

Антибиотик ципрофлоксацин в водных и почвенных средах: реакция микроводорослей

© 2024. А. Д. Батаков¹, аспирант, А. П. Кирюшина², к. б. н., м. н. с.,
Д. Н. Маторин¹, д. б. н., профессор, В. А. Терехова¹, д. б. н., профессор,

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119234, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12,

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова,
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 33,
e-mail: vterekhova@gmail.com

Накопление фармпрепаратов и антибиотиков в окружающей среде вызывают всё большую тревогу в связи с воздействием на представителей всех звеньев трофической цепи природных экосистем. В модельных экспериментах исследовано действие широко распространённого антибиотика ципрофлоксацина на зелёные протококковые микроводоросли *Scenedesmus quadricauda* и *Chlorella vulgaris* в воде и в водных экстрактах почв (искусственная стандартная почва, техногрунт, дерново-подзолистая почва). По результатам оценки флуоресцентных параметров двумя разными методами (приборы Флюорат 02-5М и Water-PAM) показано, что при невысоких концентрациях антибиотика 5 и 10 мг/л наблюдалось явление гормезиса, а при повышении от 20 до 50 мг/л зафиксировано снижение фотосинтетической активности водорослей. Проведено сравнение медианной (среднеэффективной) концентрации антибиотика ЭК₅₀, подавляющей на 50% флуоресцентные характеристики микроводорослей на 3 сутки экспозиции в разных средах. Снижение токсичности исследованной дозы ципрофлоксацина (300 мг/л) в ряду исследуемых объектов можно представить следующим образом: вода > техногрунт > искусственная стандартная почва > дерново-подзолистая почва, что отражает процент ингибирования тест-функции относительно контроля (образцы без антибиотика) соответственно на 91,5; 80,0; 62,5 и 60,0%. В почвенной матрице ингибирующий эффект антибиотика выражен слабее (на 10–30%), что, вероятно, обусловлено протекторными свойствами гуминовых веществ, которые сорбируют антибиотик или его метаболиты.

Ключевые слова: альготестирование, экотоксичность, антибиотик ципрофлоксацин, вода, почва, гуминовые вещества.

Antibiotic ciprofloxacin in water and soil media: reaction of microalgae

© 2024. A. D. Batakov¹ ORCID: 0000-0002-2105-0141, A. P. Kiryushina² ORCID: 0000-0001-5374-0238,
D. N. Matorin¹ ORCID: 0000-0002-6164-5625, V. A. Terekhova¹ ORCID: 0000-0001-9121-639X²

¹Lomonosov Moscow State University,

1, Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119991,

²Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences,

33, Leninsky prospect, Moscow, Russia, 119071,

e-mail: vterekhova@gmail.com

Pharmaceuticals and antibiotics in the environment are of increasing concern due to the impact on representatives of all links in the food chain of natural ecosystems. The effect of the widespread antibiotic ciprofloxacin (Cip) on the green protococcal microalgae *Scenedesmus quadricauda* and *Chlorella vulgaris* in water and aqueous soil extracts (artificial standard soil, technosoil, soddy-podzolic soil) was studied in model experiments. Fluorescent parameters were assessed by two different methods (Fluorat 02-5M and Water-PAM devices). The phenomenon of hormesis was observed at low antibiotic concentrations of 5 and 10 mg/L. A decrease in the photosynthetic activity of algae was recorded at an increase of Cip content from 20 to 50 mg/L. A comparison was made of the median (average effective) concentration of the EC₅₀ antibiotic, which suppresses the fluorescent characteristics of microalgae by 50% on 3 days of exposure in different media. The decrease in the toxicity of the studied dose of Cip (300 mg/L) in a number of studied objects can be represented as follows: water > technosoil > artificial standard soil > soddy-podzolic soil. It reflects the percentage of inhibition of the test function relative to the control (samples without antibiotic) by 91.5, 80.0, 62.5, and 60.0% respectively. In the soil matrix, the inhibitory effect of the antibiotic is less pronounced (by 10–30%), probably due to the protective properties of humic substances that adsorb the antibiotic or its metabolites.

Keywords: algotesting, ecotoxicity, antibiotic ciprofloxacin, water, soil, humic substances.

Интенсивный рост производства и применения лекарственных препаратов одновременно создаёт проблему из-за неконтролируемого поступления их в природные среды – почву, воду, воздух. Одним из широко распространённых антибиотиков считается ципрофлоксацин (Cip), источником которого в водных объектах и почвах являются сточные воды фармкомпаний, животноводческих ферм и пастбищ [1–3]. Механизмы воздействия на природные сообщества и факторы снижения экологического риска от распространения антибиотика в окружающей среде изучены недостаточно.

Отмечено значительное влияние Cip на структуру почвенных микробиомов по ингибированию метаболической активности определённых групп микробных сообществ [4]. В почве Cip сорбируется каолинитом, глинистыми соединениями, оксидами железа и алюминия [5, 6], а также органическим веществом [7]. Исследования на чилийских почвах Южной Америки показали зависимость сорбции Cip от содержания гумуса [7]. Подобные исследования отсутствуют для типичных для Европейской части России дерново-подзолистых почв.

Цель работы – изучить действие антибиотика ципрофлоксацина на реакции зелёных микроводорослей (*Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb и *Chlorella vulgaris* Beijerinck) в водных и почвенных средах. Задачи включали анализ тест-функций микроводорослей в лабораторных экспериментах с моделированием загрязнения изучаемых сред антибиотиком без и с добавлением в почвы сорбента – гуминовых кислот.

Материалы и методы исследования

Антибиотик Cip. Ципрофлоксацин (98% активного вещества) (производства «Келун-Казфарм», Казахстан) вносили в воду в форме водного раствора, а в почву – в виде порошка. Для наглядного проявления и сравнения действия антибиотика в разных средах намеренно применили концентрации, значительно превышающие встречающиеся в природных условиях [2]. Испытывали токсичность следующих концентраций антибиотика: в воде – 5, 10, 20, 50, 100, 200 и 400 мг/л, в почве – 300, 600, 1200 мг/кг.

Почвы. Использовали три варианта почвенных образцов.

1. Дерново-подзолистая почва (агродерново-подзолистая глееватая глубокопахот-

ная глубокооуглеенная тяжелосуглинистая, подстилаемая мореней, Albic Glossic Retisols (Loamic, Aric Cutanic, Ochric)) с невысоким содержанием гумуса ($C_{\text{орг.}}$ 1,30%, слабо гумусированная) отобрана на территории Солнечногорского района Московской области на территории УОПЭЦ «Чашниково» (56°01'41.7"N 37°11'04.3"E). Почвы этой территории характеризуются как незагрязнённые [8].

2. Техногрунт, представляющий собой сильногумусированный компост отходов с полигона (№ 2), предоставленный ООО «Эко-Граунд», Ставропольский край. Техногрунт характеризовался повышенным содержанием некоторых тяжёлых металлов, однако доля биодоступных токсикантов этой группы была невелика [8].

3. Стандартная искусственная почва – Reference/Standard/Artificial soil (здесь и далее ИСП), приготовленная по протоколу ISO 11268-2, содержала: 10% верхового торфа, 20% каолина, 70% кварцевого песка, pH 6,6.

Для альготестирования готовили водные экстракты из почв в соотношении 1:10 (почва:вода). Почвенную суспензию перемешивали 2 ч на шейкере, отстаивали и фильтровали через бумажный обеззоленный фильтр «белая лента», фильтрат подвергали альготестированию.

Альготестирование проводили согласно методике определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей (ФР.1.39.2007.03223), регламентирующей применение зелёных водорослей хлореллы или сценедесмуса.

При биотестировании действия антибиотика в воде использовали лабораторную альгологически чистую культуру одноклеточных пресноводных водорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb., которую выращивали на среде Успенского-1 при температуре 24 °C и постоянном освещении (60 мкмоль квантов·м⁻¹с⁻²). В колбы с серией концентраций антибиотика и в контрольные (без добавления Cip) вносили аликвоты суспензии клеток водорослей (40 · 10³ кл/мл) и инкубировали 72 ч. Для оценки токсичности антибиотика, внесённого в почву, использовали водоросли *Chlorella vulgaris* Beijerinck на водные экстракты почв.

Учитывали стандартные тест-параметры фотосинтетической активности с использованием двух инструментальных методов. На анализаторе Флюорат 02-5М для спектрофото-

метрии (Люмэкс, Санкт-Петербург) регистрировали интенсивность флуоресценции хлорофилла, которая пропорциональна изменению численности клеток. С помощью флуориметра Water-PAM (Walz, Германия) оценивали более тонкие механизмы фотосинтеза, а именно – максимальную эффективность процессов фотосистемы 2, связанную с разложением воды и выделением кислорода, которая характеризуется отношением значений F_v/F_m (максимальный квантовый выход) [9]. Это отношение представляет собой безразмерную энергетическую характеристику фотосинтеза – параметр, который хорошо зарекомендовал себя при оценке различных токсикантов [9, 10], в том числе антибиотиков [11–13] на фотосинтетическую активность.

В качестве сорбента антибиотика испытывали препарат гуминовых кислот (ГК) из леонардита (POW-НА, Humintech).

Измерение рН растворов проводили на рН-метре с автоматической калибровкой HI 2211-02 (Hanna Instruments) потенциометрическим способом.

Измерение минерализации растворов проводили на влагозащищённом портативном кондуктометре Hanna HI 9034 (Hanna Instruments) для контроля необходимых параметров среды согласно требованиям стандартных методик альготестирования на основе тест-культуры пресноводных микроводорослей.

Для статистической обработки применяли программу Microsoft Office Excel 2016 и широко используемый в экотоксикологии пробит-анализ. Опыты выполнены в 3–4 повторностях.

Результаты и обсуждение

Альготестирование эффектов антибиотика Cip в воде. Анализ влияния Cip в воде согласно протоколу альготестирования про-

водили на фоне питательных элементов в составе среды Успенского-1. При добавлении антибиотика к пробам по мере увеличения концентрации Cip наблюдалось небольшое снижение значений рН. К концу экспозиции проб с водорослями значения рН возрастали чуть более, чем на единицу (табл. 1). Такие сдвиги в кислотности среды культивирования водорослей незначительны, но превышают значения, допустимые стандартной методикой альготестирования, которая регламентирует увеличение рН в конце эксперимента не более 1,0 (ФР.1.39.2007.03223).

Зависимость флуоресцентных характеристик водоросли *S. quadricauda* от концентрации Cip, измеренных двумя разными способами в водных средах, представлены на рисунке 1.

По результатам оценки интегральной характеристики – фотосинтетической активности на Флюорате 02-5М – наименьшие испытанные концентрации антибиотика Cip 5 и 10 мг/л вызвали небольшое увеличение тест-параметра водорослей. При повышении концентрации антибиотика (20 мг/л и выше) наблюдалось снижение значений флуоресценции.

Кривая зависимости максимального квантового выхода фотосистемы 2 (F_v/F_m) водоросли *S. quadricauda*, измеренного с помощью флуориметра Water-PAM (рис. 1б), демонстрирует тенденции, в общем виде схожие с измерениями на Флюорате 02-5М. Подавление этой тест-функции не наблюдалось при концентрациях до 20 мг/л, но уже при 50 мг/л заметно уменьшение показателя на 10%, что свидетельствует о существенном снижении фотосинтетической активности микроводорослей.

Расчёт эффективных (действующих) концентраций Cip, вызывающих угнетение фотосинтетической активности водоросли

Таблица 1 / Table 1

Характеристика рН водных проб* с ципрофлоксацином до и после экспозиции водорослей
pH characterization of water samples* with ciprofloxacin before and after algae exposure

Концентрация ципрофлоксацина, мг/л Ciprofloxacin content, mg/L	Значение рН / pH value	
	до начала биотестирования before biotesting	после окончания биотестирования after biotesting
0	7,32	8,67
5	6,62	7,97
10	6,08	7,36
20	5,80	6,99
50	5,22	6,70

Примечание: * – в среде Успенского-1.
Note: * – in Uspensky-1 culture medium.

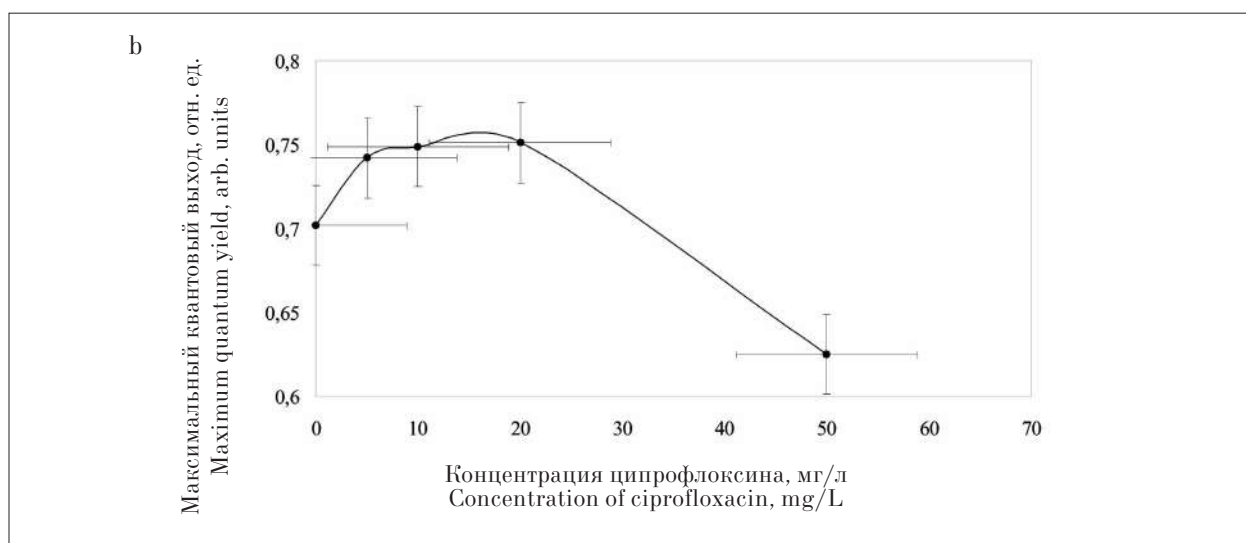
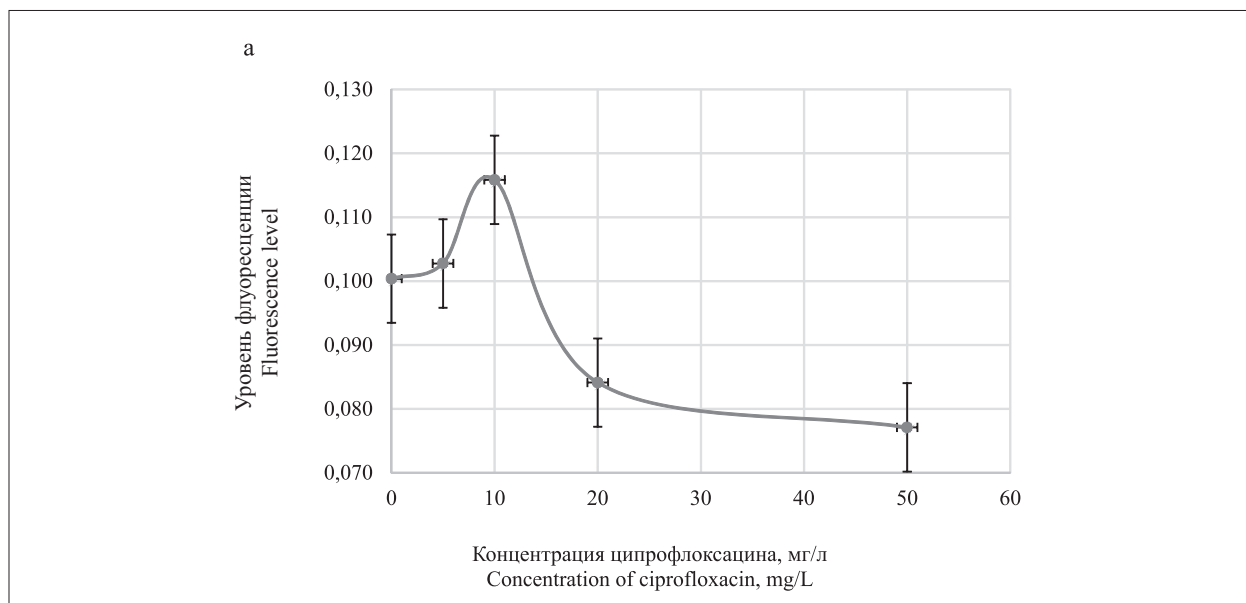


Рис. 1. Изменение флуоресцентных параметров водоросли *S. quadricauda* при действии разных концентраций ципрофлоксацина: а – уровень флуоресценции хлорофилла (Флуорат 02-5М), б – значение максимального квантового выхода F_v/F_m . Время инкубации 72 ч
Fig. 1. Changes in the fluorescent parameters of the *S. quadricauda* under the action of ciprofloxacin: а – the level of chlorophyll fluorescence (Fluorant 02-5M), б – the value of the maximum quantum yield F_v/F_m . Incubation time 72 h

S. quadricauda за установленный период времени, по данным пробит-анализа показателей, полученных с помощью Флуората, оказались такими: медианная ЭК₅₀ – 65,13 мг/л, пороговая безвредная концентрация антибиотика – ЭК₂₀ – 51,00 мг/л. На основе измерения относительной величины максимального квантового выхода энергии F_v/F_m на флуориметре Water-PAM рассчитанная медианная концентрация ЭК₅₀ равна 77,43 мг/л, а пороговая концентрация ЭК₂₀ – 60,00 мг/л. Таким образом, пробит-анализ показал количественные различия в чувствительности измеряемых тест-функций, хотя и не очень значительные.

В целом кривые зависимости доза-эффект характеризовались заметным сходством. В обоих случаях зафиксировано нередко наблюдаемое явление гормезиса, при котором невысокие концентрации Цпр оказывали стимулирующее действие. При повышении концентрации токсическое действие антибиотика прогрессировало. Подобный эффект гормезиса, проявляющийся в стимуляции развития микроводорослей, наблюдался по отношению к другим видам, в частности, к *Pseudokirchneriella subcapitata* при низких концентрациях токсиканта [14–16]. Некоторые авторы этот феномен стимуляции тест-функции микро-

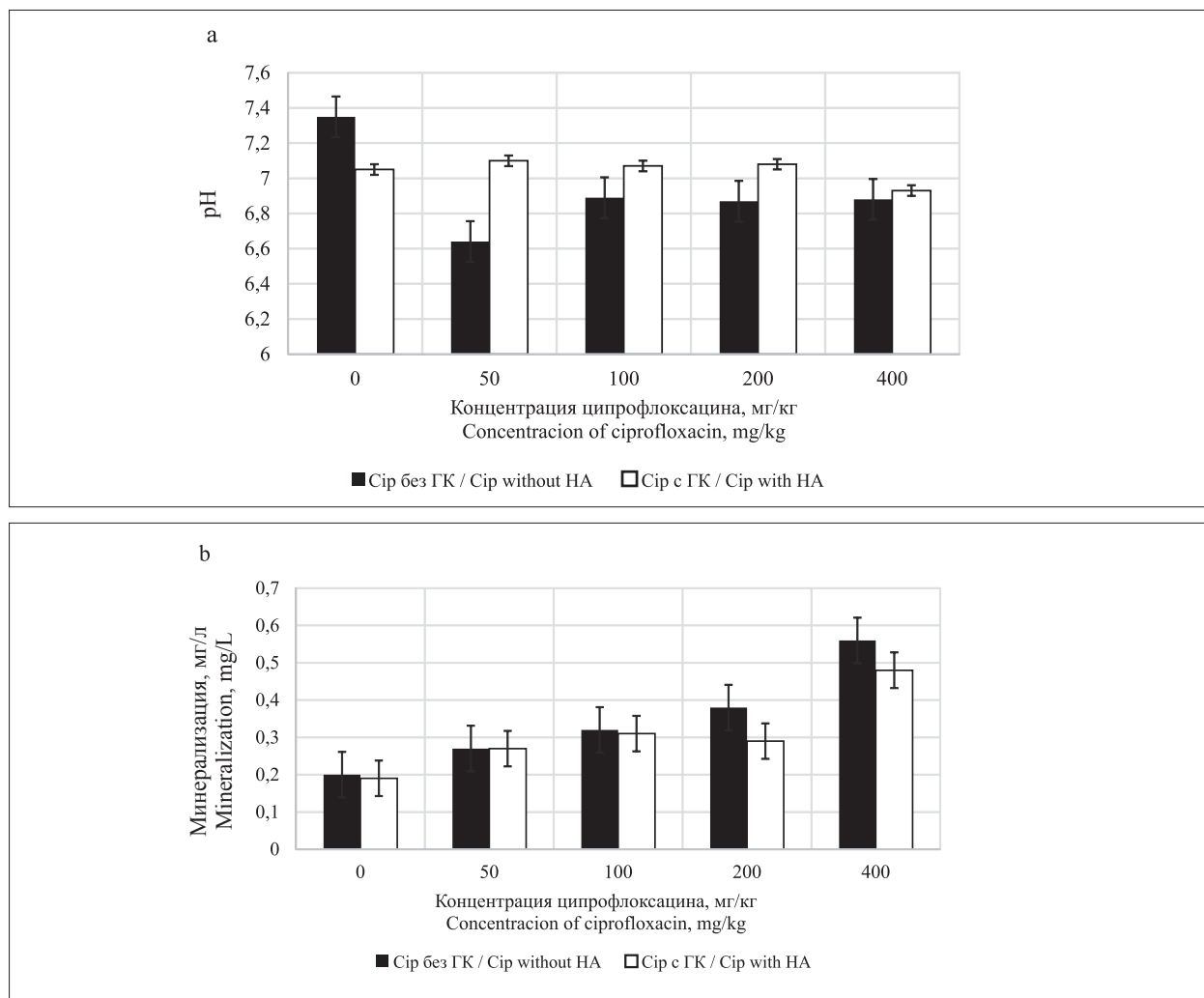


Рис. 2. Влияние ципрофлоксацина (Cip) на pH (а) и минерализацию (b) водных экстрактов почвы. Время инкубации 72 ч

Fig. 2. Influence of ciprofloxacin (Cip) on pH (a) and mineralization (b) of soil aqueous extracts Incubation time 72 h

водорослей небольшими дозами токсикантов предлагают использовать для биотехнологических целей [13].

Альготестирование эффектов антибиотика Cip в почве. Внесение Cip в почву приводило к снижению pH водного экстракта почвенных образцов (рис. 2). Наибольшее снижение pH с 7,35 до 6,64 наблюдалось при концентрации ципрофлоксацина 50 мг/кг.

Действие ципрофлоксацина в водных экстрактах почвенных образцов оценивали без и с внесением сорбента – ГК (5 мг ГК/100 г почвы), добавленного в почву. Присутствие сорбента (5 мг ГК/100 г) приводило к повышению pH во всех случаях относительно вариантов без ГК.

С повышением концентрации антибиотика увеличивалась минерализация растворов (рис. 2). Добавление ГК приводило

к незначительному снижению этого параметра по сравнению с пробами без ГК.

Однако эти изменения кислотности и минерализации среды не критичны для развития пресноводных водорослей.

Влияние возрастающих концентраций антибиотика в почвенных субстратах в интервале от 50 до 400 мг/кг проявилось в заметном изменении фотосинтетических тест-функций водорослей. Среднеэффективная концентрация Cip в почве, испытанная по реакции водоросли *S. quadricauda*, оказалась равной ЭК₅₀ – 150 мг/кг почвы, что более чем в два раза выше по сравнению с водными средами. По итогам измерения на Флюорате расчётное значение ингибирующего эффекта концентрации Cip 300 мг/кг почвы составило 60%. Это расчётное значение мы использовали в дальнейшем для сопоставления проявления активности антибиотиков в разных почвенных субстратах.

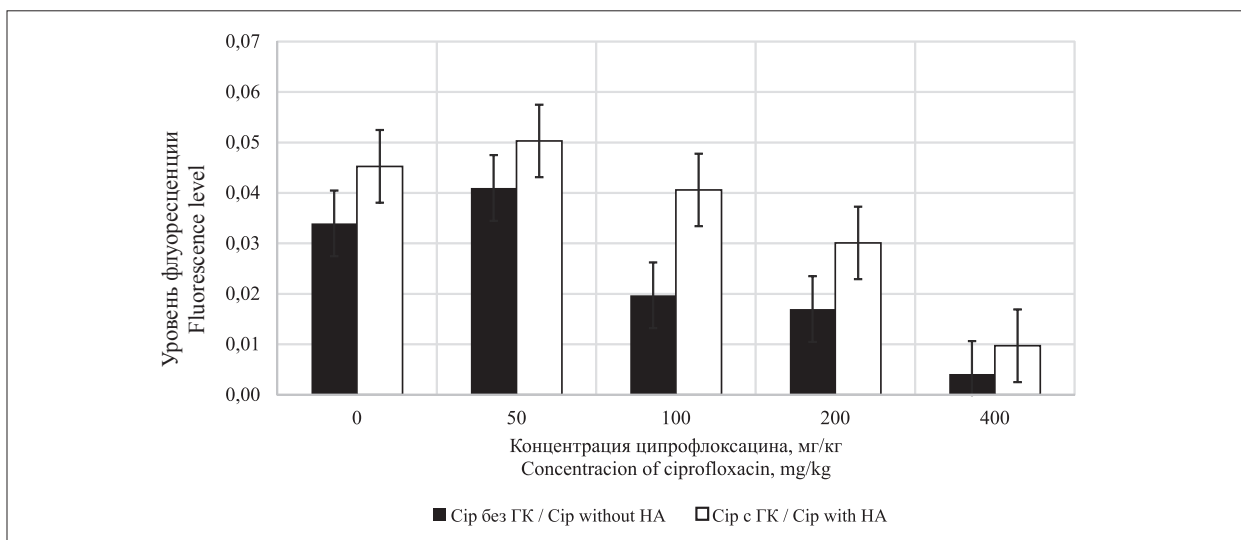


Рис. 3. Зависимость уровня флуоресценции *S. quadricauda* в водном экстракте образцов от концентрации ципрофлоксацина в почве. Измерения проводили на Флюорате 02-5М. Время инкубации 72 ч / **Fig. 3.** Dependence of the *Scenedesmus quadricauda* photosynthetic activity in the soil aqueous extract on the ciprofloxacin content in the soil. Measurements on Fluorate 02-5M. Incubation time 72 h

Таблица 2 / Table 2

Влияние концентрации ципрофлоксацина в техногрунте и искусственной почве на флуоресценцию хлорофилла (экстракт 1:10, Флюорат 02-5М) *Ch. vulgaris*. Время инкубации 72 ч / Effect of ciprofloxacin content in technosoil and artificial soil on chlorophyll fluorescence (extract 1:10, Fluorate 02-5M) *Ch. vulgaris*. Incubation time 72 h

Концентрация ципрофлоксацина, мг/кг Ciprofloxacin content, mg/kg	Значение флуоресценции, отн. ед. Fluorescence value, rel. units	
	Техногрунт 1:10 Technosoil 1:10	ИСП 1:10 Artificial Soil 1:10
0	0,147	0,048
300	0,030	0,018

Добавление ГК в дозе 5 мг/100 г почвы с Сір приводило к снижению токсичности образца почвы (рис. 3).

В присутствии ГК действующая концентрация ЭК₅₀ – 242,88 мг Сір/кг, что заметно выше по сравнению с вариантом без ГК (ЭК₅₀ – 150 мг/кг). Снижение токсического эффекта Сір под действием ГК особенно явно (почти в 2 раза) при высоких концентрациях антибиотика (100, 200 и 400 мг/кг) (рис. 3).

Влияние антибиотика на техногрунт и ИСП исследовали по флуоресцентным параметрам другой стандартизированной тест-культуры водорослей – *Ch. vulgaris*. Сопоставление эффектов Сір в почвенных субстратах на фотосинтетические параметры микроводорослей проводили по одинаковой нагрузке – при дозе внесения антибиотика, равной 300 мг Сір/кг. Ингибирующий эффект при альготестировании техногрунта и ИСП на фотосинтетическую активность *Ch. vulgaris* достигал 80% (табл. 2).

Снижение уровня флуоресценции *Ch. vulgaris* в пробах экстрактов из ИСП было менее выраженным, чем в пробах из техногрунта: 62,5% от контроля (ИСП без антибиотика) (табл. 3). Это, вероятно, объясняется большей сорбционной способностью ИСП по отношению к ципрофлоксацину в сравнении с техногрунтом.

Альготестирование показало токсическое воздействие антибиотика ципрофлоксацина в воде, что выражалось в подавлении фотосинтетической активности зелёных водорослей: при 50 мг Сір/л значение исследуемой тест-функции – флуоресценции хлорофилла – снижалось на 10%. По результатам проведённых исследований двумя биофизическими методами по анализу флуоресценции хлорофилла и фотосинтетической активности с помощью пробит-анализа рассчитаны среднеэффективные концентрации Сір при действии на *S. quadricauda* в водной среде ЭК₅₀ – 65,13 и 77,43 мг/л соответственно.

Значения эффективных концентраций C_{1p} по отношению к водорослям зависят от чувствительности конкретных видов. Так, для *Pseudokirchneriella subcapita* $ЭК_{50} = 3,9$ мг $C_{1p}/л$ [14], для *Chlorella vulgaris* – 20,6 мг $C_{1p}/л$ [17]. Эукариотические микроводоросли показывают меньшую чувствительность, чем прокариотические формы [14, 16]. В частности, для цианобактерии *Microcystis aeruginosa* $ЭК_{50}$ составила 49 мкг $C_{1p}/л$ [16]. В наших экспериментах использованы близкие по таксономическому положению микроводоросли (сценедесмус и хлорелла), которые характеризуются сходными требованиями к среде культивирования. Это даёт нам основание сравнить эффекты одной и той же дозы ципрофлоксацина в разных средах, измеренные с помощью этих двух широко распространённых в природных ценозах видов водорослей.

Среднеэффективная концентрация ципрофлоксацина в почвах, оценённая в стандартном биотесте по реакции микроводорослей в почвенных вытяжках загрязнённых антибиотиком образцов, оказалась значительно выше, чем в пробах воды. По данным пробит-анализа для образца дерново-подзолистой почвы (почвенной вытяжки) среднеэффективная концентрация ципрофлоксацина составила $ЭК_{50} = 150$ мг/л, в присутствии сорбента – 242 мг/л.

Снижение токсического эффекта одной и той же дозы антибиотика ципрофлоксацина (300 мг/л) наблюдалось в ряду: вода > техногрунт > искусственная стандартная почва > дерново-подзолистая почва, что отражает подавление тест-функции на 91,5; 80,0; 62,5 и 60,0 %, соответственно.

Заключение

Подводя итог сравнительному исследованию токсичности ципрофлоксацина в воде и в почве, можно заключить, что в твёрдой почвенной матрице токсический эффект антибиотика выражен слабее (на 10–30%). Этот эффект объясняется протекторными свойствами гуминовых веществ, которые, вероятно, сорбируют антибиотик или его метаболиты, что подтверждается полученными нами данными о снижении токсичности антибиотика при добавлении гуминовых кислот к тестируемым образцам.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

«Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды». Авторы благодарят к.б.н. Якименко О.С. за предоставление образцов почвогрунта.

Литература

1. Gothwal R., Shashidhar T. Antibiotic pollution in the environment: A Review // Clean – Soil, Air, Water. 2015. V. 43. No. 4. P. 479–489. doi: 10.1002/clen.201300989
2. Терехова В.А., Руднева И.И., Поромов А.А., Парамонова А.И., Кыдралиева К.А. Распространение и биологические эффекты антибиотиков в водных экосистемах (обзор) // Вода: химия и экология. 2019. № 3–6 (119). С. 92–112.
3. Тимофеева С.С., Гудилова О.С. Антибиотики в окружающей среде: состояние и проблемы // XXI век. Техносферная безопасность. 2021. Т. 6. № 3. С. 251–265. doi: 10.21285/2500-1582-2021-3-251-265
4. Näslund J., Hedman J.E., Agestrand C. Effects of the antibiotic ciprofloxacin on the bacterial community structure and degradation of pyrene in marine sediment // Aquat. Toxicol. 2008. V. 90 No. 3. P. 223–227. doi: 10.1016/j.aquatox.2008.09.002
5. Gu C., Karthikeyan K.G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. No. 23. P. 9166–9173. doi: 10.1021/es051109f
6. Carrasquillo A.J., Bruland G.L., MacKay A.A., Vasudevan D. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: Influence of compound structure // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. No. 20. P. 7634–7642. doi: 10.1021/es01277y
7. Antilen M., Bustos O., Ramirez G., Canales C., Faundez M., Escudey M., Pizarro C. Electrochemical evaluation of ciprofloxacin adsorption on soil organic matter // New Journal of Chemistry. 2016. V. 40. No. 8. P. 7132–7139. doi: 10.1039/c6nj00207b
8. Терехова В.А., Федосеева Е.В., Волкова В.Д., Иванова А.Е., Якименко О.С. Меланинсодержащие микромицеты в почвах и органических отходах // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 4. С. 204–213. doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-204-213
9. Schreiber U. Pulse-amplitude-modulation (PAM) fluorometry and saturation pulse method: an overview // Chlorophyll *a* fluorescence: a signature of photosynthesis. Advances in photosynthesis and respiration / Eds. G. Papageorgiou, Govindjee. Dordrecht: Springer, 2004. P. 279–319. doi: 10.1007/978-1-4020-3218-9_11
10. Маторин Д.Н., Рубин А.Б. Флуоресценция хлорофилла высших растений и водорослей. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2012. 256 с.
11. Liu B.Y., Nie X.P., Liu W.Q., Pauline S., Guan C., Martin T.K.T. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in *Selenastrum capricornutum* // Ecotoxicology and Environmental

Safety. 2011. V. 74. No. 4. P. 1027–1035. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.01.022

12. Wan L., Wu Y., Zhang B., Yang W., Ding H., Zhang W. Effects of moxiooxacin and gatiooxacin stress on growth, photosynthesis, antioxidant responses, and microcystin release in *Microcystis aeruginosa* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 409. Article No. 124518. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124518

13. Cui M., Liu Y., Zhang J. The variation of growth rate, photosynthetic activity, and biodiesel productivity in *Synechocystis* sp. PCC 6803 under antibiotic exposure // Bio-Energy Research. 2020. V. 13. P. 955–962. doi: 10.1007/s12155-020-10114-x

14. Martins N., Pereira R., Abrantes N., Pereira J., Gonçalves F., Marques C.R. Ecotoxicological effects of ciprofloxacin on freshwater species: data integration and derivation of toxicity thresholds for risk assessment // Ecotoxicology. 2012. V. 21. P. 1167–1176. doi: 10.1007/s10646-012-0871-x

15. Fu L., Huang T., Wang S., Wang X., Su L., Li C., Zhao Y. Toxicity of 13 different antibiotics towards freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and their modes of action // Chemosphere. 2016. V. 168. P. 217–222. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.043

16. Robinson A.A., Belden J.B., Lydy M.J. Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms // Environmental Toxicology and Chemistry. 2005. V. 24. No. 2. P. 423–430. doi: 10.1897/04-210R.1

17. Nie X., Wang X., Chen J.U., Zitko V., An T. Response of the freshwater alga *Chlorella vulgaris* to trichloroisocyanuric acid and ciprofloxacin // Environmental Toxicology and Chemistry. 2008. V. 27. No. 1. P. 168–173. doi: 10.1897/07-028.1

References

1. Gothwal R., Shashidhar T. Antibiotic pollution in the environment: A Review // Clean – Soil, Air, Water. 2015. V. 43. No. 4. P. 479–489. doi: 10.1002/clen.201300989

2. Terekhova V.A., Rudneva I.I., Poromov A.A., Paramonova A.I., Kydraliev K.A. Distribution and biological effects of antibiotics in water ecosystems (review) // Voda: khimiya i ekologiya. 2019. No. 3–6 (119). P. 92–112 (in Russian).

3. Timofeeva S.S., Gudilova O.S. Antibiotics in the environment: status and problems // XXI vek. Tekhnosfernaya bezopasnost. 2021. V. 6. No. 3. P. 251–265 (in Russian). doi: 10.21285/2500-1582-2021-3-251-265

4. Näslund J., Hedman J.E., Agestrand C. Effects of the antibiotic ciprofloxacin on the bacterial community structure and degradation of pyrene in marine sediment // Aquat. Toxicol. 2008. V. 90. No. 3. P. 223–227. doi: 10.1016/j.aquatox.2008.09.002

5. Gu C., Karthikeyan K.G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. No. 23. P. 9166–9173. doi: 10.1021/es051109f

6. Carrasquillo A.J., Bruland G.L., MacKay A.A., Vasudevan D. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracy-

cline zwitterions to soils and soil minerals: Influence of compound structure // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. No. 20. P. 7634–7642. doi: 10.1021/es801277y

7. Antilen M., Bustos O., Ramirez G., Canales C., Faundez M., Escudey M., Pizarro C. Electrochemical evaluation of ciprofloxacin adsorption on soil organic matter // New Journal of Chemistry. 2016. V. 40. No. 8. P. 7132–7139. doi: 10.1039/c6nj00207b

8. Terekhova V.A., Fedoseeva E.V., Volkova V.D., Ivanova A.E., Yakimenko O.S. Melanin-containing microorganisms in soils and organic waste // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 4. P. 204–213 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-204-213

9. Schreiber U. Pulse-amplitude-modulation (PAM) fluorometry and saturation pulse method: an overview // Chlorophyll *a* fluorescence: a signature of photosynthesis. Advances in Photosynthesis and respiration / Eds. G. Papageorgiou, Govindjee. Dordrecht: Springer, 2004. P. 279–319. doi: 10.1007/978-1-4020-3218-9_11

10. Matorin D.N., Rubina A.B. Higher plants and algae chlorophyll fluorescence. Moskva-Izhevsk: Institut kompyuternykh issledovaniy, 2012. 256 p. (in Russian).

11. Liu B.Y., Nie X.P., Liu W.Q., Pauline S., Guan C., Martin T.K.T. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in *Selenastrum capricornutum* // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2011. V. 74. No. 4. P. 1027–1035. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.01.022

12. Wan L., Wu Y., Zhang B., Yang W., Ding H., Zhang W. Effects of moxiooxacin and gatiooxacin stress on growth, photosynthesis, antioxidant responses, and microcystin release in *Microcystis aeruginosa* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 409. Article No. 124518. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124518

13. Cui M., Liu Y., Zhang J. The variation of growth rate, photosynthetic activity, and biodiesel productivity in *Synechocystis* sp. PCC 6803 under antibiotic exposure // BioEnergy Research. 2020. V. 13. P. 955–962. doi: 10.1007/s12155-020-10114-x

14. Martins N., Pereira R., Abrantes N., Pereira J., Gonçalves F., Marques C.R. Ecotoxicological effects of ciprofloxacin on freshwater species: data integration and derivation of toxicity thresholds for risk assessment // Ecotoxicology. 2012. V. 21. P. 1167–1176. doi: 10.1007/s10646-012-0871-x

15. Fu L., Huang T., Wang S., Wang X., Su L., Li C., Zhao Y. Toxicity of 13 different antibiotics towards freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and their modes of action // Chemosphere. 2016. V. 168. P. 217–222. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.043

16. Robinson A.A., Belden J.B., Lydy M.J. Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms // Environmental Toxicology and Chemistry. 2005. V. 24. No. 2. P. 423–430. doi: 10.1897/04-210R.1

17. Nie X., Wang X., Chen J.U., Zitko V., An T. Response of the freshwater alga *Chlorella vulgaris* to trichloroisocyanuric acid and ciprofloxacin // Environmental Toxicology and Chemistry. 2008. V. 27. No. 1. P. 168–173. doi: 10.1897/07-028.1