

Problematyka usuwania farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków

The problematic aspects of removal pharmaceuticals in wastewater treatment processes

Karolina Wontorska, Jacek Wąsowski^{*)}

Słowa kluczowe: farmaceutyki, ścieki, procesy oczyszczania ścieków, SBR, MBR, AOPs

Streszczenie

Wzrastająca konsumpcja leków spowodowana szybkim rozwojem gospodarki i zmianą stylu życia społeczeństwa, przyczynia się do narastania problemu, jakim jest obecność farmaceutyków w ściekach zarówno surowych jak i oczyszczonych. W artykule przedstawiono obecną sytuację na rynku farmaceutycznym, różnorodne źródła i drogi przedostawania się leków oraz ich metabolitów do ścieków, możliwości przeciwdziałania nadmiernemu zanieczyszczeniu ścieków lekami, a także metody oczyszczania ścieków wpływające w mniejszym lub większym stopniu na eliminację zanieczyszczeń farmaceutycznych. Poddano analizie konwencjonalne metody oczyszczania ścieków (mechaniczne oczyszczanie ścieków z zastosowaniem osadników wstępnych, biologiczne oczyszczanie ścieków w komorach osadu czynnego, metodę z zastosowaniem reaktorów SBR, fermentację osadów ściekowych, koagulację chemiczną) jak również nowoczesne, obecnie jeszcze rzadko stosowane w układach technologicznych oczyszczalni (membranowe reaktory biologiczne MBR, adsorcję na węglu aktywnym, ozonowanie, zaawansowane procesy utleniania AOP). Metody konwencjonalne stosowane obecnie, nie zapewniają wysokiej efektywności usuwania farmaceutyków ze ścieków, co skłania do konieczności wprowadzenia zaawansowanych metod oczyszczania zapewniających w większości przypadków bardzo wysokie efekty usuwania leków ze ścieków.

Keywords: pharmaceuticals, wastewater, wastewater treatment processes, SBR, MBR, AOPs

Summary

Increasing pharmaceuticals consumption caused by dynamic economic development and change of the society's lifestyle contributes to the growing problem of the presence of pharmaceuticals in both raw and treated sewage. The article presents the current situation on the pharmaceutical market, various sources and routes of pharmaceuticals or their metabolites entering sewage, the possibility of preventing excessive wastewater contamination with pharmaceuticals, as well as methods of wastewater treatment that influence to a lesser or greater extent the elimination of pharmaceutical contaminants. Conventional methods of wastewater treatment were analyzed (mechanical wastewater treatment using pre-settlers, biological wastewater treatment in activated sludge chambers, the method using SBR reactors, sewage sludge fermentation, chemical coagulation) as well as modern, currently rarely used in technological systems of the treatment (membrane biological reactors MBR, ozonation, advanced oxidation processes AOP, adsorption on activated carbon). Conventional methods currently used do not ensure high efficiency of removing pharmaceuticals from wastewater, which makes it necessary to introduce advanced methods of treatment ensuring in most cases very high effects of removing drugs from wastewater.

1. Wstęp

Obecnie najbardziej trudnymi do usuwania zanieczyszczeniami, a zarazem niebezpiecznymi dla środowiska, są farmaceutyki i ich metabolity. Substancje te występują nie tylko w ściekach dopływających do oczyszczalni, ale również w oczyszczonych, odprowadzanych do odbiornika. Coraz szerzej i precyzyjniej wykonywane badania na obecność farmaceutyków w środowisku wodnym, w tym w ściekach oraz w wodzie przeznaczonej do spożycia dają niestety pozytywne wyniki. Świadczy to o globalnym problemie, który niesie za sobą szereg zagrożeń, nie tylko dla organizmów wodnych, ale przede wszystkim dla zdrowia i życia ludzkiego. Stąd też, w niniejszym artykule podjęto próbę scharakteryzowania zjawisk związanych z przedostawaniem się farmaceutyków do środowiska ze szczególnym uwzględnieniem obecności ich w ściekach oraz przeanalizowano sprawność metod pozwalających na ich eliminację ze ścieków.

2. Rynek farmaceutyczny

Szacowana liczba środków farmaceutycznych rozumianych jako substancje mające na celu działanie terapeutyczne, zapobiegawcze, diagnostyczne, wynosi obecnie w skali globalnej około 200 000. Wartość ta w odniesieniu do rynków poszczególnych krajów jest zdecydowanie mniejsza, od 5 000 do 10 000 różnych substancji [24]. Inne źródła podają, że liczba stosowanych związków chemicznie aktywnych w farmaceutykach, w samej Europie wynosi 4 000 [20]. Przemysł farmaceutyczny jest jednym z najprężniej rozwijających się gałęzi gospodarki. Według danych opublikowanych przez KPMG i PMR roczny przyrost produkcji przemysłu farmaceutycznego wynosi ok. 6–7%. Przykładowo dla roku 2008 zyski jakie przyniosła ta gałąź, wyniosły 770 mld dolarów, z czego największą część tj. aż 37% należała do Stanów Zjednoczonych, drugie miejsce pod tym względem zajmowała Europa z wartością 32%, a trzecie z wartością 10% wypracowała Japonia [24].

^{*)} Karolina Wontorska, Jacek Wąsowski – Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki I Inżynierii Środowiska, ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa, e-mail: jacek.wasowski@pw.edu.pl

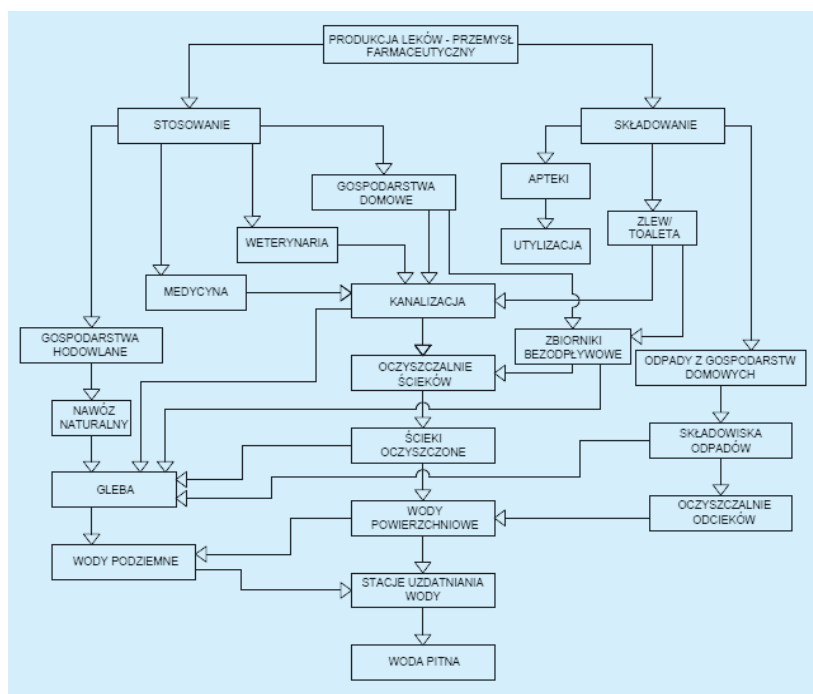


Rys. 1. Rodzaje leków najczęściej przepisywanych przez lekarza osobom dorosłym (w %) [16]

Fig. 1. Types of pharmaceuticals most often prescribed by a doctor to adults (in %)

Polska na tle innych krajów nie zostaje w tyle. Obecnie polski rynek farmaceutyczny plasuje się na piętnastym miejscu na świecie [12]. W Europie natomiast zajmuje szóste miejsce pod względem wielkości sprzedaży i drugie miejsce pod względem dynamiki wzrostu sprzedaży leków [14, 20]. W przypadku Polski obserwuje się obecność lekołohizmu w społeczeństwie. Według statystyk, każdy Polak kupuje średnio 29 opakowań leków rocznie. Polaków w Europie wyprzedzają pod tym względem tylko Francuzi z liczbą 32 opakowań. Dla porównania Niemcy kupują około 22 opakowań lekarstw rocznie, mieszkańcy USA 20, a Japończycy zaledwie 7 [8].

Poważnym problemem jest nieograniczona dostępność leków wydawanych bez recepty. Są to tzw. leki OTC (z j. ang. *Over The Counter*). Leki z tej grupy stanowią około 34% całego rynku farmaceutycznego w Polsce. [12, 20]. Do najczęściej stosowanych leków bez recepty należą: leki przeciwbólowe, przeciwzapalne, przeciwgorączkowe, nasenne, preparaty mineralne i witaminowe. Dane potwierdzają, że trzy czwarte Polaków korzysta z farmaceutyków z grupy OTC i stosuje je po kilka jednocześnie nie mając pewności co do prawidłowości zazywanej dawki leku [12].



Rys. 2. Drogi przedostawania się farmaceutyków do środowiska [19, 21, 28]

Fig. 2. Ways of pharmaceuticals entering the environment



Rys. 3. Sposoby postępowania z przeterminowanymi/ niepotrzebnymi lekami [wg. wyników własnej ankiety]

Fig. 3. Ways to deal with expired / unnecessary pharmaceuticals

Konsumpcja farmaceutyków przepisywanych przez specjalistów wygląda nieco inaczej. Największą popularnością wśród Polaków cieszą się leki zwalczające nadciśnienie, gdyż ponad 1/5 społeczeństwa regularnie je stosuje. Często używanymi lekami są również preparaty na bóle stawów, szyi i pleców, obniżające cholesterol, a także leki kardiologiczne (rys. 1) [16].

3. Źródła przedostawania się farmaceutyków do ścieków

Na rys. 2 w sposób schematyczny przedstawiono drogi przedostawania się farmaceutyków do środowiska, w tym m.in. do ścieków. Głównymi źródłami wprowadzania związków farmaceutycznych do ścieków, są fabryki produkujące farmaceutyki, szpitale i placówki diagnostyczno-medyczne, domy opieki, zakłady weterynaryjne oraz gospodarstwa domowe. Należy podkreślić, iż nie tylko zazywanie środków farmakologicznych przyczynia się do ich obecności w ściekach. Poważnym problemem jest nieodpowiednie pozbywanie się leków przeterminowanych, nieużytych bądź niepotrzebnych. Według badań przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii w 400 gospodarstwach domowych, aż 63,2% nieużytych leków wyrzucanych jest do koszy na odpady, 21,8% odnoszonych jest do aptek, a 11,5% trafia do toalet i zlewów [19, 25]. Dla porównania bądź skorygowania powyższych danych przeprowadzono własną ankietę, w której m.in. poruszono problem wyrzucania starych farmaceutyków. Wyniki badania potwierdziły słuszność ogólnodostępnych danych, bowiem aż 61% respondentów przyznało się, że wyrzuca farmaceutyki do koszy na śmieci, 9% kieruje do toalet lub zlewów, a zaledwie 30% ankietowanych postępuje właściwie dokonując zwrotów zbędnych lekarstw do punktów aptecznych (rys. 3).

Jednym z najważniejszych czynników wpływających na wielkość stężeń farmaceutyków w ściekach jest zmienność sezonowa. W miesiącach zimowych, a więc w okresie wzmożonej zachorowalności na gripę sezonową i przeziębienia, odnotowuje się większe spożycie niesteroidowych leków przeciwzapalnych i innych wyrobów medycznych zawierających paracetamol, co jest przyczyną występowania wyższych stężeń tej grupy leków w ściekach. Natomiast w okresie letnim odnotowuje się niższe stężenia leków w ściekach, na co ma dodatkowo na ogół pozytywny wpływ wyższa temperatura zwiększająca degradację większości substancji leczniczych wykrywanych w ściekach [5].

Tabela 1. Średnie (maksymalne) stężenia farmaceutyków w ściekach komunalnych dopływających i odpływających z oczyszczalni ścieków (w ng/l) [22]
 Table 1. Median (maximum) concentrations of pharmaceuticals in WWTP influents and effluents (in ng L⁻¹)

Grupa leków	Nazwa substancji	Miejsce	Niemcy	Austria	Polska	Hiszpania	Francja	Szwajcaria	Finlandia
Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ)	Diklofenak	dopływ	3500 (28000)	3100 (6000)	1750 (2000)	n.w.	b.d.	1400 (1900)	350 (480)
		odpływ	810 (2100)	1500 (2000)	b.d.	n.w.	295 (300)	950 (1140)	250 (350)
	Ibuprofen	dopływ	5000 (14000)	1500 (7200)	2250 (2800)	2750 (5700)	b.d.	1980 (3480)	13000 (19600)
		odpływ	370 (3400)	22 (2400)	b.d.	970 (2100)	92 (110)	< 50 (228)	1300 (3900)
Leki hipolipemiczne	Bezafibrat	dopływ	4900 (7500)	2565 (8500)	780 (1000)	n.w.	b.d.	b.d.	420 (970)
		odpływ	2200 (4600)	103 (611)	b.d.	n.w.	96 (190)	b.d.	205 (840)
Leki psychotropowe	Diazepam	dopływ	n.w.	n.w.	b.d.	n.w.	b.d.	n.w.	n.w.
		odpływ	n.w.	n.w.	b.d.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	Karbamazepina	dopływ	2200 (3000)	912 (2640)	1150 (1600)	b.d.	b.d.	690 (1900)	750 (2000)
		odpływ	2100 (6300)	960 (1970)	b.d.	b.d.	1050 (1400)	480 (1600)	400 (600)
Antybiotyki	Sulfametoksazol	dopływ	1370 (1700)	n.w. (470)	1550 (2000)	600	b.d.	425 (570)	b.d.
		odpływ	400 (2000)	31 (234)	b.d.	250	n.w.	290 (860)	b.d.
	Roksitromycyna	dopływ	830 (1000)	43 (350)	n.w.	n.w.	b.d.	20 (35)	b.d.
		odpływ	100 (1000)	66 (290)	b.d.	n.w.	n.w.	15 (30)	b.d.
Środki kontrastowe	Jopromid	dopływ	13000 (22000)	n.w. (3840)	1330 (2700)	6600	b.d.	810 (7700)	b.d.
		odpływ	750 (11000)	n.w. (5060)	n.w.	9300	n.w.	790 (2000)	b.d.
Środki ochrony osobistej	Tonalid	dopływ	400 (450)	970 (1400)	n.w.	1530 (1690)	b.d.	545 (940)	200 (230)
		odpływ	90 (180)	140 (230)	b.d.	160 (200)	b.d.	410 (500)	40 (50)
	Galaksolid	dopływ	1500 (1800)	2800 (5800)	610 (1200)	3180 (3400)	b.d.	1660 (2200)	750 (980)
		odpływ	450 (610)	470 (920)	b.d.	500 (600)	b.d.	1150 (1720)	120 (160)

n.w. – nie wykryto; b.d. – brak danych

W tab. 1 przedstawiono charakterystyczne wartości stężeń najczęściej badanych farmaceutyków występujących w ściekach komunalnych. Zaprezentowane wyniki dotyczą pomiarów wykonanych w kilku krajach europejskich. Generalnie stężenia pojedynczych substancji farmaceutycznych w tego typu ściekach wahają się na poziomie ng/l i µg/l [22]. Na stężenie substancji farmaceutycznych w ściekach ma wpływ wielkość spożycia konkretnego farmaceutyku w danym kraju oraz stopień rozcieńczenia ścieków wodami opadowymi i infiltrującymi do sieci kanalizacyjnej.

4. Konwencjonalne i nowoczesne metody oczyszczania w aspekcie usuwania farmaceutyków ze ścieków

Z danych zaprezentowanych w tab. 1 wynika, iż w ściekach odprowadzanych z konwencjonalnych oczyszczalni do środowiska obecne są mikrozanieczyszczenia farmaceutyczne, które mogą wywoływać niekorzystne zmiany w ekosystemach wodnych. Ponieważ problem obecności farmaceutyków w ściekach został odkryty stosunkowo niedawno, a więc na ogół później niż miała miejsce budowa wielu obecnie istniejących oczyszczalni ścieków, stąd technologie w nich stosowane nie są specjalnie nastawione na usuwanie tego rodzaju zanieczyszczeń. Dodatkowo nie istnieją żadne regulacje prawne, które mogłyby wymusić na przedsiębiorstwach odpowiedzialnych za oczyszczanie ścieków lepszej pod tym względem jakości ścieków odprowadzanych do odbiorników. Celowa jest zatem analiza zarówno obecnie stosowanych jak i nowych, wciąż badanych metod oczyszczania ścieków pozwalająca na wskazanie tej najskuteczniejszej. Kluczowymi kryteriami, które należałoby wziąć pod uwagę przy wyborze metody do zastosowania w technice, powinny być nie tylko efektywność usuwania zanieczyszczeń czy brak niepożądanych produktów ubocznych, ale również aspekty ekonomiczne.

Z przeprowadzonych do tej pory badań wynika, że metoda mechanicznego oczyszczania ścieków z zastosowaniem osadników wstępnych usuwa raczej niewielkie ilości farmaceutyków ze ście-

ków (tab. 2). Efektywność usuwania związków farmaceutycznych i ich metabolitów na zawiesinach ściekowych uzależniona jest głównie od charakteru fizykochemicznego leku oraz od oddziaływań elektrostatycznych, które występują między cząsteczką leku a zawiesiną. Farmaceutyki o cechach lipofilowych (hydrofobowych) oraz posiadające dodatkowo naładowane grupy czynne są zazwyczaj lepiej adsorbowane na zawiesinach ściekowych i mikroorganizmach niż substancje lipofobowe [6, 8, 18].

W przypadku biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego odnotowuje się wyższe efektywności usuwania farmaceutyków niż na drodze oczyszczania mechanicznego. Istotnym czynnikiem wpływającym na efekt procesu jest zdolność adsorpcji zanieczyszczeń na osadzie czynnym oraz interakcje elektrostatyczne (tab. 3) [17]. Przeciętna efektywność adsorpcji (25–75%) ma miejsce w przypadku diklofenaku i hydroksyzyny, natomiast wysoka (>75%) w przypadku indapamidu. Pozostałe analizowane substancje cechują się niską adsorpcją. Zazwyczaj wysoki stopień adsorpcji odpowiada wysokiej wartości współczynnika n-oktanol/woda ($\log K_{ow}$). Jednak zauważyć można wyjątki w przypadku ibuprofenu i ketoprofenu, które mimo stosunkowo wysokich wartości tego współczynnika mają niewielki stopień adsorpcji na osadzie czynnym. Z przeprowadzonych badań wynika, iż generalnie w trakcie oczyszczania ścieków w układach konwencjonalnych z komorami osadu czynnego, farmaceutyki usuwane są zarówno na drodze adsorpcji jaki i biodegradacji z różną efektywnością na ogół mieszczącą się w zakresie 15–90%. Na efektywność tę istotny wpływ ma nie tylko rodzaj farmaceutyku, ale również wiek osadu, który nie powinien być niższy niż 5d (korzystnie 10-15d). Do trudno usuwalnych tą metodą należy zaliczyć przede wszystkim diklofenak i kwas klofibrowy, natomiast niemal całkowity brak eliminacji ma miejsce zazwyczaj w przypadku karbamazepiny i metoprololu (tab. 2 i 4).

Interesujące badania w aspekcie usuwania farmaceutyków metodą osadu czynnego przeprowadzono z wykorzystaniem reaktorów SBR. Metoda ta od około dwudziestu lat cieszy się dużym uznaniem i powodzeniem jako alternatywa dla przepływowych metod osadu

Tabela 2. Zestawienie efektywności usuwania wybranych farmaceutyków w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków (w %) [3, 8, 10, 15, 18, 22, 23, 26]

Table 2. Summary of removal efficiency of selected pharmaceuticals in conventional wastewater treatment processes (in%)

Grupa leków	Farmaceutyk	Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków			
		Mechaniczne oczyszczanie ścieków z zastosowaniem osadników wstępnych	Biologiczne oczyszczanie ścieków w komorach osadu czynnego	Metoda z zastosowaniem reaktorów SBR	Koagulacja chemiczna
Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ)	ibuprofen	9-27	65-90	88-100	–
	diklofenak	10-38	15-50	54-75	–
	ketoprofen	19-28	69	80-100	5-36
	kwas mefenamowy	–	–	–	21-36
	naproksen	8-33	45-66	–	–
Leki psychotropowe	karbamazepina	–	0-7	–	–
	diazepam	12-24	–	–	–
β-blokery	atenolol	27-45	–	–	–
Leki hipolipemiczne	kwas kłofibrowy	–	34-51	–	–
Hormony steroidowe i środki antykoncepcyjne	estradiol	36-54	>95	–	–
Środki kontrastowe	jopamidol	–	–	50-74	–
	jopromid	–	–	45-90	–
Antybiotyki	sulfametoksazol	–	0-90	80-91	–

czynnego. W badaniach tych przeanalizowano siedem substancji farmaceutycznych, różniących się budową chemiczną i oddziaływaniem na organizm człowieka (tab. 2). Można je sklasyfikować jako środki cieniujące (jopromid, jopamidol), sulfonamidy (sulfametacin, sulfametoksazol) i leki NLPZ (ibuprofen, ketoprofen, diklofenak). Do badań wykorzystano dwa reaktory SBR o pojemności 45 dm³, które zostały zainstalowane w jednej z krajowych oczyszczalni ścieków. Ścieki dopływające do oczyszczalni były typowymi ściekami bytowo-gospodarczymi z częściowym udziałem ścieków szpitalnych i przemysłowych. Ścieki do badań pobierano za kratami i piaskownikami. Praca reaktorów była cykliczna (8-godzinna), a próbki pobierano po pełnym cyklu oczyszczalni ścieków. Z tak przeprowadzonych badań wynikało, iż stopień usuwania jopromidu ze ścieków w temperaturze 20°C i przy wieku osadu (w.o.) 20 d wyniósł 90% oraz nieco mniej, bo 84% przy tych samych warunkach temperaturowych i niższej wartości w.o. tj. 10 d. W warunkach zimowych, jopromid był lepiej usuwany ze ścieków w reaktorze SBR z mniejszym wiekiem osadu. Dla wartości w.o. 10 d jego stopień usunięcia wyniósł 53%, a dla reaktora z w.o. 20 d, efektywność usu-

Tabela 3. Wartości adsorpcji wybranych farmaceutyków podczas adsorpcji na kłęczkach osadu czynnego [17]

Table 3. Adsorption values of selected pharmaceuticals during adsorption on activated sludge flocks

Grupa leków	Farmaceutyk	Wartość adsorpcji [g/d]				Wartość średnia adsorpcji [g/d]	Wartość n-oktanol/woda	Stopień adsorpcji [%]
		Dzień 1	Dzień 2	Dzień 9	Dzień 10			
Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ)	Diklofenak	1,3	1,0	14,9	12,7	7,5	4,0-4,7	25-75
	Ibuprofen	0,0	0,2	0,2	1,1	0,4	3,5-4,0	<25
	Ketoprofen	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	3,0-3,2	<25
Leki psychotropowe	Hydroksyzyna	1,1	0,8	0,0	3,1	1,2	2,4	25-75
	Klorazepan	0,0	0,0	0,7	0,1	0,2	2,1	<25
β-blokery	Atenolol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2-1,4	<25
Sulfonamidy	Indapamid	0,4	0,0	7,1	3,1	2,7	2,7	>75

wania tego farmaceutyku zmalała do 45%. Skuteczność usuwania jopamidolu przy zastosowaniu metody SBR była największa – do 74% przy temperaturze 20°C i w.o. 20 d. Znacznie niższą skuteczność, bo zaledwie 50%, odnotowano przy tej samej temperaturze i niższym w.o. wynoszącym 10 d. W okresie zimowym zaobserwowano nietypowe zjawisko polegające na tym, że ilość jopamidolu w ściekach oczyszczonych była większa niż w ściekach surowych. Było to uwarunkowane najprawdopodobniej desorpcją tej substancji z osadu czynnego, na którym zaadsorbowała się ona w momencie, gdy jej ilość w ściekach była większa. Spośród dwóch badanych sulfonamidów, tylko sulfametoksazol był obecny w każdej analizowanej próbce ścieków. Nie wykryto natomiast obecności sulfametacinu. W przypadku sulfametoksazolu największy stopień eliminacji tego farmaceutyku wyniósł 91% w niższej temperaturze i przy niższym wieku osadu. W okresie letnim bez względu na w.o. maksymalne usunięcie sulfametoksazolu nie przekroczyło 80%. Z kolei skuteczność usuwania ibuprofenu w reaktorze z wyższym wiekiem osadu wynosiła aż 88–100% przy czym nieznacznie lepsze wyniki uzyskano w okresie letnim. W badaniach nad usuwaniem ze ścieków ketoprofenu ustalono, iż stopień eliminacji

przy temperaturze 20°C i wieku osadu 20 d wyniósł 100%, a przy temperaturze 10°C nieco mniej tj. 92%. W reaktorze z niższym wiekiem osadu tj. 10 d, wyniki również były zadowalające, bowiem w warunkach zimowych usunięto do 80% ketoprofenu, a przy wyższej temperaturze efektywność oczyszczania ścieków z tego farmaceutyku wynosiła nawet 100%. Z przeprowadzonych badań również wynikało, że diklofenak jako jeden z najtrudniej usuwanych farmaceutyków, został wyeliminowany ze ścieków zaledwie w 54% (warunki letnie, wiek osadu 20d), natomiast co jest warte podkreślenia, w warunkach zimowych, stopień eliminacji tej substancji był wyższy. Najlepsze wyniki osiągnięto w reaktorze, w którym wiek osadu wynosił 10d. W tych warunkach przy temperaturze wynoszącej 20°C wyeliminowano diklofenak ze ścieków w ponad 67%, a w okresie zimowym nawet w 75% [10].

Ponieważ w trakcie oczyszczania ścieków część substancji farmaceutycznych po sorpcji na zawieszinie przechodzi do osadów zarówno wstępnych jak i wtórnych, podejmowano również badania zmierzające do określenia stopnia destrukcji tych substancji w trakcie procesu fermentacji beztlenowej osadów ściekowych.

Przykładowe wyniki tego typu badań uwzględniały rozkład wybranych farmaceutyków zarówno w procesie fermentacji mezofilowej (37°C, czas fermentacji do 30 dób) jak i termofilowej (55°C, czas fermentacji do 20 dób). W rezultacie tych badań ustalono, iż naproksen i sulfametoksazol zostały wyeliminowane z osadów w ponad 80%, a ibuprofen w zakresie 20–45%. W przypadku naproksenu w procesie fermentacji mezofilowej stopień jego destrukcji wyniósł 80–85% oraz 80–95% w warunkach fermentacji termofilowej. Podobnie jak naproksen, jopromid był lepiej usuwany w warunkach termofilowych (efekt usunięcia 30–80%), niż w mezofilowych (10–40%). Najlepsze wyniki osiągnięto przy usuwaniu sulfametoksazolu, który w obu przypadkach, niezależnie od czasu fermentacji wyeliminowany został w 85–95%. Niestety ze względu na małą dokładność danych pomiarowych dla leków takich jak karbamazepina, diazepam czy diklofenak, wyniki pomiarów nie są całkowicie pewne. Względnie można szacować, że stopień usunięcia dla dwóch pierwszych substancji mieścił się w zakresie 0–60%, a ostatniej tj. diklofenaku w zakresie 25–75% [22].

Z kolei z badań prowadzonych nad wpływem procesu koagulacji chemicznej na eliminację farmaceutyków ze ścieków wynika, iż koagulacja chemiczna w tym aspekcie oczyszczania ma niewielkie znaczenie (tab. 2). Cząstki zanieczyszczeń organicznych usuwane w omawianym procesie muszą mieć duże rozmiary, a farmaceutyki powinny charakteryzować się wartością współczynnika n-oktanol/woda ($\log K_{ow}$) większą od 5. Według bardzo ograniczonych danych literaturowych, w procesie koagulacji z wykorzystaniem koagulantu $FeCl_3$ usunięto ze ścieków farmaceutyki takie jak ketoprofen w 5–36% i kwas mefenamowy w 21–36% [26].

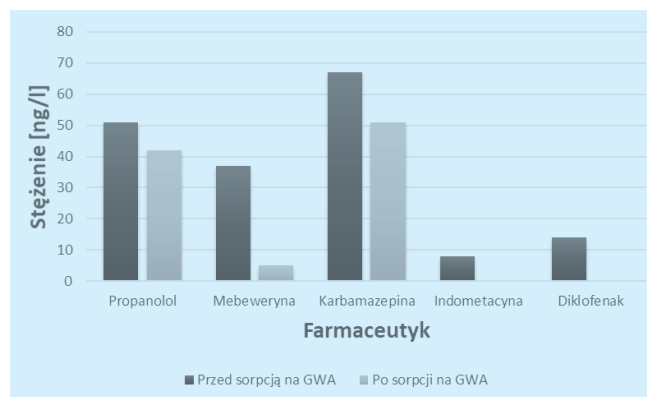
Na tle wyżej omówionych procesów, w świetle przeprowadzonych badań bardzo wysoką skutecznością eliminacji farmaceutyków ze ścieków charakteryzuje się metoda z zastosowaniem reaktorów MBR. W układach z bioreaktorami membranowymi, w miejsce osadników wtórnych stosowanych w konwencjonalnych układach oczyszczalni, stosuje się moduły mikro – lub ultrafiltracji. Dużą zaletą bioreaktorów membranowych jest ich zdolność do zatrzymywania mikrozanieczyszczeń organicznych na membranach MF i UF. Poza tym w metodzie MBR obserwuje się dłuższy czas kontaktu, wyższy wiek osadu, zwiększenie stężenia biomasy oraz zdolność do absorbowania się tych mikrozanieczyszczeń na kłaczkach osadu czynnego o dużych rozmiarach [4, 19, 24]. Okazuje się, iż dzięki użyciu reaktora MBR, wiele z uwzględnionych w badaniach farmaceutyków jest usuwanych ze ścieków w ponad 90% (tab. 4), a czasami nawet wartości te osiągają 100% (tab. 5). Należy podkreślić, że farmaceutyki takie jak diklofenak i kwas klofibrowy, które są jednymi z najtrudniej usuwanych farmaceutyków ze ścieków w układach oczyszczania z tym reaktorem usunięto w ponad 72%. Dla tej metody odnotowano również wysokie stopnie eliminacji naproksenu i ketoprofenu, czego nie można przypisać metodom konwencjonalnym (tab. 4). Podobnie inne substancje farmaceutyczne jak: ranitydyna, gemfibrozyl, bezafibrat, prawastatyna czy ofloksacyna wyeliminowano ze ścieków z ponad 80% skutecznością w przypadku zastosowania bioreaktora membranowego (tab. 4) [4, 23]. Na skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieków w reaktorach MBR ma wpływ przede wszystkim struktura cząsteczki farmaceutyku, tj. hydrofobowość i masa cząsteczkowa oraz pH substancji. Farmaceutyki o charakterze kwasowym wykazują większą zdolność do eliminacji ze względu na łatwiejszą adsorpcję na kłaczkach osadu czynnego [4, 22, 27]. Pomimo, iż reaktory MBR pozwalają na efektywne usuwanie wielu substancji farmaceutycznych, nadal pozostaje problem dotyczący eliminacji karbamazepiny, która jest substancją trudno biodegradowalną i usuwalną, przy czym niestety dość często obecną w ściekach.

W przypadku badania skuteczności procesu adsorpcji na węglu aktywnym w usuwaniu farmaceutyków ze ścieków stwierdzono, iż różne farmaceutyki na przykład takie jak propanolol, mebeweryna,

Tabela 4. Porównanie średniej efektywności usuwania farmaceutyków w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków (A) oraz wyposażonej w reaktor MBR (B) [4]
Table 4. Comparison of the average removal efficiency of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant (A) and equipped with an MBR reactor (B)

Grupa leków	Substancja farmaceutyczna	A [%]	B [%]
Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ)	Naproksen	85,1	99,3
	Ibuprofen	82,5	99,8
	Ketoprofen	51,5	91,9
	Diklofenak	50,1	87,4
	Kwas mefenamowy	29,4	74,8
	Indometacin	23,4	46,6
Leki psychotropowe	Karbamazepina	brak eliminacji	brak eliminacji
Antybiotyki	Sulfametoksazol	55,6	60,5
	Ofloksacyna	23,8	94
	Erytromycyna	23,8	67,3
Leki hipolipemiczne	Bezafibrat	48,4	95,8
	Gemfibrozil	38,8	89,6
	Kwas klofibrowy	27,7	71,8
β-blokery	Metoprolol	brak eliminacji	58,7
	Atenolol	brak eliminacji	65,5
	Ranitydyna	42,2	95
Statyny	Prawastatyna	61,8	90,8

karbamazepina, indometacyna oraz diklofenak, również w odniesieniu do tego procesu w różnym stopniu były podatne na wiązanie z adsorbentem. Wykres na rys. 4 przedstawia stężenia farmaceutyków w efluentach pochodzących z oczyszczalni ścieków oraz po procesie adsorpcji na GWA. Najwyższe stopnie eliminacji uzyskano dla indometacyny i diklofenaku (po 98%). Stężenie obu farmaceutyków po GWA było poniżej granicy wykrywalności (LOD). Na drugim miejscu pod względem skuteczności usuwania, była mebeweryna (84%), natomiast karbamazepina i propanolol charakteryzowały się małą podatnością na sorpcję, gdyż zmniejszenie ich stężeń w tym procesie było rzędu kolejno 23% i 17%. Duży wpływ na skuteczność adsorpcji ma wartość współczynnika $\log K_{ow}$ farmaceutyku, pH oraz temperatura. Przy wyższych wartościach współczynnika $\log K_{ow}$, niższym pH i temperaturze na ogół stopień usunięcia substancji farmaceutycznych ze ścieków był większy. Lepsze efekty usuwania farmaceutyków odnotowywano również przy stosowaniu węgla pylistych [11, 19].



Rys. 4. Porównanie stężeń wybranych farmaceutyków przed i po sorpcji na GWA [11]

Fig. 4. Comparison of the pre- and post-GAC effluent samples for mean concentrations of pharmaceutical compounds

Tabela 5. Zestawienie najczęściej podawanej efektywności usuwania wybranych farmaceutyków w nowoczesnych procesach oczyszczania ścieków (w %) [1, 2, 4, 7, 9, 11, 13, 19, 22, 23, 26]

Table 5. Summary of the most commonly reported removal efficiency of selected pharmaceuticals in modern wastewater treatment processes (in%)

Grupa leków	Farmaceutyk	Nowoczesne metody oczyszczania ścieków			
		Membranowe reaktory biologiczne MBR	Adsorpcja na węglu aktywnym	Ozonowanie	Fotokataliza
Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ)	ibuprofen	99	–	62	100
	diklofenak	87	98	96	100
	ketoprofen	92	–	93	–
	kwas mefenamowy	75	–	99	90
	naproksen	91	–	99	–
	indometacyna	–	98	–	–
Leki psychotropowe	karbamazepina	brak eliminacji	23	–	–
	diazepam	–	85	–	–
β-blokery	atenolol	100	–	–	80
	propranolol	–	17	–	–
Leki hipolipemiczne	kwas kłobrowy	72	–	–	–
	diatrizoat	70	–	14	95
Środki kontrastowe	jopromid	100	–	91	100
	jopamidol	–	–	84	–
	jomeprol	–	–	90	–
Spazmolityki	mebeweryna	–	84	–	–
Antybiotyki	sulfametoksazol	92	–	–	–

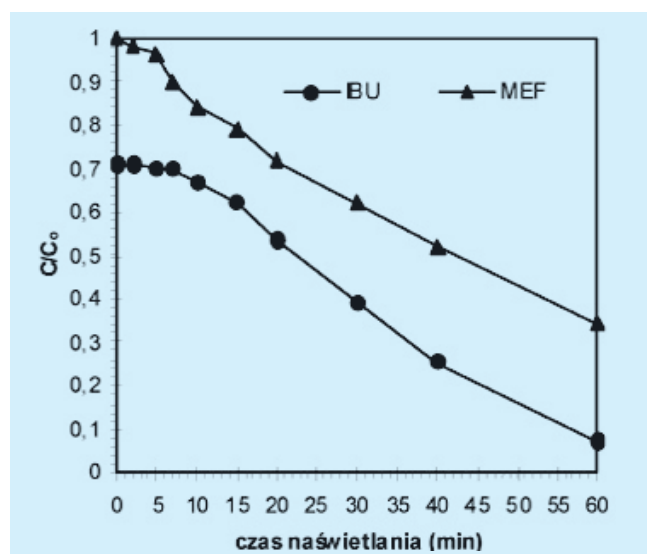
Biorąc pod uwagę kolejne zaawansowane sposoby oczyszczania ścieków, na uwagę zasługuje proces ozonowania. W ostatnich latach jest to jeden z głównych procesów uwzględnianych w badaniach. Technologia wykorzystująca ozon na ogół jest stosowana w końcowej fazie oczyszczania ścieków. Dotychczasowe badania z użyciem tego utleniacza wykazały, że proces ozonowania pozwala zdecydowanie zmniejszyć zawartość w ściekach środków hormonalnych, takich jak 17 α -etynyl estradiol, 17 β -estradiol i estron oraz antybiotyków [22]. Szczególnie trudnym do usunięcia ze ścieków w procesie ozonowania jest środek cieniujący, diatrizoat. Przy zastosowaniu wysokiej dawki ozonu 10–15 gO₃/m³ wyeliminowano ten związek ze ścieków biologicznie oczyszczonych zaledwie w 14%, podczas gdy inne farmaceutyki obecne w ściekach komunalnych, przy zastosowaniu tej samej dawki były usuwane prawie całkowicie (tab. 5). Z kolei takie niejonowe środki cieniujące jak jopamidol, jopromid, jomeprol zostały usunięte ze ścieków przy dawce ozonu 10 gO₃/m³ kolejno w 57%, 80%, 73%, a przy zastosowaniu dawki ozonu 15 gO₃/m³, stopnie eliminacji tych substancji były zdecydowanie większe: 84%, 91% i 90% [22, 23]. Tak więc w procesie ozonowania można skutecznie usuwać substancje farmaceutyczne ze ścieków, przy czym efekt eliminacji zanieczyszczeń zależy głównie od dawki ozonu, której wzrost przyczynia się do lepszej efektywności oczyszczania. Również zawartość RWO (rozpuszczony węgiel organiczny) w ściekach uprzednio oczyszczonych metodami biologicznymi, wpływa na efektywność usuwania farmaceutyków. Badania wskazują, że wraz z rosnącą zawartością RWO trzeba zwiększać dawkę ozonu dla uzyskania pożądanego efektu oczyszczania. Należy brać pod uwagę również takie czynniki jak pH oraz stała szybkości reakcji usuwanej substancji z ozonem.

Kolejnym procesem cieszącym się dużym zainteresowaniem badaczy jest fotokataliza. Jest ona jednym z procesów zaawansowanego utleniania AOPs z grupy tzw. procesów fotochemicznych. Do jej przebiegu wykorzystuje się promieniowanie nadfioletowe UV lub światło słoneczne w obecności półprzewodników (fotokataliza-

torów) np. TiO₂ [1, 7, 9, 19]. Efektywność fotokatalicznego utleniania uzależniona jest od różnych czynników, m.in. jakość ścieków, właściwości farmaceutyku, czasu naświetlania, długości fali i ilości fotokatalizatora. Skuteczność metody można zaobserwować na przykładzie eksperymentu, w którym do ścieków komunalnych niepoddawanych żadnym wcześniejszym procesom oczyszczania, dodano po 0,1 mmol/dm³ kwasu mefenamowego (MEF) oraz niezależnie ibuprofenu (IBU), a także 1g/dm³ TiO₂ P25. Przy optymalnym pH ścieków (dla IBU pH=3,0 dla MEF pH=8,5) i naświetlaniu promieniowaniem UV-A ($\lambda=366\text{nm}$) po 60 minutach naświetlania eliminacja IBU przekraczała 90%, natomiast druga substancja tj. MEF po takim samym czasie naświetlania została usunięta w 65% (rys. 5) [1]. Z danych literaturowych dotyczących stosowania katalizatora TiO₂ wynika, że w procesie UV/TiO₂ udało się ze ścieków wyeliminować znaczne ilości zanieczyszczeń farmaceutycznych. I tak na przykład całkowity rozkład diklofenaku w tym procesie nastąpił po czasie 100 min., diatrizoatu w ponad 95% po 60 min., a jopromidu w 100% po 30 min. (tab. 5). Eliminacja diklofenaku, okazała się również możliwa w układzie UV/H₂O₂. Przykładem może być badanie przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych na ściekach z zawartością diklofenaku 1g/ m³ (pH=7, czas naświetlania 60 minut, długość fali UV $\lambda = 220\text{ nm}$, dawka H₂O₂ =6g/m³).

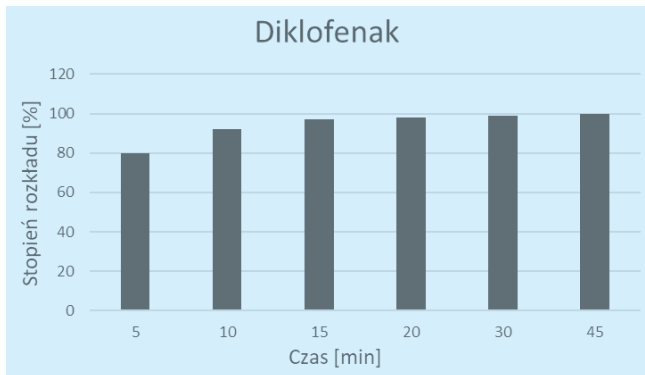
Próbki pobierane były w różnym czasie tj. po 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min. Rozkład diklofenaku w ściekach z zastosowaniem procesu UV/H₂O₂ osiągał wysokie wartości i wynosił kolejno dla wskazanych na wykresie czasów 80%, 92%, 97%, 98%, 99% i 100% (rys. 6) [9].

Poddając analizie przedstawione metody oczyszczania ścieków pod kątem eliminacji substancji farmaceutycznych, należy stwierdzić, iż charakteryzują się one zróżnicowaną skutecznością uzależnioną przede wszystkim od rodzaju, budowy i właściwości far-



Rys. 5. Zmiana stężenia IBU i MEF w zależności od czasu naświetlania ścieków UV-A [1]

Fig. 5. Change in IBU and MEF concentration depending on the UV-A wastewater exposure time



Rys. 6. Rozkład diklofenaku w procesie UV/H2O2 w roztworze modelowym w zależności od czasu kontaktu [9]

Fig. 6. The distribution of diclofenac in the UV/H2O2 process in a model solution depending on the time of contact

maceutyków obecnych w oczyszczanych ściekach oraz warunków prowadzenia procesu. Warto podkreślić, iż jeżeli w danej grupie leków jakiś farmaceutyk jest skutecznie eliminowany ze ścieków, to nie znaczy, że inne z tej grupy będą usuwane w równie jednako- wym stopniu. Tym samym trudno jest jednoznacznie wskazać me- todę uniwersalną. Na obecnym etapie wiedzy, metody oczyszczania ścieków z użyciem reaktorów MBR oraz tzw. metody zaawansowa- ne wydają się być najbardziej efektywnymi.

5. Podsumowanie

Obecność farmaceutyków w ściekach jest szczególnie niebez- piecznym zagrożeniem dla zdrowia i życia ludzi, ale także nie pozostaje obojętna dla zwierząt i roślin. Prowadzenie odpowiedniej go- spodarki lekami poczynając od racjonalnego ich używania, a kończąc na właściwej utylizacji oraz podejmowanie i realizowanie działań związanych z podczyszczaniem ścieków na terenie choćby zakła- dów farmaceutycznych i szpitali pozwoli na zmniejszenie ładunków zanieczyszczeń farmaceutycznych w ściekach dopływających do komunalnych oczyszczalni. Przeprowadzona analiza różnych metod oczyszczania ścieków pozwala na stwierdzenie, że istnieje możliwość eliminacji większości farmaceutyków stosując przede wszystkim za- awansowane procesy oczyszczania, natomiast obecne oczyszczal- nie pracujące w układach konwencjonalnych nie są przystosowane do skutecznego usuwania tak specyficznych zanieczyszczeń jakimi są substancje farmaceutyczne. Z przytoczonych badań wynika, iż najłatwiej usuwalnymi farmaceutykami są głównie te należące do grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych (NLPZ) m.in. ibuprofen, ketoprofen, kwas salicylowy, naproksen, paracetamol. Natomiast eliminacja ze ścieków farmaceutyków tak- ich jak diklofenak, indometacyna (NLPZ) oraz atenolol, metopro- lol (β -bloker) jest trudna, a karbamazepiny (lek psychotropowy) jest bardzo trudna. Należy podkreślić, iż istotną sprawą wymagającą szybkiego rozwiązania jest kwestia legislacyjna, bowiem obecnie nie istnieje żadne prawo, które regulowałoby wartości dopuszczalnych stężeń farmaceutyków w ściekach oczyszczonych jak też w wodach powierzchniowych. Pierwszym krokiem w tym kierunku jest dodanie 31 stycznia 2012 roku przez Komisję Europejską 15 nowych sub- stancji chemicznych do listy 33 związków, których stężenia powinny być monitorowane w wodach na terenie Unii Europejskiej. Wśród nowych proponowanych substancji są farmaceutyki takie jak diklofe- nak, 17 α -etynyloestradiol i 17 β -estradiol. Pojawia się szansa rozwią- zania problemu w tym zakresie, gdyż wszechobecnością farmaceu- tyków w ściekach, wodach i w środowisku interesują się aktualnie takie organizacje jak Europejska Agencja Medyczna, Europejska Agencja Środowiskowa, Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska oraz Światowa Organizacja Zdrowia.

- [1] Adamek E., J. Jakubczyk, W. Baran, A. Makowski, I. Lipska, J. Ziemiańska, A. Sobczak. 2011. „Fotodegradacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym” *Proceedings of ECOpole*, 5(1): 147-153.
- [2] Alrhoun M., C. Carrion, M. Casellas, C. Dagot. 2014. „Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Impact on the Biomasses” International Conference on Biological, Civil and Environmental Engineering (BCEE-2014), March 17-18, Dubai (UAE): 95-101.
- [3] Bever J., A. Stein, H. Teichmann. 1997. „Zaawansowane metody oczyszczania ścieków” *Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO*, Bydgoszcz: 59-77.
- [4] Bodzek M., 2013. „Przegląd możliwości i wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego” *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 16(1): 5-37.
- [5] Boroń M., K. Pawlas. 2015. „Farmaceutyki w środowisku wodnym – przegląd literatury” *Probl Hig Epidemiol*, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu 96(2): 357-363.
- [6] Cywiński B., S. Gdula. 1983. „Oczyszczanie ścieków. Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne” Arkady, Warszawa: 503-507.
- [7] Czech B., 2012. „Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych i fotokatalitycznych. Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie, a środowisko” Uniwersytet Rzeszowski: 443-452.
- [8] Czerwiński J., A. Kłonica, J. Ozonek. 2015. „Pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym i metody ich usuwania” *Czasopismo Inżynierii Łądowej, Środowiska i Architektury* 62(1/15): 27-42.
- [9] Dudziak M. 2015. „Próba oceny wpływu składu roztworu modelowego na rozkład wybranych ksenobiotyków w procesie utleniania z wykorzystaniem promieni nadfioletowych i nadtlenku wodoru” *Ochrona Środowiska* 37(2): 21-25.
- [10] Felis E., K. Miksch, J. Sikora. 2005. „Występowanie i możliwości usuwania farmaceutyków w Polsce. Acta Hydrochim. Hydrobiol. VIII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Biotechnologia Środowiskowa”, Wisła-Jarzębata, s. 1-8.
- [11] Grover D.P., J. W. Readman J.L. Zhou. 2011. „Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water” *Journal of Hazardous Materials* 185: 1005-1011.
- [12] Januszewicz P., M. Binkowska-Bury, Z.E. Fijałek. 2012. „Leki a zdrowie publiczne”. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów: 13-53.
- [13] Lehnberg L., L. Kovalova, C. Kazner, T. Wintgens, T. Schettgen, T. Melin, J. Hollender, W. Dott. 2009. „Removal of Selected Organic Micropollutants from WWTP Effluent with Powdered Activated Carbon and Retention by Nanofiltration.” *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring*, Springer: 161-178.
- [14] Marchlewicz A., U. Guzik, D. Wojcieszńska. 2015. *Właściwości, występowanie i biodegradacja ibuprofenu w środowisku wodnym*. Ochrona Środowiska 37, (1): 65-70.
- [15] Petrović M., S. Gonzalez, D. Barcelo. 2003. „Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water.” Department of Environmental Chemistry, IIQAB-CSIC, c/ Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain, s. 1-27.
- [16] Piekarczyńska M., A. Zajenkowska-Kozłowska. 2016. *Korzystanie z usług medycznych i stosowanie leków [w:] Piekarczyńska M., Wieczorkowski R., Zajenkowska-Kozłowska A., 2016. Stan zdrowia ludności Polski w 2014r.*, Warszawa, Zakład Wydawnictw Statystycznych, s. 126-137.
- [17] Saldago R., Marques R., Noronha J.P. 2012. *Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in full-scale activated sludge plant*. Environ. Sci. Pollut. Res., (19): 1818-1827.
- [18] Sanak-Rydlowska S. 2011 *Metody oczyszczania ścieków miejskich*. Wydawnictwa AGH, Kraków: 27-62.
- [19] Szymonik A. 2013. „Występowanie farmaceutyków w środowisku wodnym oraz możliwości ich usuwania” *Technologia wody* (5): 20-25.
- [20] Szymonik A., J. Lach. 2012. „Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych” *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(3): 249-263.
- [21] Szymura E., S. Salwiczek, K. Moraczewska-Majkut, I. Zimoch. 2013. „Farmaceutyki w środowisku wodnym i metody ich usuwania z wód powierzchniowych” I Międzynarodowa konferencja młodych naukowców. Zasoby wodne-ochrona, gospodarowanie, ekotechnologie. (8-9 listopada), Stalowa Wola, s. 1-4.
- [22] Ternes T. 2004. *Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse*. Project acronym POSEIDON. Energy, Environment and Sustainable Development, s. 11-2.
- [23] Węgrzyn A., M. Machura, S. Zabczyński. 2015. „Możliwości usuwania środków cieniujących ze ścieków” *Ochrona Środowiska* 37, (1): 55-63.
- [24] Zajac A., I. Kruszelnicka, D. Ginter-Kramarczyk, J. Zembrzaska. 2012. Problematyka obecności farmaceutyków w ściekach. Wodociągi – Kanalizacja. Politechnika Poznańska, (5): 1-7.
- [25] Zhang Y., S. Geissen, C. Gal. 2008. „Carbamazepine and diclofenac. Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies”. *Chemosphere* (73): 1151-1161.
- [26] Ziyani A., H.I. Nilsun. 2011. „The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes” *Journal of Hazardous Materials* (187): 24-36.
- [27] Zuehlke S., U. Duennbier, B. Lesjean, R. Gnirss, H. Buisson. 2006 „Long-term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes” *Water Environ. Res.* (78): 2480-2486.
- [28] <http://www.labportal.pl/article/analityka-pozostalosci-farmaceutykow-w-zynwnosci-i-probkach-srodowiskowych>.