

33. MaW.,TobinJ. M.Удаление из сточных вод тяжелых металлов методом биосорбции. Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass. WaterRes. 2003. 37, N 16, с. 3967-3977. Англ. GB. ISSN 0043-1354
34. НоУ. S., McKayG.Сорбция Cu(2+) из водных растворов торфом. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. Water, Air, and Soil Pollut. 2004. 158, N 1-4, с. 77-97. Библ. 62. Англ. NL. ISSN 0049-6979
35. SunQ. Y., LuP.,YangL. Z.Адсорбция свинца и меди из водных растворов модифицированным торфом. The adsorption of lead and copper from aqueous solution on modified peat-resin particles. Environ. Geochem. and Health. 2004. 26, N 2, с. 311-317. Англ. GB. ISSN 0269-4042
36. Дремичева Е.С. Изучение кинетики сорбции на торфе ионов железа(III) и меди(II) из сточных вод/Вестн. Моск. ун-та.сер. 2. Химия. 2017. т. 58. № 4.

УДК 628.3

## ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ, ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

*Б.Н. Житенёв<sup>1</sup>, Е.С.Рыбак<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Профессор, БрГТУ, Брест, Беларусь, gitenev@tut.by

<sup>2</sup>Старший преподаватель, БрГТУ, Брест, Беларусь

### **Аннотация**

Реальностью нашего времени стало наличие в природной среде широкого спектра натуральных и искусственных веществ, оказывающих воздействие на нормальную гормональную активность в организме как животных, так и человека. К таким примесям относятся лекарственные препараты. В статье рассмотрены вопросы присутствия лекарственных препаратов в поверхностных и подземных водах, связанные с этим проблемы и возможные пути их решения.

**Ключевые слова:** поверхностные, подземные воды, лекарственные препараты, очистка воды.

## MEDICINES IN SURFACE AND GROUNDWATER, PROBLEMS AND SOLUTIONS.

*B.N.Zhitenev<sup>1</sup>, E.S. Rybak<sup>2</sup>*

### **Abstract**

The reality of our time has become the presence in the natural environment of a wide range of natural and artificial substances that affect the normal hormonal activi-

ty in the body of both animals and humans. These impurities include pharmaceuticals. The article deals with the presence of drugs in surface and ground waters, the problems associated with this and possible ways to solve them.

**Keyword:** surface, groundwater, medications, waterpurification.

**Введение.** В [1] отмечается, что в ФРГ в настоящее время ежегодно производится более 100 т лекарственных препаратов, многие из них отличаются весьма высокой активностью, некоторые лекарства на очистных сооружениях не удаляются и переходят далее в водоисточники. Сообщается об экспериментах в лабораторном и пилотном масштабах, в ходе которых для подготовки питьевой воды использовались методы биологические, реагентные, окислительные и т. д., наиболее эффективно комбинированное использование осаждения и озонирования. В то же время эффективность удаления наиболее устойчивых препаратов не превышала в среднем 18%.

В [2] отмечается, что сточные воды (СВ) от больниц отличаются определенной спецификой, в частности, они могут содержать патогенную микрофлору, лекарственные препараты и т. д. Сообщается о пилотном эксперименте, в ходе которого СВ от госпиталя подвергались комбинированной обработке, вначале они подвергались обеззараживанию и затем биологической очистке с использованием орошаемого биофильтра (предварительной являлась ступень механической обработки). При обеззараживании в качестве окислительных агентов использовались озон и хлор, при хлорировании доза хлора составляла 4,5 мг/л с временем пребывания 1 ч и 7 мг/л с временем 1,5 ч, во втором случае обеспечивалась практически полная инаktivация микрофлоры. Величина БПК<sub>5</sub>СВ составляла от 5000 до 10000 мг/л, при нагрузке на биофильтр 1–5 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>сут. эффективность удаления равнялась 85–95%, при нагрузках 10–30 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>сут. уменьшалась до 75–90%.

В [3] сообщается, что в настоящее время в СВ поступает значительное количество лекарственных препаратов (ЛП) и соединений, обладающих гормональной активностью (СГА), при недостаточно глубоком удалении они поступают в водоисточники, их присутствие в питьевой воде негативно влияет на здоровье человека. К СГА относятся в том числе природный стероид 17-бета-эстрадиол, а также синтетические эстрогеноподобные соединения 17-альфа-этинилэстрадиол,нонилфенол и бисфенол А. Установлено, что бисфенол А отличается высокой устойчивостью и в условиях очистных сооружений удаляется неэффективно, в лабораторных экспериментах названные компоненты наиболее эффективно удалялись при комбинации мембранных и биологических методов. ЛП могут быть деструктированы с использованием фотокаталитических процессов, озонированием и др.

В [4] данные исследования связаны с тем, что антибиотики неэффективно удаляются в условиях городских очистных сооружений; исследовалась возможность их окислительной деструкции путем озонирования в присутствии пероксида водорода. Модельные СВ содержали два вида антибиотиков для лече-

ния людей (А1 и А2) и один вид, используемый в ветеринарии (А3), кроме того, в них присутствовали ароматические соединения, определяемые фотометрически на волне 254 нм. Данные антибиотики отличались низкой способностью к биодеструкции, для А3 отношение БПК<sub>5</sub>/ХПК составляло 0,077 и для А1 и А2 от 0 до 0,1. При озонировании с дозой озона 2,96 г/л произошло образование продуктов, отличавшихся большей способностью к биоразложению, которые далее могли быть удалены в процессах биоочистки, при этом отношение БПК<sub>5</sub>/ХПК увеличилось до 0,27 для А1 и А2 и до 0,38 для А3. Сообщается также об эффективном удалении ароматических соединений.

В [5] отмечается увеличение масштабов загрязненности природных гумусово-гидрокарбонатно-кальциевых водоисточников фармацевтическими препаратами (ФП), основной причиной является их неэффективное удаление на очистных сооружениях. Многочисленными исследованиями установлено, что ФП нарушают деятельность гормональной системы рыб, установлена их мутагенная активность и др. В рамках Евросоюза разработана программа, в соответствии с которой будут проведены исследования процессов миграции ФП из поверхностных источников в подземные, предусмотрена разработка улучшенных схем водоочистки с эффективным удалением ФП. С другой стороны, предполагается применение схем водоподготовки с использованием методов озонирования, фотокаталитической деструкции, мембранной фильтрации и др. В результате присутствие ФП в питьевой воде должно быть исключено полностью.

В [6] сообщается, что СВ на выходе городских очистных сооружений содержали 5 видов антибиотиков (0,34–0,63 мг/л), 5 бетаблокаторов [0,18–1,7 мг/л], 4 противовоспалительных средства (0,1–1,3 мг/л), 2 регулятора липидного обмена (0,12–0,13 мг/л), антиэпилептический препарат карбамазепин (2,1 мг/л), 4 контрастных средства (КС) для рентгеноскопии (1,1–5,2 мг/л), природный эстроген эстрон (0,015 мг/л) и 2 вида освежителей воздуха (0,1–0,73 мг/л). В пилотном эксперименте эти СВ подвергались озонированию, доза озона 10–15 мг/л, время контакта 18 мин, в результате освежающие средства и эстрон не детектировались, контрастные и остальные препараты содержались в обработанных СВ в незначительных количествах, в частности, КС диатризоат удалялся на 86%. Также установлена неэффективность дополнительного использования УФ-радиации и пероксида водорода.

Диклофенак (I) – широко известный противовоспалительный препарат, который присутствует в сточных водах многих производств, попадает в природные воды и оказывает вредное воздействие на рыб. Исследована кинетика разложения I и природа промежуточных продуктов при его окислении. Совместное применение УФ-облучения/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и озонирования ведет к полному превращению хлора в хлорид; степень минерализации при озонировании 32% и при обработке H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/УФ 39% после обработки в течение 90 мин [7].

В [8] обсуждаются результаты изучения окисления парацетамола в воде озонированием и фотолизом с пероксидом водорода. Идентифицированы промежуточные и конечные продукты, определены кинетические параметры. Степень минерализации парацетамола 30% и 40% для озонирования и фотолиза соответственно.

В [9] отмечается, что в настоящее время в грунтовых водах (ГВ) во многих случаях присутствуют устойчивые загрязнители, не деструктирующиеся в биологических процессах. В данных исследованиях модельными загрязнителями являлись сульфосалициловая кислота (ССК) и пропионовая кислота (ПК). В лабораторных условиях исследовалась возможность окислительной деструкции ССК и ПК в ходе озонирования, в качестве катализатора использовался  $MnO_2$ . Установлено, что не все формы  $MnO_2$  обладают каталитической активностью, три типа  $MnO_2$  не обладали этой активностью относительно ПК. При озонировании модельных ГВ, включавших ССК, эффективная деструкция наблюдалась при рН раствора 1,0, при рН 6,8 и 8,5 каталитическая активность оксида металла не наблюдалась.

В [10] сообщается, что 17 $\alpha$ -этинилэстрадиол (ЕЕ2) является синтетическим эстрогеном, применяется в качестве контрацептива, выделяется с уриной, на очистных сооружениях удаляется неэффективно и с их выхода поступает в природные водные системы. ЕЕ2 в 11-27 раз более активен, чем естественный эстроген 17  $\alpha$  -эстрадиол, при использовании в качестве тест-объекта форели радужной активность ЕЕ2 фиксировалась при концентрации в воде менее 0,1 нг/л, содержание в очищенных СВ в типичных случаях 0,5–10 нг/л. В экспериментах обеззараживание питьевой воды производилось озонированием, содержание ЕЕ2 1 и 10 мкмоль, доза  $O_3$  5–24 мкмоль (такие дозы обычно применяются при обеззараживании). Установлено, что в результате содержание ЕЕ2 снижалось более, чем в 200 раз, при этом образовывались побочные соединения, включавшие 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтол и 1-этинил-1-циклогексанол.

В [11] изучена эффективность различных окислительных методов в ходе предобработки сточных вод производства пенициллина, при средних начальных величинах ХПК, общего органического углерода и БПК<sub>5</sub> 1395, 920 и 0 мг/л соответственно. Для окисления использованы в частности процессы щелочного озонирования, совместного воздействия пероксида водорода и УФ-облучения, а также процесс Фентона с одновременным УФ-облучением и без него. Отдельно изучены условия предобработки активного соединения на основе пенициллина - тригидрата амоксициллина, полностью удаляемого из сточных вод после 40 минут окисления реактивом Фентона с УФ-облучением (при рН 3 и молярном соотношении ионов железа (II) и пероксида водорода 1:20] и в процессе щелочного озонирования при рН 11,5.

В [12] отмечается, что данные исследования связаны с тем, что многие виды фарм препаратов на очистных сооружениях удаляются неэффективно, при поступлении в природные водоисточники и далее в питьевую воду они могут отрицательно влиять на состояние здоровья. В ходе пилотных экспериментов выходящие СВ озонировались при концентрации  $O_3$  до 2 и более мг/л, установка включала 2 колонны 0,2/4,8 м, соединенные последовательно, в первую через тонкий диспергатор подавался озон, вторая контактная. В СВ до/после озонирования определялись 4 вида эстрогенов и 11 форм других фармпрепаратов, в том числе сульфонамиды и др., их концентрация составляла от 0,5 до 1,5 мкг/л. Установлено, что эффективность удаления находилась в пределах от 90 до 99%, при этом ряд препаратов окислялся не полностью ([до промежуточных продуктов]).

В ноябре 2006 г. в Берлине состоялся семинар, посвященный проблеме загрязнения природных гумусово-гидрокарбонатно-кальциевых водоисточников фармацевтическими препаратами (ФП), а также соединениями, влияние которых на человека аналогично воздействию естественных гормонов. В представленных докладах [13] рассматривались вопросы удаления ФП на очистных сооружениях. Сообщается, что такие ФП, как сульфаметоксазол, карбамазепин, диатризоат на сооружениях не удаляются и переходят в природные источники. При подготовке питьевой воды они могут удаляться методами интенсивного окисления с применением озона, УФ-излучения, мембранными методами и др.

В [14] сообщается, что в декабре 2006 г. в Берлине состоялся семинар, посвященный проблемам защиты природных гумусово-гидрокарбонатно-кальциевых водоисточников, в частности рассматривался вопрос содержания в их воде следовых количеств загрязнителей антропогенного характера. Среди них в том числе называются фармацевтические препараты (ФП). В исследованиях в частности в качестве тест-объекта использовалась форель радужная. В продолжительных опытах в воде присутствовал ФП диклофенак в концентрации 5 мкг/л. Установлено, что при этом существенно снижалась репродуктивная функция форели. При подготовке питьевой воды эти загрязнители могут разрушаться посредством облучений УФ-радиацией, озонированием, при комбинации этих и других воздействий и т. д.

В [15] сообщается об обследованиях городских очистных сооружений (г. Берлин), выходящие СВ имели в среднем ХПК 40 мг/л, БПК<sub>5</sub> 3,8 мг/л. Эти СВ содержали также 15 видов фармпрепаратов и эндокринные соединения, среди биологических загрязнителей присутствовали общие и фекальные колиформы др. В лабораторных экспериментах эти СВ озонировались при дозах O<sub>3</sub> от 0,2 до 1,4 мгO<sub>3</sub>/мг растворенного органического углерода. Из фармпрепаратов наибольшей устойчивостью отличались клофибриновая кислота и бензафибрат, содержание общих калиформ несущественно превышало нормативные значения, светопоглощение на волне 254 нм уменьшалось эффективно.

В [16] сообщается, что с выхода очистных сооружений в речную воду поступал ряд фармацевтических препаратов (ФП); среди них идентифицированы 4 бета-блокатора, один ФП антиэпилептик, 4 противовоспалительных ФП и 3 фторхинолона. Обработка этой речной воды до питьевого качества производилась на пилотной установке, схема которой включала ступени коагуляции с солью железа, скорые песчаные фильтры, ступень озонирования, 2 ступени сорбции/фильтрования с гранулированным активированным углем и ступень обеззараживания посредством УФ-радиации. В целом выходящая вода соответствовала стандартам качества для питьевой воды, но недостаточно эффективно удалялись атенолол и ципрофлоксацин.

В Австралии обследовались 3 системы, в которых осуществлялся рецикл СВ, их доочистка производилась на мембранах обратного осмоса, а также на стадиях озонирования и обработки на биофильтрах с загрузкой в виде гранулированного активированного угля. В поступающих СВ были идентифицированы 11 фармпрепаратов, включая анальгетики и противовоспалительные средства не-

стероидного типа. На выходе сооружений установлено присутствие в невысоких концентрациях нескольких видов эстрогенов естественного вида и в форме фармпрепаратов, они поступают в СВ с выделениями. Приводятся данные о формах мониторинга и т. д. [17].

В [18] рассматриваются проблемы очистки СВ от производства фармпрепаратов (ФП). Указывается, что многие ФП, их составляющие, а также метаболиты, возникающие в процессах биодеструкции, в условиях городских сооружений удаляются неэффективно, их глубокая деструкция может быть обеспечена, в частности, в процессах окисления с использованием озона. Однако поскольку СВ на входе очистных сооружений содержат комплекс загрязнителей, затраты озона на деструкцию всей смеси являются неэффективными, в связи с чем предлагается озонировать только СВ, содержащие ФП, на месте их образования. В экспериментах с использованием рекламируемой аппаратуры при концентрации озона 5 мг/л наблюдалась полная деструкция модельного ФП в течение 20 мин.

В [19] сообщается о вводе в эксплуатацию установок для производства нескольких фармацевтических препаратов, в частности это капацетабин (КТ) и микофенолатмотефил (ММ). Поскольку КТ и ММ обладали весьма высокой активностью, принято решение СВ от их производства перед передачей на городские сооружения обрабатывать на локальной установке. Сравнивались три метода: окисление в системе УФ-радиация/ $H_2O_2$ , озонирование и сорбция на активированном угле, в результате принято озонирование как наиболее эффективный способ деструкции КТ и ММ. В опытах КТ удалялся полностью при  $O_3$  в газе 30 мг/л, ММ удалялся менее эффективно через ряд промежуточных продуктов.

В [20] констатируется, что в настоящее время в природных гумусово-гидрокарбонатно-кальциевых водоисточниках содержатся значительные количества соединений, обладающих эндокринной активностью: природные и синтетические гормоны, используемые как лекарственные препараты, кроме того, эндокринной активностью обладают многие соединения техногенной природы. Среди последних эстрогеноподобными компонентами являются многие пестициды, алкилфенолы, бисфенол А и др. В связи с высокой эндокринной активностью требуется их удаление при подготовке питьевой воды. В исследованиях использовались природные эстрогены 17бета-эстрадиол, эстрон, эстриол, 17альфа-эстрадиол (контрацептив), а также применяемые в химическом синтезе 4-н-нонилфенол и бисфенол А. Установлено, что полная деструкция данных соединений при озонировании пробы происходила при экспозиции от 5 до 15 мин, в сравнительных опытах в качестве окислителя применялся хлор, установлено, что в этом варианте природные эстрогены деструктировались с меньшей эффективностью.

В [21] сообщается, что карбамазепин (КМ) является лекарственным препаратом (антиэпилептик), широко применяется в странах Европы, через очистные сооружения поступает в природные водоисточники. Обследовались несколько рек и озер в ФРГ и Швейцарии, содержание в воде КМ составляло от 70 до 500

нг/л. Сделан вывод о необходимости его удаления при подготовке питьевой воды. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность деструкции КМ путем озонирования при концентрации  $O_3$  0,3 мг/л. Установлено, что при этом происходит образование трех основных промежуточных продуктов, которые доступны для биоразложения и могут удаляться в биологическом процессе.

В [22] акционерное общество Roche поручило компании EnviroChemie разработать для нового производства в Мексике метод, который позволит предотвратить выброс экологически токсичных лекарственных отходов в окружающую среду и сточные воды до поступления в общие очистные сооружения. На первом этапе работ были исследованы в лабораторных условиях три метода - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-окисление, озоновое окисление и адсорбция с помощью активированного угля, кроме того, была произведена их экономическая и экологическая оценка. Сравнение показало, что озонирование является самым эффективным методом безопасного и полного расщепления биологически активных веществ в сточных водах. Вторым этапом проекта является разработка и реализация компанией EnviroChemie концепции промышленной установки на основе существующих данных. Статья описывает этапы проекта и концепцию установки Envirochem для удаления биологически активных веществ из сточных вод промышленной установки непосредственно в месте их образования.

В [23] сообщается, что в госпитале применялись различные препараты, обладавшие высокой токсичностью, и имелось инфекционное отделение. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод обеззараживания/детоксикации СВ в окислительном процессе. Первой ступенью очистки СВ являлась анаэробная, далее испытывались два варианта обработки СВ в процессах интенсивного окисления. В первом варианте проба СВ озонировалась и одновременно облучалась от источника УФ-радиации, во втором в СВ дополнительно дозировался катализатор в виде порошка диоксида титана. Сделан вывод о предпочтительности второго варианта, токсичность, определяемая по параметру ЛД<sub>50</sub>, практически отсутствовала, исходное содержание бактериальной микрофлоры  $1,7 \times 10^6/100$  мл, после обработки микрофлора не зафиксирована, удельные энергозатраты на обработку СВ 7,5 Втч/л.

В [24] данные исследования связаны с тем, что в медицинских учреждениях при рентгеновском диагностировании применяются препараты, повышающие контрастность изображения. Пациент принимает раствор такого препарата, который впоследствии уходит в канализацию и далее на очистные сооружения. В многочисленных работах сообщается, что эти контрастные препараты (КП) детектируются как в поверхностных, так и подземных источниках, сами по себе КП малотоксичны, но при обеззараживании питьевой воды озонированием образуются токсичные побочные продукты. В экспериментах вода, содержащая йодированные КП, подвергалась озонированию. Установлено, что при pH 7 и 9 концентрация йодсодержащих токсикантов не превышала 0,4 мг/л и с увеличением pH до 12 возрастала до 5,9 мг/л (экспозиция везде 32 мин.).

В [25] отмечается, что в настоящее время увеличилось число факторов, отрицательно влияющих на качество воды природных гумусово-гидрокарбонатно-

кальциевых источников, в частности повысился уровень бактериальной и химической загрязненности, в первом случае это распространение таких видов, как легионелла, паразитарных форм простейших и др. Химическими загрязнителями являются соединения техногенной природы, а также медикаменты, сообщается, что в поверхностных водах идентифицировано более 4000 их видов. При мониторинге рекомендуется использовать методы жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Для удаления устойчивых загрязнителей и обеззараживания применяются методы окисления с использованием озона, УФ-радиации в присутствии катализатора и т. д. Приводятся данные о загрязнении рек и озер, указывается, что качество воды в них ухудшается в периоды эвтрофикации.

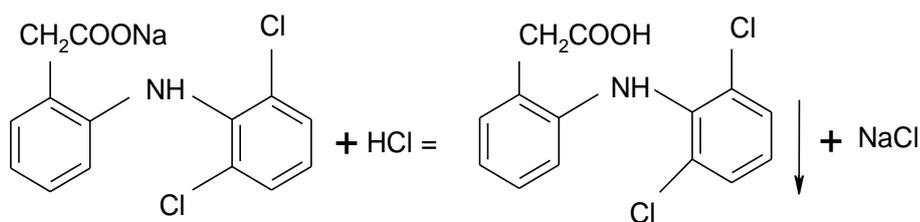
Таким образом, улучшенные окислительные технологии являются, по сути, универсальным методом очистки воды от лекарственных препаратов. Использование той или иной технологии определяется природой препарата и требований к качеству очищенной воды.

**Экспериментальные исследования по очистке воды от лекарственных препаратов окислительными технологиями.** Из анализа литературных данных следует, что в настоящее время широко исследуются пути попадания фармацевтических препаратов, а также средств личной гигиены, производимых в значительных количествах, в подземные и поверхностные водоисточники и пагубное их воздействие на экосистемы, а также опасность перечисленных соединений для питьевого водоснабжения. Активно анализируются возможные аспекты воздействия данных веществ на здоровье человека. Отмечается актуальность и необходимость изучения проблемы рассеивания лекарственных средств в гидросфере планеты и разработке нормативной базы для ее регламентации. Основной причиной попадания лекарственных препаратов в водоемы является их поступление вместе с очищенными и неочищенными сточными водами.

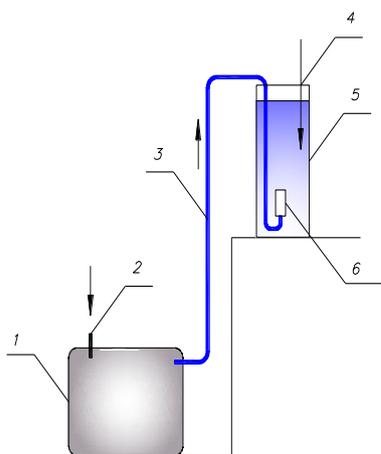
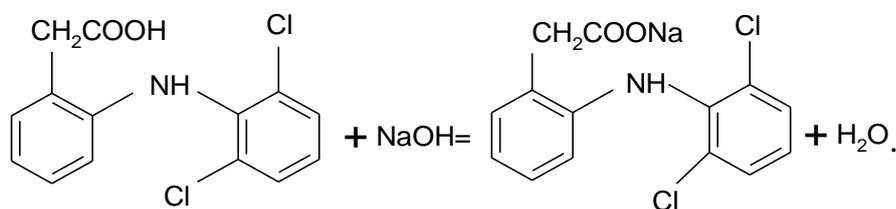
*Очистка воды от лекарств на примере диклофенака кислородом в присутствии катализатора диоксида титана.*

Исходным веществом для проведения экспериментальных исследований являлся медицинский препарат: раствор для инъекций 2,5 % диклофенак натрия, содержащий 75,0 мг диклофенака натрия. Исходное вещество представляло собой прозрачную слегка окрашенную жидкость со слабым запахом спирта бензилового. В состав раствора входили также пропиленгликоль, маннит, спирт бензиловый, натрий пиросульфит, натрий гидроскид и вода. Присутствие столь большого количества различных примесей в исходном веществе могло привести к получению недостоверного результата. С целью исключения ошибки и получения неверного результата были произведены ряд действий с исходным веществом. Из исходного вещества были удалены все примеси (последовательность действий приведена ниже).

Для получения экспериментального образца в исходный раствор была добавлена соляная кислота ( $HCl$ ) с концентрацией  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

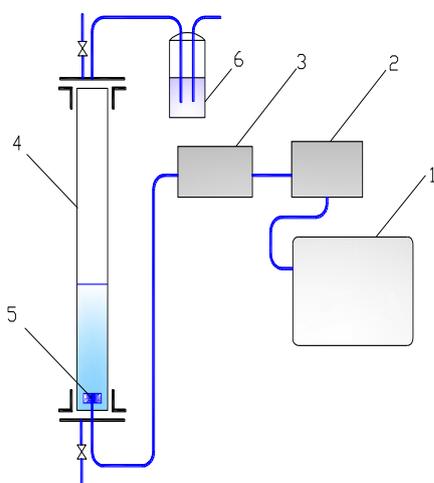


В процессе взаимодействия исходного раствора с соляной кислотой наблюдалось выпадение белого кристаллообразного осадка, данный осадок является кислотой диклофенака (процесс выпадения осадка наблюдался в течение 30 минут). В дальнейшем полученный осадок был промыт дважды дистиллированной водой и высушен. Полученный препарат плохо растворялся в воде, для устранения этого к нему прибавили гидроксид натрия.



**Рисунок 1** – Схема экспериментальной установки по каталитическому окислению диклофенака кислородом

- 1 – концентратор кислорода «Оху 6000»;
- 2 – забор атмосферного воздуха;
- 3 – трубопровод подачи кислорода;
- 4 – ввод катализатора  $\text{TiO}_2$ ;
- 5 – реактор;
- 6 – диспергатор кислорода



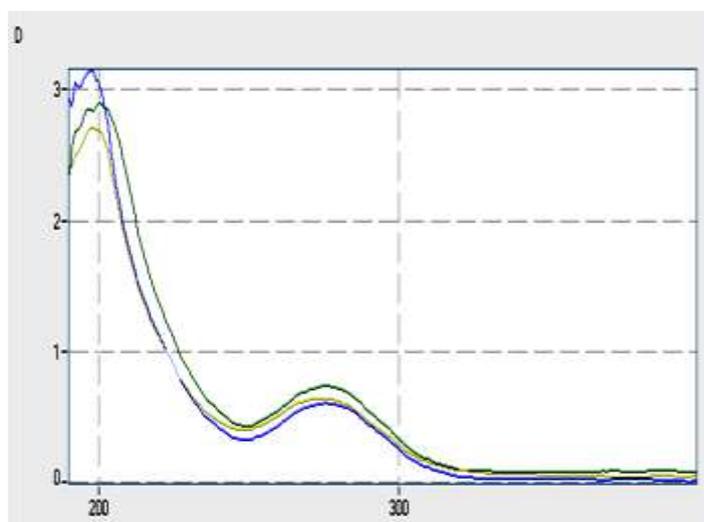
**Рисунок 2** – Схема экспериментальной установки по окислению диклофенака озоном

- 1 – концентратор кислорода;
- 2 – озонатор «Platon 10/2»;
- 3 – озонометр «Медозон 254/5»;
- 4 – реактор;
- 5 – диспергатор озона;
- 6 – деструктор остаточного озона

Исследования проводились на модельном растворе, содержащем различные концентрации диклофенака (ДКФ). Первоначально был приготовлен раствор с массовой концентрацией 1 г/л, из которого впоследствии готовились рабочие растворы с концентрацией 10 мг/л и 20 мг/л.

В качестве катализатора использовался диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Подача кислорода в емкость с исходным раствором осуществлялась в течение 10 минут, после фильтрования был снят спектр на спектофотометре СФ-2000. Исследования каталитического окисления ДКФ пероксидом водорода в присутствии катализатора диоксида марганца проводились в статических условиях при времени обработки 10 минут.

Спектры исходного раствора диклофенака и растворов, обработанных кислородом и пероксидом водорода в присутствии катализаторов, приведены на рисунке 3.

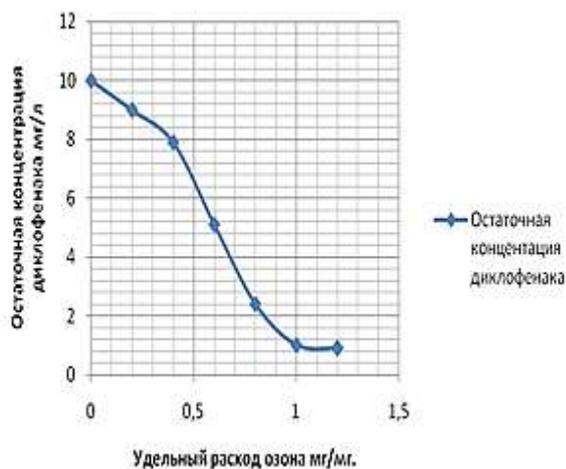


- - спектр исходного раствора с концентрацией диклофенака 20 мг/л;
- - спектр раствора, подверженного окислению кислородом в присутствии диоксида титана;
- - спектр раствора, подверженного окислению пероксидом водорода в присутствии диоксида марганца

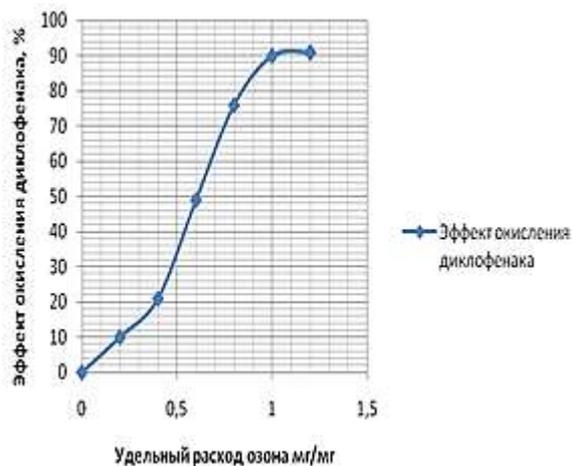
**Рисунок 3**—Спектры поглощения исследуемых растворов

Максимум светопоглощения наблюдался для ДКФ при длине волны около 195 нм. Обработка кислородом и пероксидом водорода приводит к незначительному уменьшению концентрации диклофенака, при этом пероксид водорода более эффективен. Таким образом, каталитическое окисление диклофенака при обработке кислородом в присутствии диоксида титана и при обработке пероксидом водорода в присутствии диоксида марганца недостаточно эффективно. Для более полного окисления ДКФ были проведены эксперименты по обработке его озоном на установке, схема которой приведена на рисунке 2. В опытах использовался раствор с концентрацией 10 мг/л ДКФ. В контактную колонку заливался фиксированный объем исследуемой воды (1 л) и обрабатывался озоном. Количества озона, подаваемого в контактную колонку, составляли от 3 до 14 мг на 10 мг ДКФ. Время контакта озона с раствором принималось равным 10 минут. Были использованы различные дозы озона при постоянной исходной концентрации диклофенака в воде 10 мг/л. В первую минуту взаимодействия раствор принимал ярко выраженную окраску желтого цвета, по мере дальней-

шего введения озона, более 3 мг/л, окраска исчезала. Результаты обработки раствора диклофенака различными дозами озона представлены на рисунках 3.4 и 3.5. Глубина деструкции диклофенака определяется удельной дозой озона, при увеличении которой до 1 мг/мг остаточное содержание ДКФ снижается с 10 до 1 мг/л, т. е. эффект окисления составляет около 90 %. Дальнейшее введение озона приводит к возникновению «грозового запаха», свидетельствующего о наличии свободного, не вступившего в реакцию окислителя. Таким образом, прямое озонирование является наиболее эффективным методом очистки воды от диклофенака.



**Рисунок 4** – Остаточное содержание диклофенака в зависимости от удельного расхода озона



**Рисунок 5** – Эффект окисления диклофенака в зависимости от удельного расхода озона

### Заключение.

1. Основными путями попадания лекарственных препаратов в водные объекты являются:

- сточные воды фармацевтических предприятий;
- сточные воды учреждений здравоохранения (больницы, поликлиники, специализированные диспансеры и т. п.);
- физиологические выделения людей.

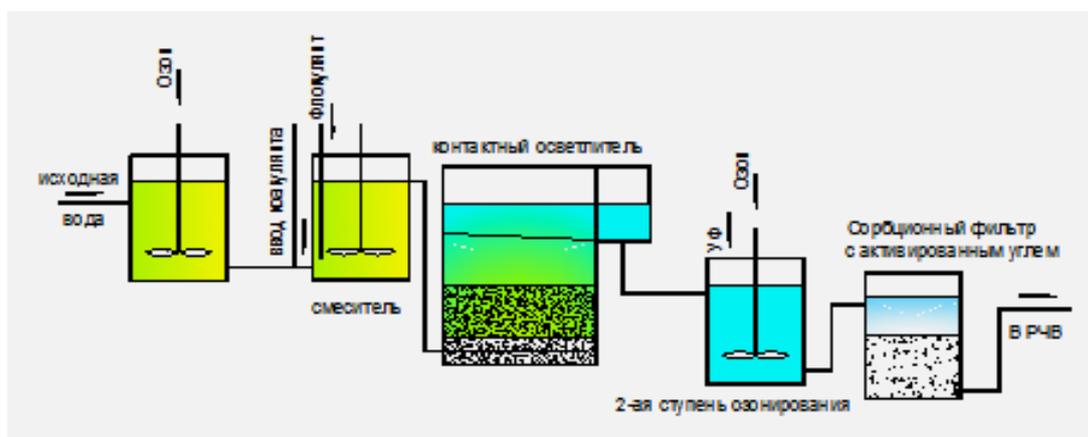
Оценить вклад каждой из этих групп возможно лишь при детальном изучении местных условий: наличия предприятий, выпускающих лекарственные препараты; применяемые на них технологии; численность населения; обеспеченность учреждениями здравоохранения; уровень заболеваемости и т. п. Поскольку первые две группы источников загрязнения являются точечными, т. е. расположенными компактно, то наиболее эффективным методом предотвращения распространения лекарственных препаратов является очистка их сточных вод на локальных очистных сооружениях. При этом основным наиболее общим критерием очистки является степень биологической деструкции загрязнений обработанных сточных вод, что может быть оценено как отношение биохимического потребления кислорода в течение пяти суток (БПК<sub>5</sub>) к химическому потреблению кислорода (ХПК). В идеале, следует стремиться к тому, чтобы это отношение приближалось к единице. Это являлось бы основанием считать, что

содержащиеся в сточной воде примеси будут успешно удалены на очистных сооружениях с биологической очисткой.

2. Обработку сточных вод, содержащих лекарственные препараты по той или иной технологии, следует осуществлять с учетом их состава. Так, на предприятиях, выпускающих лекарственные препараты, сточные воды, образующиеся в процессе производства, надлежит выделить в отдельную линию, это значительно сократит их объем и упростит технологию обезвреживания.

Поскольку лекарственные препараты являются в основном органическими веществами, то для их обезвреживания наиболее эффективны окислительные технологии: УФ,  $O_3$ ,  $УФ/TiO_2$ ,  $O_3/Fe^{2+}$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/УФ$ ,  $УФ/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}/O_3$ ,  $УФ/H_2O_2/O_3$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}/УФ$  и  $O_3/УФ/H_2O_2/Fe^{2+}$ .

Обосновать выбор того или другого метода обработки можно лишь для конкретных условий, с учетом химической структуры лекарства, его стойкости к биодegradации, объема сточных вод и др. Второй аспект проблемы лекарственных препаратов – следовые количества их в водных объектах, используемых в качестве источников питьевого водоснабжения. В этом случае наиболее целесообразно выполнить ретехнологизацию действующих сооружений, оснастив их первичным озонированием (при необходимости), вторичным озонированием с УФ (или без УФ) и сорбцией на активированных углях (рис. 6).



**Рисунок 6**– Схема ретехнологизации станции реагентного обесцвечивания воды на контактных осветлителях для удаления микрозагрязнений: лекарств, пестицидов

3. Отдельно следует рассмотреть вопрос об обработке сточных вод учреждений здравоохранения. В этом случае невозможно разделить бытовые сточные воды и воды, содержащие лекарства. Если не выполнить предварительную обработку на локальных сооружениях, то неизбежен транзит лекарственных препаратов в систему водоотведения, а затем в водоем-приемник очищенных сточных вод. В литературе приводятся данные об эффективности двухступенчатой обработки: на первой ступени вода подвергается анаэробному сбраживанию в многокамерных септиках, затем вода подвергается биологической очистке на биофильтрах. Осадок из септика сорбирует значительную часть микропримесей.

### Список цитированных источников

1. Ternes, Thomas A. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment / Ternes Thomas A., Meisenheimer Martin, McDowell Derec, Sacher Frank, Brauch Heinz-Jurgen, Haist-Gulde Brigitte, Preuss Gudrun, Wilme Uwe, Zulei-Seibert Ninette // *Environ. Sci. and Technol.* – 2002. – Vol. 36, № 17. – P. 3855–3863.
2. Wang, Da-shan. Ziranhexueban / Da-shan Wang // *J. Xinyang Norm. Univ. Natur. Sci. Ed.* – 2003. – Vol. 16, № 3. – P. 369–372.
3. Klopp, Ralf. Xenobiotika - Vorkommen, Bewertung, Entfernung / Ralf Klopp // *KA - Abwasser, Abfall.* – 2003. – Vol. 50, № 12. – P. 1520–1522.
4. Стрикаленко, Т. В. Некоторые проблемы токсикологии сточных вод // 4 Международный конгресс по управлению отходами (ВэйстТЭК-2005), Москва, 31 мая-3 июня, 2005: сборник докладов. – М.: СИБИКО Инт, 2005. – С. 647–648.
5. Balcioglu, I. Akmehmet. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes / Balcioglu I. Akmehmet, Otker M. // *Chemosphere.* – 2003. – 50, № 1. – P. 85–95.
6. Dep Kampf gegen PPCP // *WWT: Wasserwirt. Wassertechn.* – 2004. – № 1–2. – P. 28–29.
7. Ternes, Th. A. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? / Th. A. Ternes, J. Stuber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser // *Water Res.* – 2003. – Vol. 37, № 8. – P. 1976–1982.
8. Andreozzi, R. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system / R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, D. Vogna // *Water Res.* – 2003. – Vol. 37, № 5. – P. 993–1004.
9. Tong, S.-P. Characteristics of MnO<sub>2</sub> catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water / S.-P. Tong, W.-P. Liu, W.-H. Leng, Q.-Q. Zhang // *Chemosphere.* – 2003. – Vol. 50, № 10. – P. 1359–1364.
10. Huber, Marc M. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17-ethinylestradiol / Huber Marc M., Ternes Thomas A., Von GuntenUrs // *Environ. Sci. and Technol.* – 2004. – Vol. 38, № 19. – P. 5177–5186.
11. Arslan-AlatonIdil. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes / Arslan-AlatonIdil, DogruelSerdar // *J. Hazardous Mater.* – 2004. – Vol. 112, № 1–2. – P. 105–113.
12. Huber, Marc M. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study / Huber Marc M., GobelAnke, Joss Adrian, Hermann Nadine, Loffler Dirk, Mcardell Christa S., RiedAchim, SiegristHansruedi, Ternes Thomas A., GuntenUrs Von // *Environ. Sci. and Technol.* – 2005. – Vol. 39, № 11. – P. 4290–4299.
13. Thaler, Sabine. Anthropogene Spurenstoffe im Wasser // *KA - Abwasser, Abfall.* – 2007. – Vol. 54, № 3. – P. 231–238.
14. Geissen, Sven-Uwe. Anthropogene Spurenstoffe im Wasser // *WWT: Wasserwirt. Wassertechn.* – 2007.–№ 3. – P. 55–59.
15. Bahr, Carsten. Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Spurenstoffentfernung und Desinfektion / Bahr Carsten, Ernst Mathias, Heinzmann Bernd, Jekel Martin, Luck Francis, Ried Achim // *KA - Abwasser, Abfall.* – 2007. – Vol. 54, № 9. – P. 902–908.

16. Vieno, Niina M. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. Environ/ VienoNiina M., HarkkiHeli, TuhkanenTuula, Kronberg Leif // *Sci. and Technol.* – 2007. – Vol. 41, № 14. – P. 5077–5084.
17. Al-Rifai, Jawad H. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia / Al-Rifai Jawad H., Gabelish Candace L. Schafer Andrea I. // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 69, № 5. – P. 803–815.
18. Billenkamp, Elmar. Oxidation durch Ozon / Elmar Billenkamp, Jurg Straub, Martin Studer // *Pharma + Food.* – 2008. – Vol. 11, № 3. – P. 68–70.
19. Billenkamp, Elmar. Elimination von Arzneimitteln / Elmar Billenkamp, Jurg Straub, Martin Studer, Jochen Turk // *WWT: Wasserwirt. Wassertechn.* – 2008. – № 9. – P. 29–31.
20. Deborde Marie. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors / Marie Deborde, Sylvie Rabouan, Jean-Pierre Duguet, Bernard Legube // *Environ. Sci. and Technol.* – 2005. – Vol. 39, № 16. – P. 6086–6092.
21. McDowell, Derek C. Ozonation of carbamazepine in drinking water: identification and kinetic study of major oxidation products / McDowell Derek C., Huber Marc M., Wagner Manfred, Von GuntenUrs, Ternes Thomas A. // *Environ. Sci. and Technol.* – 2005. – Vol. 39, № 20. – P. 8014–8022.
22. Билленкамп, Э. Эффективное расщепление медикаментов посредством озонирования / Э. Билленкамп, Ю. Штауб, М. Штудер, Й. Тюрк // *Водоочистка. Водоподгот. Водоснабж.* – 2008. – № 3. – С. 54–56.
23. Machado, E. L. Secondaryhospitalwastewatertoxificationanddesinfectionbyadvancedoxidationprocess / MachadoE. L., Albrecht C., Kist L. T., Schneider R. de. C. S., Schmidt R., Hoeltz J. M., Dalberto D., Alcayaga E. A. L. // *Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7–9, 2006: Book of Abstracts.* – Chania: Techn. Univ. Crete, 2006. – P. 227.
24. Seitz, W. Formation of oxidation by-products during ozonation of iodinated X-ray contrast media / Seitz W., Jiang J.-Q., Weber W. H., Maier D., Maier M., Lloyd B. J. // *Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7-9, 2006: Book of Abstracts.* Chania: Techn. Univ. Crete, 2006. – P. 121.
25. Mizier, Marie-Odile. Eau potable Surveiller, alerter, traiter pour garantir la qualite // *Eau, ind., nuisances.* – 2006. – № 293. – P. 37–39.
26. Солдатенков, А. Т. Основы органической химии лекарственных веществ / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, И. В. Шендрик. – Москва: «Химия», 2001. – 192 с.
27. Гуринович, А. Д. Очистка природных гумусово-гидрокарбонатно-кальциевых вод от фармацевтических препаратов методом окисления / А. Д. Гуринович, Б. Н. Житенев, Н. В. Воронович // *Вестник БрГТУ.* – 2012. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 20–25.