

МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ФПГС В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ ПРИ ПОПАДАНИИ ИХ В ПОЧВУ С ОСАДКАМИ СТОЧНЫХ ВОД

Елена Валкина, Светлана Вернези, Илья Николенко

Национальная академия природоохранного и курортного строительства,
Адрес: Украина, АР Крым, г. Симферополь, ул. Киевская, 181
e-mail: energia-09@mail.ru

Аннотация. Фармацевтические препараты и гигиенические средства (ФПГС) являются распространенными загрязнителями окружающей среды. В статье рассматриваются процессы миграции и трансформации ФПГС в окружающей среде после внесения их в почву с осадками сточных вод или при сбросе очищенных сточных вод в водные объекты, проблемы токсичности образующихся при этом вторичных продуктов.

Ключевые слова: Фармацевтические препараты, биоосадки, методы очистки, биотрансформация.

ВВЕДЕНИЕ

Реальностью нашего времени стало наличие в природной среде широкого спектра фармацевтических препаратов и гигиенических средств (ФПГС) [1]. Источником проникновения ФПГС в природную водную среду являются экскременты людей и животных, неиспользованные или просроченные лекарства, использованные средства личной гигиены, продукты агрохимии, сельское хозяйство, в частности, животноводство [2]. Основным источником ветеринарных препаратов в природной среде являются вносимые на поля органические удобрения, а также пруды для искусственного разведения рыбы. За рубежом усилия по предотвращению загрязнения окружающей среды ФПГС находят отражение в совершенствовании природоохранного законодательства [3]. В настоящее время созданы надежные методы качественного и количественного анализа многих ФПГС и продуктов их метаболизма [4].

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

После использования, а также при выбрасывании нежелательных или просроченных лекарств ФПГС попадают в бытовые сточные воды. Некоторое количество бытовых сточных вод от домов, не подключенных к системе канализации, либо очищается в компактных сооружениях (септиках), либо не очищается вообще. Еще одним путем попадания ФПГС в почву могут быть повреждения старых канализационных труб. И хотя благодаря высокой степени разбавления и поглощения ФПГС остаются в поверхностных слоях и не проникают на большие глубины [5], не исключается, что некоторые малые количества ФПГС все-таки могут попасть в водоносные горизонты.

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

Основная часть ФПГС вместе со сточными водами попадает на канализационные очистные сооружения, где, в зависимости от свойств, эти вещества в той или иной степени подвергаются деструкции. Разложение может быть не полным, а образовавшиеся побочные продукты (ПП) также могут представлять опасность. Эти соединения далее либо вместе с очищенными сточными водами сбрасываются в водоемы или используются для орошения, либо в составе осадков сточных вод попадают на иловые площадки или используются в качестве удобрений. Неизбежным продуктом очистки бытовых сточных вод являются биоосадки. Выход последних оценивается, по разным регионам, в диапазоне от 10 до 38 кг (в пересчете на сухое вещество) на человека в год. В некоторых странах, например, в Англии, Финляндии, Ирландии, до 70% этих осадков вносятся на поля.

ФПГС могут просачиваться в грунтовые воды либо попадать в поверхностные воды при использовании дренажных систем. Канадские ученые исследовали процесс распространения ФПГС через осадки сточных вод с использованием красителя Родамин WT [6]. Концентрация осадка (в пересчете на сухое вещество) составляла 12 мг/л. К нему добавляли различные ФПГС, максимальная концентрация которых в дренажных водах составила от 10^1 до 10^3 нг/л. Среди веществ, концентрации которых в дренажных водах оказались выше порога определения, были: триклозан (макс. ~ 1500 нг/л), карбамазепин (макс. ~ 7 нг/л), атенолол (макс. ~ 4 нг/л). Несмотря на их присутствие в биоосадках, остальные ФПГС в дренажных водах не были обнаружены, т.е., возможно, их концентрации не достигали порога определения.

Во всех случаях возможна дальнейшая миграция ФПГС в грунтовые и поверхностные воды, почвы, донные отложения, где они могут повлиять на экосистемы. Не исключается возможность их попадания в воду, поступающую на очистные сооружения водопровода, и затем в питьевую воду [2, 5].

ФПГС (даже при концентрации на уровне 0,1 нг/л) способны воздействовать на функционирование эндокринной системы и вызывать половые нарушения у рыб, моллюсков и обитающих в воде млекопитающих. Установлены факты снижения образования икры и спермы, уменьшения количества половых клеток и возникновения тенденции полной феминизации самцов рыб, в результате воздействия содержащихся в воде ФПГС [7]. Подобные вещества, обладающие способностью биоаккумуляции, могут оказывать неожиданное влияние на нецелевые организмы. Последствия их длительного и комбинированного воздействия недостаточно изучены [8].

При сбросе в поверхностные воды сточных вод очистных сооружений сразу же происходит разбавление ФПГС до следовых концентраций (из мкг/л до нг/л). Другим потенциальным фактором ослабления действия ФПГС является их адсорбция на взвешенных частицах, осадках, коллоидных частицах и молекулах растворенных природных органических веществ. Большинство ФПГС можно характеризовать как полярные, водорастворимые вещества с низкой летучестью, что обуславливает их мобильность в окружающей среде и умеренную сорбцию на отложениях и осадках.

ФПГС и ПП в воде могут также подвергаться биологическим, химическим и физико-химическим превращениям, несмотря на то, что разработчики стремятся сделать их химически стабильными и не подверженными микробиологической деструкции. **Ошибка! Закладка не определена.** [1]. В поверхностных водах возможна прямая и косвенная фотодеструкция, в результате которой вероятной реакцией является удаление абиотических ФПГС и ПП [5].

Фотодеструкция многих ФПГС может осуществляться прямо - путем поглощения солнечной энергии, или косвенно - через радикалы, образующиеся при облучении фотосенсибилизаторов, таких, как нитраты, гуминовые кислоты и т.д. Фоторазложение зависит также от интенсивности солнечного облучения, эвтрофных и климатических условий, глубины водоема, состава органического вещества и сезона. Так, например, в искусственных условиях удалось усилить косвенную фотодеструкцию карбамазепина за счет взаимодействия с коллоидным железом Fe(III) и Cl⁻-ионами [9]. Фактически

фотодеструкция, как и биоразложение, лимитируются адсорбцией ФПГС и ПП на твердых частицах, образованием комплексов с растворенными органическими соединениями, проникновением в почву и т.д. Сорбция зависит от физико-химических свойств поглощаемых веществ и сорбентов, структуры и состава почвы, осадков и примесей воды.

В 1996 году Роджерсом [10] была предложена классификация мобильности органических веществ в окружающей среде, основанная на их коэффициенте распределения между водой и октанолом K_{ow} . Согласно этой классификации, при $\lg K_{ow} < 2.5$ - низкая сорбция, $2.5 < \lg K_{ow} < 4$ - средняя, $\lg K_{ow} > 4$ - высокая (табл.1). Как видно из табл.1, большинство медицинских препаратов, включая контрастные вещества, обладают низкой сорбционной способностью, и, следовательно, высокой мобильностью, и потому более вероятно их попадание в питьевую воду [10]. Вещества средней мобильности могут попадать в поверхностные воды благодаря сорбции на взвешенных частицах и образованию комплексов с растворенными органическими веществами. Соединения с низкой мобильностью имеют малые шансы попадания в природные воды.

Однако данные по мониторингу природных вод в Германии и Италии, где обнаружили карбамазепин и некоторые препараты из второй группы, противоречат этой теории. Таким образом, при оценке мобильности нельзя полагаться на одно лишь значение коэффициента распределения, поскольку сорбционная способность зависит не только от гидрофобности, но и от целого ряда других факторов: электростатического взаимодействия, химических связей, сил притяжения и отталкивания между ионизированными молекулами ФП и органическими веществами, pH и т.д. Так, например, нестероидные противовоспалительные средства и регуляторы липидного обмена в большинстве обладают кислотными свойствами, в то время как гипотензивные средства, астматические, гормональные, психостимуляторы и некоторые другие - основными. Большинство антибиотиков являются амфотерными соединениями [11]. Следовательно, между ФПГС и органическими веществами возможны взаимодействия, основанные на силах притяжения-отталкивания.

МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ФПГС В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ ПРИ ПОПАДАНИИ

Таблица 1. Классификация сорбционной способности некоторых препаратов по их коэффициенту распределения

Table 1. Classification of the sorption capacity of some pharmaceuticals according to their n-octanol-water distribution coefficient

№	lg K _{ow}	Примеры
1	<2.5	Антациды, большинство антибиотиков, противоопухолевые препараты, атенолол, сальбутамол, контрастные средства, диуретики, аспирин, парацетомол, кодеин, кофеин, амфетамин
2	2.5 - 4	Эритромицин, олеандомицин, карбамазепин, диазепам, гормональные контрацептивы, диклофенак, ибупрофен, трамадол
3	> 4	Триклозан, амитриптилин, валсартан, индометацин, прогестерол, эстрадиол

Было замечено, что ФПГС проявляют большее сродство к катионогенным сорбентам (глинистые почвы), чем к анионогенным (песчаные почвы), обнаружено комплексообразование между катионом кальция, входящим в состав растворенных органических веществ, и тетрациклином [11].

Стойкость ФПГС в твердых материалах, таких как осадки сточных вод (биоосадки), удобрения, почвы и донные отложения, указывает, что для многих ФПГС наблюдаемое рассеивание объясняется не разложением, а образованием неэкстрагируемых соединений.

Изучение адсорбции четырех лекарственных препаратов (ацетаминофена, карбамазепина, налидиксовой кислоты и норфлоксацина) на различных природных материалах и донных отложениях показало, что вещества, имеющие высокий коэффициент распределения K_{ow}, тем не менее сорбируются хуже, чем вещества с более низким коэффициентом K_{ow}. Так, например, карбамазепин (lgK_{ow} =2,45), при pH7,6 сорбировался хуже, чем норфлоксацин (lgK_{ow} =0,43) [12]. При этом очень немногие исследования проводятся на реальных концентрациях ФПГС, что также ставит под вопрос корреляцию их результатов с процессами, происходящими в природе.

Трансформация ФПГС в процессе очистки питьевой воды пока еще недостаточно хорошо изучена. Вторичные продукты, образующиеся в процессах очистки, могут быть токсичными, а некоторые соединения не могут быть полностью удалены обычными методами водоподготовки[5,9,10]. Так, например, степень извлечения в классической схеме осветление-фильтрация-обеззараживание составляет: 98% для ацетаминофена, 88% для кофеина и 85% для карбамазепина. Правда, имеются данные о влиянии свободного остаточного хлора на снижение со

временем концентрации ФПГС в распределительной системе[13]. Показано, что ацетаминофенон и кодеин окисляются практически полностью в течение одних суток, в то время как карбамазепин и кофеин остались неизменными и после 10 суток, что подтверждает их стойкость. При этом не были изучены вторичные продукты окисления.

Следует отметить, что по вторичным продуктам, и в особенности по вторичным продуктам в питьевой воде, вообще очень мало данных. В связи с этим представляется важным проверять отсутствие в питьевой воде наиболее распространенных ФПГС, таких как карбамазепин, нестероидные противовоспалительные препараты, контрастные средства.

ВЫВОДЫ

Процессы биоразложения ФПГС - очень сложные и многостадийные, но уже разработаны модели, в первом приближении характеризующие скорость разложения и миграцию ФПГС в окружающей среде. Необходимы дальнейшие исследования распространения, миграции и трансформации ФПГС при попадании их в окружающую среду, мониторинг и моделирование этих процессов в рамках современных концепций устойчивого развития [14] и комплексной оценки экологического состояния регионов[15]. Постоянный рост содержания растворенных органических веществ в природных водах, изменения климата, вероятно, могут оказать влияние на процессы фотодеструкции, сорбции и разложения ФПГС. При разработке мероприятий по предотвращению выбросов в окружающую среду потенциально вредных веществ, воздействующих на человека и экосистемы, необходимо учитывать множество факторов. В том числе при разработке соответствующих технологий очистки необходимо изучать и учитывать влияние образующихся при

биоразложении и биотрансформации вторичных продуктов, которые зачастую являются более токсичными соединениями, чем исходные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kummerer K., 2008. Pharmaceuticals in the Environment – A Brief Summary. In: Kummerer Klaus, editor. Pharmaceuticals in the Environment Sources, Fate, Effects and Risks. 3rd ed. Berlin, Germany: Springer Verlag; 3 – 21.

2. Фармацевтические препараты и гигиенические средства в окружающей среде: пути попадания, мониторинг и методы контроля., 2012. Валкина Е., Вернези С., Николенко И.// MOTROL. - Vol.14, №1, 88 – 93.

3. FDA., 1995. Guidance for industry for the submission of an environmental assessment in human drug applications and supplements. Rockville, MD: Food and Drug Administration Centre for Drug Evaluation and Research.

4. Huang, C.-H., and Sedlak, D.L., 2001. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. //Environ.Toxicol. Chem. – Vol. 20, 133 – 139.

5. J.B. Ellis., 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters.// Environmental Pollution. – Vol. 144, 184 – 189.

6. Lapena D.R., Toppb E., Metcalfec C.D., Lic H., Edwardsa M., Gottschalla N., Boltona P., Curnoed W., Paynee M. and Beckf A., 2008. Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following land application of municipal biosolids. //Science of The Total Environment. – Vol.399, Iss. 1-3, 50 – 65.

7. Corcoran J., Winter M. J., Tyler C. R., 2010. Pharmaceuticals in the aquatic environment: A critical review of the evidence for health effects in fish. //Critical Reviews in Toxicology. – №. 40(4), 287 – 304.

8. Николенко И.В., Валкина Е.М., Вернези С.А., 2012. Оценка экологических рисков вследствие воздействия низких уровней ФПГС.// Пищевая наука и технология. - №18, 101 – 103.

9. Chiron S, Minero C, Vione D., 2006. Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters.// Environ Sci Technol. - Vol. 40, 5977–83.

10. Rogers HR., 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. //Sci Total Environ. - №185, 3 – 26.

11. Kemper N., 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment.// Ecol Indicat - №8, 1 – 13.

12. Hari A, Paruchuri R, Sabatini D, Kibbey T. G., 2005. Effects of pH and cationic and nonionic surfactants on the adsorption of pharmaceuticals to a natural aquifer material.// Environ Sci Technol. - №39, 2592 – 8

13. Gibs J, Stackelberg PE, Furlong ET, Meyer M, Zaugg SD, Lippincott RL., 2007. Persistence of

pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. //Sci Total Environ. - №37, 2420 – 9.

14. Pawłowski L., 2011. Idea zrównoważonego rozwoju - realna szansa na rozwój czy utopia// MOTROL. - № 13, 249 – 257.

15. Губская У., Захаров Р., 2012. Концепция математической модели комплексной количественной оценки экологического состояния орошаемых территорий.// MOTROL. - Vol.14, №6, 201 - 206.

PPCP MIGRATION AND TRANSFORMATION IN THE ENVIRONMENT ASSOCIATED WITH THEIR ENTRY INTO THE SOIL WITH SEWAGE SLUDGE

Summary. Pharmaceuticals and personal care products (PPCP) are common environmental pollutants. The article examines the migration and transformation of PPCP in the environment after they enter soil with sewage sludge or water bodies with effluent discharge. The problems of toxicity in created secondary products are also considered.

Key words: Pharmaceuticals, sewage sludge, treatment methods, biotransformation