

І. А. Єрмакович<sup>1</sup>  
Н. М. Самойленко<sup>1</sup>

## ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ ЗАПОБІГАННЯМ ЇХ ЗАБРУДНЕННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИМИ ПРЕПАРАТАМИ

<sup>1</sup>Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

*Встановлено доцільність використання методу анодного окислення для деструкції найстійкіших до біодеградації фармацевтичних препаратів, що містяться у стоках лікарняних установ. Проведення процесу окислення з використанням анодів з покриттям оксидом рутенію у розчинах, що містять хлорид натрію, приводить до повної деструкції цих препаратів.*

**Ключові слова:** екологічна безпека, стічні води, фармацевтичні препарати, поверхневі об'єкти, електрохімічна деструкція.

### Вступ

Виробництво фармацевтичних препаратів (ФП) та їх споживання населенням постійно зростає. При цьому тільки кількість готових лікарських засобів у всьому світі щорічно збільшується більше, ніж на 10 %. Через це фіксується збільшення забруднення ФП поверхневих вод та, в цілому, погіршення стану екологічної безпеки поверхневих водних об'єктів [1]. Таке забруднення негативно впливає на біоту водойм, стійкість екосистем, а також на здоров'я людини, яка використовує водойми як джерело питного водопостачання чи споживає їх харчові ресурси [2]. Причому одночасна присутність у водних об'єктах навіть у мікрокількості різних типів фармацевтичних забруднювачів може призвести до їх взаємодії та комплексного токсичного впливу на організми, що ще більше погіршує стан екологічної безпеки поверхневих вод [3].

Аналіз публікацій показує, що дослідження впливу на природні води ФП знаходиться у полі досліджень, в основному, європейських вчених. Головним нормативним документом встановлення рамок діяльності у сфері водної політики у ЄС є Директива 2000/60/ЄС, запровадження якої спрямовано на покращення екологічної якості поверхневих вод. У напрямку виконання положень цього документа щодо ФП Європейська комісія з Водної Рамкової Директиви (2011 р.) внесла такі ФП у перелік пріоритетних речовин, скид яких у навколишнє середовище контролюється: 17 альфа-етинілестрадіол, 17 бета-естрадіол, диклофенак [4]. Аналогічних досліджень в Україні не проводилось, а відповідне забруднення не розглядалось у жодних нормативних документах. Але разом з цим ця проблема характерна і для України, а отже потребує свого вирішення.

Фармацевтичні забруднювачі, що зі стічними водами потрапляють до муніципальних очисних споруд, не завжди піддаються повній деградації. Вони накопичуються у активному мулі та у водних об'єктах (поверхневих і ґрунтових водах, в донних відкладеннях) та в цілому негативно впливають на стан екологічної безпеки. Стічні води лікарняних закладів відрізняються від інших стоків, які поступають на муніципальні очисні споруди, порівняно високими концентраціями ФП, різноманітністю їх фармацевтичних груп і у тому числі включають стійкі до біологічної деградації сполуки [5]. Враховуючи зазначене, для очистки стоків від фармацевтичних препаратів та їх похідних, що утворюються в умовах лікарень, доцільним було б проведення попередньої їх очистки перед скидом у міську каналізацію [6]. Запровадження такої обробки стоків надасть можливість запобігти надходженню стійких фармацевтичних забруднювачів у природні водні об'єкти з очисних споруд [7, 8]. Таким чином, розробка способу знешкодження стічних вод лікарень є актуальним завданням як для зменшення надходження ФП на очисні споруди, так і для підвищення екологічної безпеки поверхневих вод.

### Матеріали та методи досліджень

Дослідження проводились на модельних розчинах із забруднювачами. Як забруднювачі використовувались порошкові фармацевтичні субстанції фірми Sigma-Aldrich (хімічна чистота 99,9 %)

з концентрацією від 0,5 до 10 мг/л; диклофенак, бета-естрадіол, атенолол, фурсемід, цефуроксим. У склад розчинів входили солі хлориду та сульфату натрію з концентрацією 300...1000 мг/л (фірма Merck KGaA, хімічна чистота 99,9 %).

Електрохімічні дослідження проводились у відкритій циліндричній скляній посудинці об'ємом 250 мл. Як робочі електроди використовувались: стрижневий графітовий катод і дротяний платиновий анод (Pt), а також пластинчастий катод з високолегованої сталі і титановий решітчастий анод з оксидом рутенію ( $\text{RuO}_2$ ). Як джерело постійного струму застосовувався лабораторний прилад DC Power Supply model GPS-3030D. Процес проводився за таких параметрів: сила струму: 0,19...0,59 А ( $\text{RuO}_2/\text{Pt}$ ); напруга: 31,5 В ( $\text{RuO}_2/\text{Pt}$ ). Температура розчину складала 25 °С. Для перемішування розчину використовувалась лабораторна мішалка.

Ступінь деградації забруднювача контролювався за допомогою рідинної хроматографії з ультрафіолетовим детектором (PX-УФ) на приладі Shimadzu HPLC, model LC-UV та рідинної хроматографії з мас-спектрометром (PX-МС) типу LC-MS Waters QTOF Xevo G2, Waters Acquity UPLC.

### Результати досліджень

У роботі проведено експериментальні дослідження електрохімічної деструкції п'яти пріоритетних фармацевтичних забруднювачів окремо та у їх суміші у середовищі хлориду та сульфату натрію.

У дослідженнях визначались залежності: вплив складу електроліту з вмістом фармацевтичної речовини на швидкість її електрохімічної деструкції та вплив анодного матеріалу на швидкість деструкції забруднювача. Оптимальною концентрацією та ефективним електролітом у ході виконання експериментів була визнана сіль хлориду натрію з концентрацією 500 мг/л.

Застосування платинового аноду для руйнування ФП показало, що повна деструкція препарату диклофенак проходить більше, ніж 60 хвилин, гормонального препарату бета-естрадіол — більше 6 хв, антибіотика цефуроксим — більше 5 хв. Тільки молекули атенололу та фурсеміду були зруйновані після 1 хв з початку процесу (рис. 1).

Одержані експериментальні дані щодо деструкції препаратів з використанням аноду з  $\text{RuO}_2$  свідчать, що процес руйнування фармацевтичних речовин відбувався на ньому ефективніше, ніж на платиновому. Чотири препарати були зруйновані вже після першої хвилини процесу. Тільки для найстійкішої молекули протизапального препарату диклофенак він продовжувався більше 6 хвилин (рис. 2).

Хроматограми типу PX-МС до та після проведення протягом 10 хв деструкції суміші фармацевтичних препаратів показані на рис. 3 та 4. На рис. 3 показані порівняльні хроматограми цього типу з УФ детектором до проведення електрохімічного окислювання суміші препаратів. Тривалість визначення складала: атенолол — 0,78 хв, цефуроксим — 4,02 хв, фурсемід — 4,98 хв, диклофенак 6,76 хв. Всі зразки до та після проведення електрохімічної деструкції були скановані з довжиною хвилі 254 нм на наявність у них речовин ароматичних функціональних груп (рис. 3 та 4).

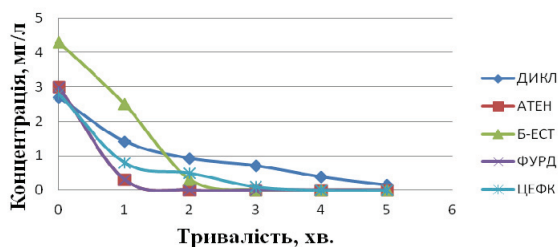


Рис. 1. Сумарний кінетичний процес деструкції ФП з використанням платинового аноду. Концентрація  $\text{NaCl}$  — 500 мг/л

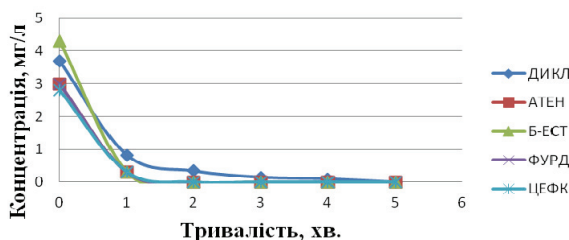


Рис. 2. Сумарний кінетичний процес деструкції ФП з використанням аноду з  $\text{RuO}_2$ . Концентрація  $\text{NaCl}$  — 500 мг/л

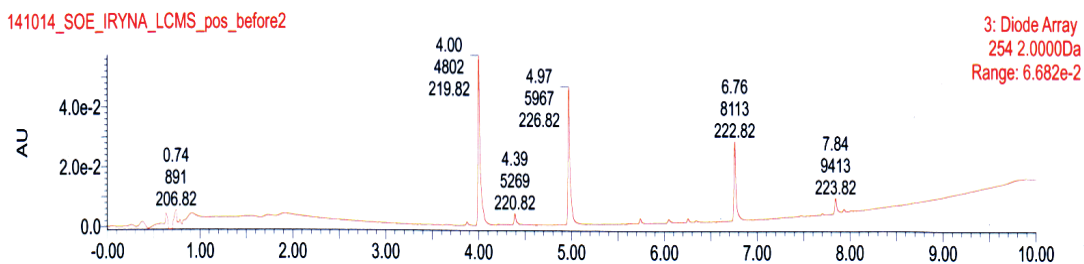


Рис. 3. Хроматограми типу PX-МС з УФ детектором суміші препаратів до проведення деструкції

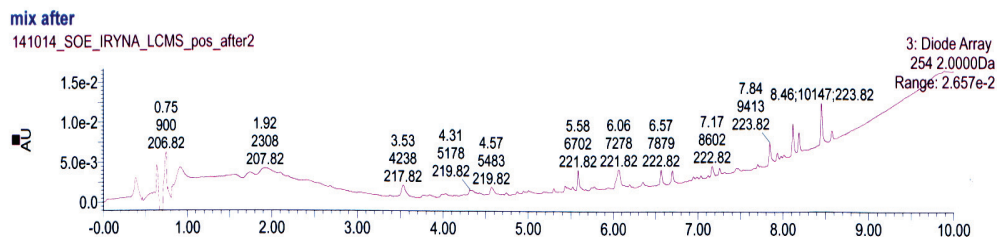


Рис. 4. Хроматограми типу РХ-МС з УФ детектором суміші після проведення деструкції

Як видно з показаних хроматограм, всі молекули ФП, які склали суміш препаратів із різних фармакологічних груп та знаходились у модельному розчині, в процесі проведення електрохімічної деструкції були повністю зруйновані.

### Висновки

Встановлено, що фармацевтичні препарати, які потрапляють у природні водні об'єкти, негативно впливають на їх біоту та стійкість водних екосистем, а також прямо чи опосередковано шкодять здоров'ю людини, що споживає їх різноманітні ресурси. Це знижує екологічну безпеку поверхневих вод і потребує розробки заходів з попередження надходження таких забруднювачів зі стічними водами. Через те, що повністю видалити ФП з таких вод при очистці на муніципальних спорудах неможливо, то доцільно попередньо очищати стоки у місцях їх формування.

Стоки лікарняних установ у значній кількості містять суміші ФП, до складу яких входять, в першу чергу, стійкі до деградації на очисних спорудах препарати: атенолол, цефуроксим, фуросемід, диклофенак, бета-естрадіол. Експериментально доведено доцільність використання електрохімічної деструкції для розкладання суміші цих препаратів перед скиданням забруднених ними стічних вод. Встановлено, що оптимальним є проведення процесу у середовищі хлориду натрію (500 мг/л) з використанням  $\text{RuO}_2$  аноду за таких параметрів: сила струму — 0,19...0,59 А, напруга — 31,5 В. Контроль фармацевтичних забруднювачів у модельних водах на РХ-УФ та РХ-МС обладнанні показав їхнє повне електрохімічне руйнування.

Ці дослідження були виконані за грантової підтримки Шведського інституту та Кристіанстадського Університету (Швеція).

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Самойленко Н. М. Очистка стічних вод від фармацевтичних забруднювачів протизапальної та гормональної дії / Самойленко Н. М. Єрмакович І. А. // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Гірництво»: зб. наук. пр. — 2015. — Вип. 27. — С. 132—139.
2. EEA (the European Environment Agency) Report: Water resources across Europe — confronting water scarcity and drought // Denmark. — 2009. — Вип. 2 — С. 55.
3. Samoilenko N. Analysis of studies in the field of wastewater pollution by pharmaceutical contaminants / N. Samoilenko, I. Yermakovych // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. — Серія «Екологія». — 2014. — Вип. 11, № 1140. — С. 101—106.
4. Falås P. Occurrence and reduction of pharmaceuticals in the water phase at Swedish wastewater treatment plants / P. Falås, H. R. Andersen, A. Ledin, J. la Cour Jansen // Water Science and Technology. — 2012. — Вип. 66. — С. 783—791.
5. Єрмакович І. А. Загрязнение муниципальных вод фармацевтическими препаратами и их производными / Н. Н. Самойленко, И. А. Єрмакович // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2013. — № 64. — С. 8—11.
6. Єрмакович І. А. Влияние фармацевтических препаратов и их производных на окружающую среду // Н. Н. Самойленко, И. А. Єрмакович / Вода и экология: проблемы и решения. — 2014. — № 2. — С. 78—87.
7. Єрмакович І. А. Использование электрохимической деструкции для обезвреживания сточных вод лечебных учреждений / Н. Н. Самойленко, И. А. Єрмакович // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2014. — № 70. — С. 18—21.
8. Samoilenko N. Hospitals sewage treatment by method of electrochemical oxidation / N. Samoilenko, I. Yermakovych // Науковий вісник будівництва. — Харків: Харківський національний університет будівництва та архітектури. — 2015. — 1 (79). — С. 183—186.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної безпеки ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 14.07.2015

**Єрмакович Ірина Анатоліївна** — аспірантка кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: iryna.yermakovych@gmail.com;

**Самойленко Наталія Миколаївна** — канд. техн. наук, доцент, професор кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: nataliiasamoilenko@gmail.com.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

**I. A. Yermakovych<sup>1</sup>**  
**N. M. Samoilenko<sup>1</sup>**

## **Improving of ecological safety of the water objects by the prevention from the pharmaceuticals contamination**

<sup>1</sup>National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

*There has been substantiated the application of the method of anodic oxidation for the destruction of the most resistant to biodegradation pharmaceuticals contained in the hospital effluents. It has been stated that carrying out of such an oxidation process using anodes coated with ruthenium oxide in solutions containing sodium chloride, leads to complete degradation of these drugs.*

**Keywords:** ecological safety, wastewaters, pharmaceuticals, surface waters, electrochemical degradation.

**Yermakovych Iryna A.** — Post-Graduate Student of the Chair of Chemical Engineering and Industrial Ecology, e-mail: iryna.yermakovych@gmail.com;

**Samoilenko Nataliia M.** — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Professor of the Chair of Chemical Engineering and Industrial Ecology, e-mail: nataliiasamoilenko@gmail.com

**И. А. Ермакович<sup>1</sup>**  
**Н. Н. Самойленко<sup>1</sup>**

## **Повышение экологической безопасности водных объектов предотвращением их загрязнения фармацевтическими препаратами**

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

*Установлена целесообразность использования метода анодного окисления для деструкции наиболее устойчивых к биодegradации фармацевтических препаратов, содержащихся в стоках больничных учреждений. Проведение процесса такого окисления с использованием анодов с покрытием оксидом рутения в растворах, содержащих хлорид натрия, приводит к полной деструкции данных препаратов.*

**Ключевые слова:** экологическая безопасность, сточные воды, фармацевтические препараты, поверхностные воды, электрохимическая деструкция.

**Єрмакович Ірина Анатоліївна** — аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: iryna.yermakovych@gmail.com;

**Самойленко Наталія Николаївна** — канд. техн. наук, доцент, професор кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: nataliiasamoilenko@gmail.com