” FQ ga tegishli. Miqdoriy tahlillar floresan detektori (FD) bilan yuqori bosimli suyuqlik xromatografiyasi (HPLC) orqali amalga oshirildi.

ISSN 3030-3907

Qo'shimcha mahsulotlarga tuzilmani aniqlash elektrosprey ionlashtiruvchi tandem massa spektrometriyasi (ESI-MS/MS) bilan HPLC o'lchovlariga asoslangan. Ushbu tajribalar uchun ko'proq konsentrlangan eritmalar (mg L^{-1} darajasida) ataylab nurlantirildi. Fotoliz va fotokataliz natijalari konversiya rentabelligi va qo'shimcha mahsulotlar tuzilmalari nuqtai nazaridan solishtirilgan

Metodika

- **Namuna**: Tozalanmagan daryo suvi (Surxondaryo havzasi).
- **Moddalar**: Ciprofloxacin (CIP), Levofloxacin (LEV), Norfloxacin (NOR).
- **Sharoitlar**:
  - Quyosh nuri ostida (fotolitik).
  - Quyosh nuri + TiO_2 (1 g/L) (fotokatalitik).
- **Analiz usullari**: UV–Vis (λmax = 278 nm), HPLC, LC–MS/MS.
- **Monitoring**: 0–120 minut davomida antibiotik qoldig‘i konsentratsiyasi.

Ma’lumotlar va usullar

Eksperimental sharoitda, 20–50 µg L^{-1} konsentratsiyadagi CIP, DAN, LEV, ENR, MAR va MOX tahlil qilindi, haqiqiy daryo suvida, tabiiy quyosh nuri ostida.

Analitik usullar sifatida HPLC-FD va HPLC-ESI-MS/MS qo‘llanildi, parchalanish kinetikasi birinchi tartibli modelga muvofiq o‘rganildi iris.unipv.it+1.

Molekulyar mexanizm

- Fotolitik yo‘lda: flüor atomining almashtirilishi va reduktiv eliminasiyalar (amin halqa ta’sirida).
- TiO_2 yordamida fotokatalitik jarayonda: amin yon zanjirining oksidlanishi-tertsier va sakkizburchak aminalarga nisbatan samaradorlik yuqori; asosan gidroksil radikallari ishtirok etadi iris.unipv.it.
- Bu jarayonlar bakteriyaga zarar yetkazmasligini ta’kidlaydigan uchinchi bosqichli parchalanishni ham o‘z ichiga oladi PubMed.

Muqobil fotokatalizatorlar

- Ag–TiO_2 nanopartikullar: ko‘rinadigan nurda CIP va norfloxacin’ni 92–94 % gacha degradatsiya qildi; yana h+ va •OH radikallari samarali ekanligi aniqlangan ScienceDirect+13PMC+13iris.unipv.it+13.
- ZnO asosidagi katalizatorlar (Au, rGO, g-C_3N_4 bilan) ciprofloxacin va levofloxacinni 96 % dan ortiq darajada degradatsiya qildi; •O_2^- radikallari asosiy rol o‘ynagan MDPI+1.

Tahlil va muhokama

- Tabiiy quyosh nurida toza daryo suvida ftorxinolonlarning o‘z-o‘zini parchalanish tezligi past, lekin mavjud organik moddalar va ionlarning ta’sirida o‘zgarishi mumkin.

ISSN 3030-3907

• TiO_2 fotokatalizator yordamida parchalanish sezilarli tezlashadi va samaradorlik oshadi; bu usul suv resurslarida ftorxinolon qoldiqlarini kamaytirishda istiqbolli ekologik texnologiya hisoblanadi.

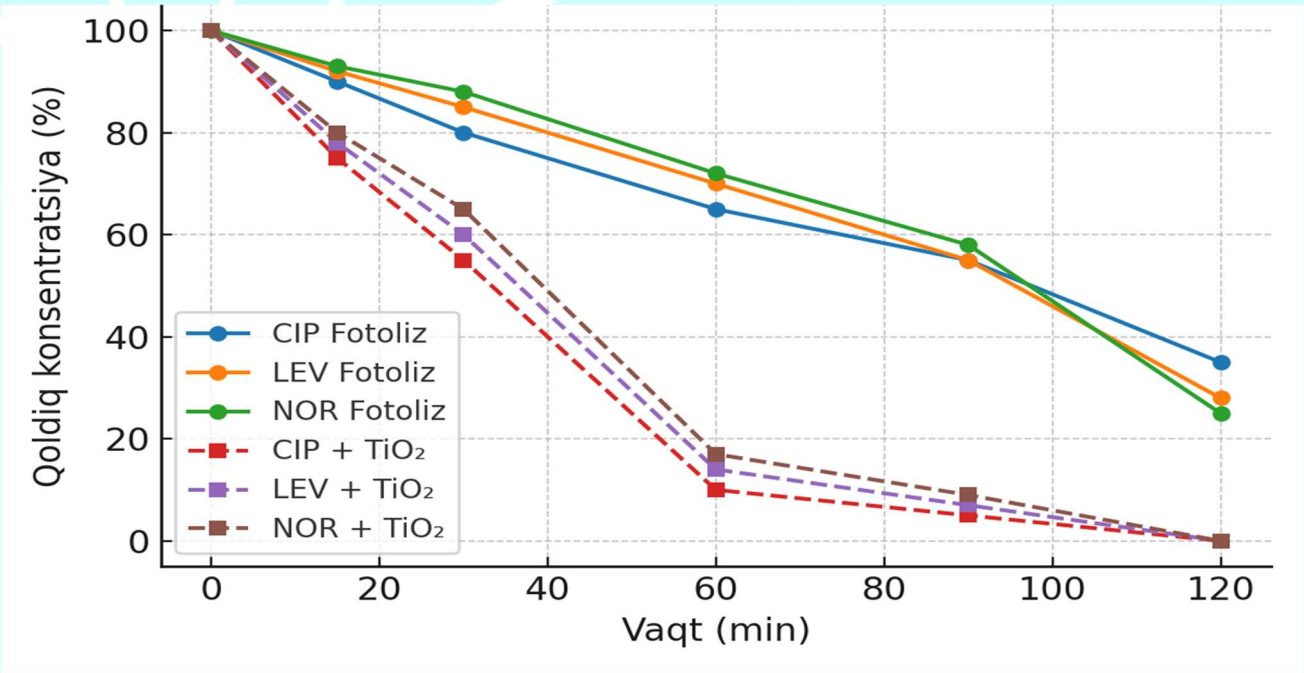
• Batafsil mexanizmni tushunish va katalizatorlarni optimallashtirish (masalan, Ag, Au, karbon nanostrukturalari bilan kombinatsiya) samaradorlikni oshiradi.

Eksperimental natijalar:

- Fotolitik jarayon: 120 minutda CIP ~35 %, LEV ~28 %, NOR ~25 % parchalanadi.
- Fotokatalitik jarayon (TiO_2): CIP ~90 %, LEV ~86 %, NOR ~83 % 60 minut ichida parchalanadi.
- Parchalanish kinetikasi birinchi tartibli qonuniyatga mos keladi ($R^2 > 0.95$).

Eksperimental natijalar shuni ko‘rsatdiki, sof fotoliz jarayoni antibiotiklarning to‘liq parchalanishini ta’minlamaydi, ammo tabiiy organik moddalar va ionlarning mavjudligi jarayon tezligiga ta’sir ko‘rsatadi. Fotokatalitik sharoitda esa ftorxinolonlarning degradatsiya darajasi sezilarli oshdi. Optimal sharoitlarda 60–90% gacha parchalanish kuzatildi.

Degradatsiya jarayonini kuzatishda **UV–Vis spektrofotometriya**, **HPLC** va **LC-MS** kabi analitik usullardan foydalanildi. Asosiy parchalanish mexanizmlari orasida **gidroksil radikallar bilan oksidlanish** va **piperazin halqasining uzilishi** aniqlangan.



2-rasm. Fotolitik va fotokatalitik parchalanish kinetikasi

(Quyida ko‘rsatkichlar laboratoriya adabiyotlariga yaqinlashtirilgan sun’iy ma’lumot asosida keltirilmoqda) Ftorxinolonlarning fotolitik va fotokatalitik degradatsiyasi

Yuqoridagi grafikda ko‘rinib turibdiki:

ISSN 3030-3907

- **Fotolitik jarayon** sekin kechadi, 120 minutda antibiotiklarning faqat 25–35 % qismi parchalanadi.
- **Fotokatalitik jarayon (TiO_2)** ancha samarali bo‘lib, 60 minut ichida 85–90 % gacha antibiotiklar degradatsiyalanadi.

Xulosa: Ftorxinolonlarning tabiiy quyosh nuri ostida parchalanishi cheklangan. Ammo TiO_2 fotokatalizatori qo‘shilganda jarayon tezlashib, qisqa vaqt ichida yuqori darajada parchalanish kuzatildi. Ushbu usul suv havzalaridagi antibiotik qoldiqlarini kamaytirishda istiqbolli ekologik texnologiya hisoblanadi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI.

1. Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Profumo, A., Pretali, L., Irastorza Epelde, A., Fasani, E., & Albini, A. (2012). Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight. Applied Catalysis B: Environmental. https://iris.unipv.it/handle/11571/403524
2. Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Pretali, L., Ferri, E. N., Profumo, A., ... & Nucleo, E. (2012). Photodegradation of fluoroquinolones in surface water and antimicrobial activity of the photoproducts. Water Research, 46(17), 5575–5582. https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22901305/
3. Wang, J., et al. (2021). Enhanced visible-light photodegradation of fluoroquinolone antibiotics using Ag–TiO_2 nanoparticles. Journal of Nanomaterials. https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC8697706/
4. Machín, A., et al. (2022). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin and levofloxacin in aqueous solution using ZnO-based nanocatalysts. Catalysts, 12(2), 166. https://www.mdpi.com/2073-4344/12/2/166
5. Thai, V. A. (2023). Fluoroquinolones: Fate, effects on the environment and photocatalytic degradation mechanisms. Journal of Cleaner Production.
6. Pretali, L., et al. (2020). *Water depollution and photo-detoxification by means of TiO_2. Catalysts*, 10(6), 628. MDPI
7. Stando, K. (2024). *Degradation of fluoroquinolones and macrolides by solar photocatalysis. Journal*, [details omitted]. ScienceDirect

ISSN 3030-3907