

# **USUWANIE FARMACEUTYKÓW Z WÓD I ŚCIEKÓW Z WYKORZYSTANIEM METOD ADSORPCYJNYCH I FOTOKATALITYCZNYCH**

## **Streszczenie**

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie losem farmaceutyków i ich metabolitów w środowisku. Liczne badania wskazują, że niektóre z tych związków, ze względu na swoje właściwości tj. aktywność biologiczna i niska podatność na rozkład biologiczny, nie są usuwane w klasycznej oczyszczalni ścieków i mogą być łatwo transportowane w środowisku wraz z oczyszczonymi ściekami odprowadzanymi do wód i do ziemi czy skompostowanym osadem czynnym. Wynika to z faktu, że konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są zaprojektowane do usuwania farmaceutyków, wysoce polarnych zanieczyszczeń występujących w śladowych ilościach. Farmaceutyki i ich metabolity mogą wpływać na zdrowie ludzi i zwierząt, zaburzając działanie hormonów. Stąd też wiele uwagi poświęca się poszukiwaniu nowszych, bardziej wydajnych technik oczyszczania, szczególnie ścieków. Dużą skutecznością charakteryzują się metody bazujące na wykorzystaniu różnych adsorbentów i katalizatorów, głównie  $\text{TiO}_2$ . Jako typowe adsorbenty stosuje się węgiel aktywny w różnej postaci, bardzo często dodatkowo modyfikowany, ale także gliny i materiały syntetyczne. Metody fotokatalityczne badane są ze względu na naturalnie występującą w środowisku fotodegradację zanieczyszczeń. Wspomniane techniki pozwalają na znaczne zmniejszenie zawartości badanych związków w wodach i ściekach, przy czym stosowanie adsorbentów wymaga ich regeneracji i nie stanowi kompleksowego rozwiązania problemu, gdyż przenosi zanieczyszczenia do innej fazy. Pomimo wysokiej skuteczności metod fotokatalitycznych, nie zawsze uzyskiwane jest całkowite rozłożenie zanieczyszczeń. Dobór metody oczyszczania uwarunkowany jest zatem zarówno wymaganiami, jakie ma spełniać oczyszczony ściek, jak i czasem oczyszczania, dostępnością odczynników i ceną.

## **1. Wprowadzenie**

W ostatnich latach znacząco wzrosła konsumpcja leków i ich produkcja [1,2]. Zgodnie z diagnozą opracowaną przez Główny Urząd Statystyczny RP, a dotyczącą stanu zdrowia ludności Polski w 2009r., spożycie leków i innych środków wpływających na zdrowie bę-

dzie się jeszcze zwiększać. Często stosowanym w anglojęzycznej literaturze terminem obejmującym szeroką gamę związków wykazujących aktywność biologiczną jest *Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs*. PPCPs obejmują liczną grupę bioaktywnych związków chemicznych stosowanych w leczeniu weterynaryjnym, gospodarstwach hodowlanych oraz w medycynie. Do tej grupy środków zaliczane są zarówno leki używane przez ludzi, jak i zwierzęta, środki pomocnicze stosowane w medycynie i farmacji (np. obojętne składniki i nośniki leków), suplementy i odżywki spożywcze (tzw. nutraceutyki), czy wreszcie wszelkiego rodzaju kosmetyki, takie jak mydła, szampony, wody toaletowe, repelenty, antyseptyki i blokery UV (Tabela 1) [3].

**Tabela 1.** Główne PPCPs i ich zastosowanie [4].

grupa/klasa związków	Związek
<i>farmaceutyki</i>	
antybiotyki stosowane u zwierząt i ludzi	trimetoprim, erytromycyna, linkomycyna, sulfametaksol, chloramfenikol, amoksycylina
leki przeciwzapalne i przeciwbólowe	ibuprofen, diklofenak, fenoprofen, acetaminofen, naproksen, kwas acetylosalicylowy, fluoksetyna, ketoprofen, indometacyna, paracetamol
leki psychotropowe	diazepam, karbamazepin, primidon, salbutamol
regulatory gospodarki tłuszczowej	kwas klofibrowy, bezafibrat, fenofibrat, etofibrat, gemfibrozil
β-blokery	metoprolol, propranolol, timolol, sotalol, atenolol
kontrasty promieniowania X	iopromid, iopamidol, diatrizoate
sterydy i hormony	estradiol, estron, estriol, dietylostilbestrol (DES)
<i>środki ochrony osobistej</i>	
środki zapachowe	nitrowane, policykliczne i makrocykliczne piżmo; ftalany
blokery UV	benzofenon, kamfora metylobenzylidenowa
repelenty	N,N-dietylotoluamid
antyseptyki	triklosan, chlorofen

Wiele z tych związków wykorzystywanych jest w ilościach przekraczających 1 t/rok, np. karmazepina i diklofenak, których roczna produkcja sięga ok. 1000t/rok (odpowiednio 1014 i 940 ton [4-6]). PPCPs charakteryzują się aktywnością biologiczną bezpośrednio lub w trakcie ich metabolizmu, większość ma budowę polarną, a część z nich wykazuje aktywność optyczną.

## 2. Leki w środowisku

Wiele związków PPCPs nie jest nowych, to jednak dopiero w ciągu ostatnich lat, wraz z rozwojem technik analitycznych, zaczęto badać ich losy w oczyszczalni ścieków i w środowisku. Zanotowano występowanie tych związków nawet w wodzie przeznaczonej do spożycia.

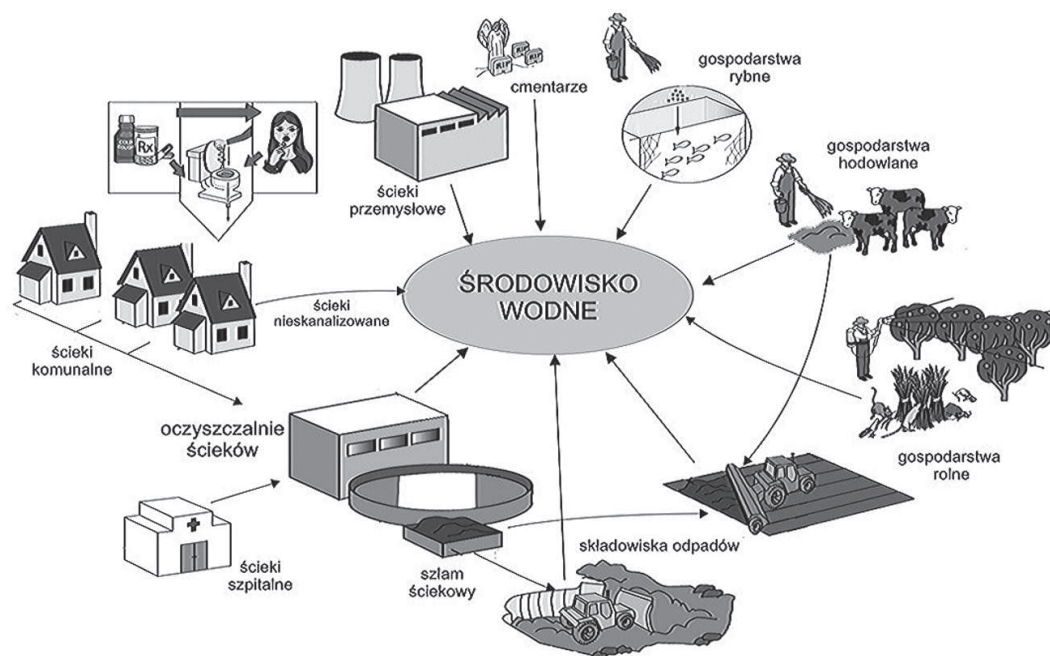
W 1976r., w Stanach Zjednoczonych, po raz pierwszy doniesiono o obecności kwasu klofibrowego na poziomie 0,8–2 µg/L w ściekach oczyszczonych [7]. Lawinowy wzrost zainteresowania tematem zaobserwowano w 1998r. [8] po pracy, w której przedstawiono wyniki badań monitoringu stanu rzek i strumieni oraz ścieków w Niemczech. W kolejnych latach wykazano obecność farmaceutyków w wodach i ściekach na całym świecie [9-13]. W Polsce pierwsze prognozy dotyczące występowania farmaceutyków w środowisku na podstawie danych o spożyciu leków ukazały się w 2001r. [14].

PPCPs w środowisku tj. w wodach naturalnych, ściekach, szlamach i osadach ściekowych występują w bardzo niskich stężeniach rzędu ng/L - µg/L (Tabela 2) [15,16]. Farmaceutyki przedostają się do środowiska z wielu źródeł (Rysunek 1), głównie w wyniku spożywania leków przez ludzi i zwierzęta. Związki te są wydalane z organizmu w postaci macierzystej lub metabolitów I lub fazy II metabolizmu [17]. W zależności od fazy metabolizmu i procesów w niej zachodzących (reakcje utleniania, redukcji i hydrolizy w fazie I lub synteza z kwasem glukuronowym, siarczanami i aminokwasami w fazie II) zachodzi dezaktywacja leku (Faza II) lub produkty tych reakcji są często bardziej aktywne i toksyczne niż forma pierwotna leku (Faza I). Produkty przemian tych związków posiadają właściwości inne niż wyjściowy terapeutyczny, najczęściej mają właściwości polarne, wykazują większą rozpuszczalność w wodzie, ale też zaobserwowano, że formy sprzężone mogą ulec w środowisku hydrolizie i wrócić do formy macierzystej leku [18].

**Tabela 2.** Występowanie wybranych farmaceutyków w środowisku wodnym [7].

Grupa terapeutyczna	Lek	Występowanie	Stężenie (µg/l)	Państwo	Literatura
Przeciwbólowe/ przeciwwzapalne	Diklofenak	wody powierzchniowe	0,3–0,5	Polska	[19]
		wody powierzchniowe	0,001–0,033	Francja	[12]
		woda pitna	<0,0025	Francja	[12]
	Kwas salicylowy	wody powierzchniowe	0,007–0,2	Włochy	[20]
	Ibuprofen	wody powierzchniowe	0,05–0,1	Polska	[19]
		wody powierzchniowe	<0,0045	Francja	[12]
		woda pitna	<0,0006	Francja	[12]
		woda pitna	0,003	Niemcy	[21]
	Paracetamol	wody powierzchniowe	0,01–0,072	Francja	[12]
		wody powierzchniowe	0,22–1,0	Wlk. Bryt.	[22]
		wody powierzchniowe	0,011–0,058	Polska	[22]
		woda pitna	<0,21	Francja	[12]
β-blokery	Metoprolol	wody powierzchniowe	0,05–0,15	Polska	[22]
	Propranolol	wody powierzchniowe	0,005–0,007	Wlk. Bryt.	[22]
Regulatory tłuszczów	Bezafibrat	woda pitna	0,027	Niemcy	[21]
	Kwas klofibrowy	wody powierzchniowe	<0,45	Niemcy	[23]
		woda pitna	0,07–0,27	Niemcy	[21]
Leki psychotropowe	Karbamazepina	wody powierzchniowe	0,001–0,009	Wlk. Bryt.	[22]
		wody powierzchniowe	0,025–1,07	Niemcy	[23]
		woda pitna	0,258	USA	[24]
Antybiotyki	Erytromycyna- H <sub>2</sub> O	wody powierzchniowe	0,007–0,022	Wlk. Bryt.	[22]
	Sulfametaksazol	wody powierzchniowe	0,026–0,06	Polska	[22]
Hormony	Estradiol	wody powierzchniowe	0,0006	Niemcy	[25]
		wody powierzchniowe	0,0021	Japonia	[25]
		woda pitna	0,0003	Niemcy	[25]
	Estron	wody powierzchniowe	0,0007	Niemcy	[25]
		woda pitna	0,0004	Niemcy	[25]

Związane z leczeniem i podstawową higieną człowieka związki przedostają się do systemu kanalizacji. Do kanalizacji, pomimo zakazów, trafiają również pozostałości leków czy przeterminowane preparaty. W przypadku szamb przydomowych możliwe jest przesiąkanie do gleb i wód podziemnych. Ogromne źródło stanowią składowiska odpadów, stosowanie szeregu związków w hodowli zwierząt, spływ z pól nawożonych obornikiem i okresowa wymiana wód w stawach hodowlanych. Głównie jednak podstawowym źródłem tych związków w środowisku są ścieki opuszczające oczyszczalnię ścieków.



Rys. 1. Źródła farmaceutyków w środowisku [7].

Zgodnie z opracowanym przez EPA Cyklem Życia Leku [26], mineralizacja zanieczyszczeń następuje jedynie w wyniku spalania, bądź odpadów komunalnych, bądź medycznych. Na każdym z pozostałych poziomów, zanieczyszczenia te ulegają transformacji bądź degradacji.

Do wód powierzchniowych z oczyszczalni ścieków wprowadzane są dużo większe ilości leków niż obserwowane w środowisku, od kilku  $\mu\text{g/L}$  dla aspiryny, diklofenaku, paracetamolu, karbamazepiny, do kilkudziesięciu  $\mu\text{g/L}$  w przypadku ibuprofenu, ketoprofenu, naproksenu, propranololu lub nawet kilkuset  $\mu\text{g/L}$  w przypadku kwasu salicylowego [27]. Trafiające do oczyszczalni farmaceutyki mogą zostać zmineralizowane do  $\text{CO}_2$  i wody na drodze biodegradacji lub zostać zatrzymane na osadzie ściekowym (substancje lipofilne i trudno rozkładalne). W zależności od charakteru związku zaobserwowano, że kwasowe farmaceutyki tj. kwas acetylosalicylowy, ibuprofen, ketoprofen, diklofenak, naproksen obecne w postaci jonowej w środowisku obojętnym praktycznie nie ulegają procesom sorpcji w osadzie ściekowym i w większości pozostają w fazie ciekłej. Dla zasadowych, hydrofobowych farmaceutyków np. antybiotyków procesy sorpcji na cząstkach stałych zachodzą w większym stopniu [4,28].

Farmaceutyki w oczyszczalni mogą być uwalniane do wód w niezmienionej postaci lub w formie hydrofilnych metabolitów. Biodegradacja zachodzi w warunkach oczyszczania za pomocą osadu czynnego oraz podczas beztlenowej fermentacji osadu ściekowego i stopień biodegradacji zanieczyszczeń rośnie w miarę wzrostu czasu retencji ścieków i wieku osadu czynnego. Stąd też stopień usunięcia farmaceutyków jest bardzo różny. Ze względu na fakt,

że największy ładunek PPCPs do środowiska wodnego trafia poprzez oczyszczalnie ścieków, zaczęto badać pozostałości farmaceutyków w ściekach (Tabela 3).

**Tabela 3.** Stężenia wybranych farmaceutyków na wejściu i wyjściu z oczyszczalni ścieków oraz sprawność oczyszczania [7].

Grupa Terapeutyczna	Lek	Stężenie w ściekach (µg/L)		Stopień oczyszczenia (%)	Literatura
		surowych	oczyszcz.		
Przeciwbólowe/ przeciwzapalne	Kwas acetylosalicylowy	3,2	0,6	81	[8]
	Diklofenak	3,0	2,5	17	[23]
		1,0	0,29	71	[29]
		2,8	1,9	23–30	[30]
	Ibuprofen	9,5–14,7	0,01–0,02	99	[31]
		2,0–3,0	0,6–0,8	53–79	[32]
		5,7	0,18	97	[30]
		28,0	3,0	98	[29]
	Paracetamol	6,9	0	100	[29]
	Ketoprofen	0,41–0,52	0,008–0,02	98	[31]
0,25–0,43		0,15–0,24	8–53	[32]	
B-blokery	Metoprolol	-	-	83	[8]
	Propranolol	-	-	96	[8]
Regulatory tłuszczów	Bezafibrat	-	-	83	[8]
		2,6	0,24	91	[30]
	Kwas klofibrowy	-	-	51	[8]
		0,34	-	91	[29]
		0,15–0,25	0,15–0,25	0	[32]
Leki psychotropowe	Karbamazepina	-	-	7–8	[8]
		1,78	1,63	8	[23]
Antybiotyki	Erytromycyna-H <sub>2</sub> O	3,9	1,1	72	[33]
	Sulfametaksazol	0,31	0,27	13	[33]
Hormony	Etynyloestradiol	0,003	0,0004	85	[34]
	Estron	0,0024	0,0044	0	[35]

Rozkład leków następuje w wyniku procesów biodegradacji, fotolizy oraz hydrolizy, choć biodegradacja wielu związków jest znikoma. Głównym procesem przemian PPCPs w środowisku jest fotodegradacja, gdyż wiele związków odpornych jest na proces hydrolizy.

### 2.1 Zagrożenia spowodowane obecnością PPCPs w środowisku

PPCPs i ich metabolity obecne w wodach mogą wpływać na organizmy żywe działając na układ hormonalny organizmu jako tzw. *Endocrine Disrupting Compounds, EDC* [4], które naśladują, zwiększają bądź też hamują działanie hormonów. PPCPs wpływają nie tylko na organizmy wodne, ale oddziałują też z cząstkami stałymi występującymi naturalnie tj. glina, osady, koloidy glebowe, mikroorganizmy czy też substancje dodawane w czasie oczyszczania tj. węgiel aktywny, osad czynny, wymiennicze jonowe, koagulanty. Zaadsorbowane PPCPs łatwiej są usuwane z wody czy ścieku, przy czym konieczna jest regeneracja adsorbentu a zanieczyszczenia są przenoszone jedynie do innej fazy. Zwiększona



mobilność PPCPs w środowisku obserwowana jest w wyniku oddziaływania z rozpuszczonymi związkami organicznymi [36]. Pod wpływem PPCPs w organizmach bakterii powstają mutacje genetyczne skutkujące np. rozwojem bakterii lekoopornych czy zmienionym metabolizmem mikroorganizmów osadu czynnego w oczyszczalni ścieków [37].

Stąd też podjęto próby oceny możliwości bioakumulacji pozostałości farmaceutyków w organizmach wodnych [38]. Stwierdzono, że współczynnik biokoncentracji diklofenaku w organizmie pstrąga tęczowego, badany w warunkach laboratoryjnych (czas ekspozycji 28 dni) wyniósł 10–2700 w wątrobie i 5–1000 w nerkach [39].

W 2004r. [40] w oczyszczonych ściekach komunalnych zidentyfikowano 2986 PPCPs. Ze względu na fakt, że zanieczyszczenie środowiska farmaceutykami wynika z odprowadzania do wód i do ziemi niedoczyszczonych ścieków, stąd należy podjąć działania zmierzające do wyeliminowania podstawowego źródła zanieczyszczeń, czyli opracowanie bardziej wydajnych technik oczyszczania. Dyrektywa Unii Europejskiej 2000/60/EC, która wskazuje 33 substancje priorytetowe w środowisku wodnym do oznaczania przez następne 20 lat została w związku z tym poszerzona o PPCPs tj. diklofenak, ibuprofen, triklosan i kwas klofibrowy.

### 3. Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków

W ostatnich latach przebadano liczne metody usuwania PPCPs z wód i ścieków: metody biologiczne, procesy membranowe z wykorzystaniem bioreaktorów, zastosowanie węgla aktywnego [41], UV [42], chlorowania [43], czy ozonowania [4,44]. Wysoką sprawnością oczyszczania wybranych leków charakteryzują się zaawansowane technologie oczyszczania tj. procesy utleniania: ozonowanie, chlorowanie, fotoliza UV, filtracja membranowa i filtracja na węglu aktywnym.

Przeprowadzone w 2008r. w Waszyngtonie badania skuteczności usuwania wytypowanych 172 związków wykazały [2], że jedynie ok. 1/5 analitów została usunięta w klasycznej dwustopniowej oczyszczalni do poziomów poniżej limitów detekcji. Nieznacznie lepsze efekty zaobserwowano stosując bardziej wydajne techniki oczyszczania (usunięcie ok. 32% PPCPs). Dodatkowym utrudnieniem dla klasycznych metod oczyszczania było zatrzymanie ok. 20% badanych związków na powierzchni szlamu czy przekompostowanego osadu czynnego.

W badaniach losów ścieków w komunalnej oczyszczalni ścieków w Galicia, NW w Hiszpanii [45] w procesach biologicznych zaobserwowano, że składniki kosmetyków (galaksoolid, tonalid) zostały usunięte w 70–90%, w 40–65% zmniejszyła się ilość leków przeciwzapalnych (diklofenak, ibuprofen, naproksen), w 65% 17b-estradolu i o 60% sulfametoksazolu. Stwierdzono również, że wstępne oczyszczanie skutkowało zwiększonym usuwaniem wraz z tłuszczami związków liofilowych (kosmetyki i 17 b-estradol). Badania nad przebiegiem fotodegradacji zanieczyszczeń farmaceutycznych i wielkością dawki promieniowania, niezbędnej do rozłożenia leku wykazały, że degradacja poprzez fotoutlenianie zachodzi szybciej niż bezpośrednia fotodegradacja, a zastosowanie jedynie promieniowania UV jest mało skuteczne [46-48].

#### 3.1 Metody adsorpcyjne stosowane w usuwaniu PPCPs

Metody adsorpcyjne są często stosowane i charakteryzują się wysoką skutecznością usuwania farmaceutyków. Ibuprofen adsorbowano na węglu aktywnym uzyskanym z odpadów z korka. Stwierdzono, że węgiel aktywny aktywowany chemicznie parą wodną i  $K_2CO_3$  charakteryzował się większą szybkością adsorpcji i większą pojemnością adsorpcyjną niż materiał aktywowany tylko  $K_2CO_3$ , co wynikać mogło z bardziej rozwiniętej struktury mikroporowatej. Przewagą stosowanego materiału był szeroki zakres pracy - pH 2-11 i łatwy odzysk, sięgający nawet 100% [49]. Z kolei wysoką skutecznością usuwania naproksenu

cechował się materiał wykonany z odpadów z moreli, aktywowany chemicznie za pomocą  $ZnCl_2$  [50].

Zastosowanie sproszkowanego węgla aktywnego (*Powdered Activated Carbon, PAC*) w ilości 1 g/L w bioreaktorze membranowym do adsorbowania PPCPs i nutrientów ze ścieków miejskich umożliwiło zredukowanie wartości parametru ChZT o 95%, azotu amonowego w 70-80%, a fosforu o ok. 80% [51]. Efekt oczyszczania uzależniony był od rodzaju farmaceutyku: przy braku dodatku PAC usuwane były naproksen i erytromycyna (42-64%), a ibuprofen, roksitromycyna i fluoksetyna w 71-97%. Przy dodatku PAC zaobserwowano 85% zmniejszenie zawartości karbamazepiny, diazepam, diklofenaku i trimetoprimu.

Z kolei filtrowanie na piasku przez 150 dni, poza usuwaniem estronu i etynyloestradiolu, było nieefektywne. Zastosowanie ziarnistego węgla aktywnego (*Granular Activated Carbon, GAC*) okazało się skuteczne, jednak wydajność procesu malała ze względu na konkurowanie z innymi związkami organicznymi obecnymi w ścieku [52]. Materiał ten jednak, zgodnie z badaniami [53] 19 związków nie był skuteczny w usuwaniu takich zanieczyszczeń jak primidon, DEET i kofeina. Związki te nie adsorbowały się na GAC niemal zupełnie.

Yu i in. [54] podczas usuwania naproksenu, karbamazepiny i nonylfenolu (*EDC*) występujących w bardzo niskich stężeniach (10–800 ng/L) na węglach aktywnych uzyskali rezultaty przeciwne do oczekiwań wynikających z hydrofobowości i badań wysoce stężonych roztworów. Najmniejszą ilość zaadsorbowanego PPCPs zanotowano w przypadku nonylfenolu ( $\log K_{ow}$  5,8), największą zaś, karbamazepiny ( $\log K_{ow}$  2,45). PAC, pomimo wysokiej skuteczności w usuwaniu bisfenolu A, okazał się gorszym adsorbentem niż mezoporowaty węgiel, przygotowany z użyciem heksagonalnej mezoporowatej krzemionki SBA-15 [55] czy nanorurki węglowe [56].

Kolejną grupą często stosowanych adsorbentów PPCPs są gliny tj. montmorylonit, bentonity z czwartorzędowymi kationami alkiloamoniowymi [57] czy [58] materiały mikroporowate tj. *pillared clays*. Modyfikowanie za pomocą  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , lub  $Ni^{2+}$  (w celu zaindukowania oddziaływań podobnych do kompleksowania) okazało się skuteczne w usuwaniu kwasu salicylowego, kwasu klofibrowego, karmabazepiny i kofeiny. Dodatek  $Ni^{2+}$  wzmacniał adsorpcję kwasu salicylowego i klofibrowego, a  $Co^{2+}$  kofeiny. Wyniki tych badań wskazują, że inkorporowanie  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , lub  $Ni^{2+}$  zwiększa zdolność adsorpcyjną w kwaśnym i obojętnym pH, szczególnie podczas adsorbowania zanieczyszczeń występujących w zakresie stężeń na poziomie ppm. Mechanizm adsorpcji obejmuje oddziaływania elektrostatyczne i kompleksowanie przez metale przejściowe.

Adsorpcja wielu PPCPs na minerałach glebowych, np. naproksenu i trimetoprimu przebiega wydajnie. Ze względu na słabą adsorpcję diklofenaku, ibuprofenu i sulfametoksazolu istnieje ryzyko wymywania tych związków z gleb [59]. Stąd autorzy opracowania [60] dotyczącego wymywania PPCPs z osadu czynnego z oczyszczalni ścieków przygotowanego do wykorzystania rolniczego proponują wstępne przemycie wodą w celu usunięcia słabiej zaadsorbowanych PPCPs. Za degradację PPCPs w glebie odpowiadają w głównej mierze mikroorganizmy glebowe i ich brak skutkuje zahamowaniem degradacji [61].

Przetestowano też [62] alifatyczne poliamidy jako skuteczne adsorbenty etynyloestradiolu (EE2), syntetycznego hormonu o wysokim potencjale estrogennym, a uzyskane wyniki były zbliżone do stosowania komercyjnie dostępnego materiału AMBERLT E XAD4, pomimo nieporowatej struktury i znacznie mniejszej wielkości powierzchni. Zastosowanie złoza 24,1 L zawierającego 1,0 g PA612 i kontaktowanie z EE2 przez 0,8-1,0 min, umożliwiło usunięcie 30 mg/L EE2 do poziomów poniżej limitu detekcji HPLC.

Inną grupę stosowanych adsorbentów stanowi krzemionka. Mezoporowate krzemiany typu MCM-41 [63] zawierające Ni charakteryzują się wysoką skutecznością selektywnego usuwania naproksenu z wody.

### 3.2 Zastosowanie metod fotokatalitycznych w usuwaniu PPCPs

Fotokataliza heterogeniczna z wykorzystaniem półprzewodników stanowi atrakcyjną metodę oczyszczania wód, ścieków, gleby i powietrza, gdyż prowadzi do całkowitej mineralizacji bez generowania produktów ubocznych. Badania fotokatalitycznej degradacji farmaceutyków dotyczą stosowania głównie  $\text{TiO}_2$  jako fotokatalizatora w usuwaniu różnych PPCPs tj. metoprolol, propranolol [64], atenolol, ofloksacyna [15], amoksyacylina [65], karbamazepina, diklofenak [48]. Rezultaty fotokatalitycznego utleniania zależą od wielu parametrów tj. rodzaj ścieku, jego pochodzenie, ilość fotokatalizatora, czas naświetlania i obecność innych związków.

Oczyszczanie ścieku zawierającego atenolol i propranolol (5–30 mg/L) wraz z dodatkiem  $\text{TiO}_2$  po 120 min. naświetlania światłem słonecznym skutkowało 80% konwersją [64]. Na proces miało wpływ początkowe stężenie PPCPs, pH i obecność innych związków w ścieku. Również ofloksacyna (5–20 mg/L) usuwana była wydajnie za pomocą UV/ $\text{TiO}_2$ , ( $\text{TiO}_2$  5–30 mg/L) w różnych zakresach pH (3–10). Dodatek  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,07–1,4 mM) nieznacznie zwiększył skuteczności oczyszczania [15].

W badaniach  $\beta$ -blokerów tj. atenolol, metoprolol i propranolol, po 240 min. fotokatalitycznego utleniania w obecności  $\text{TiO}_2$  nastąpiła całkowita mineralizacja do  $\text{CO}_2$  i wody. Azot występował głównie w postaci  $\text{NH}_4^+$ ; zaobserwowano też nieznaczne ilości  $\text{NO}_3^-$  [65]. Proces przebiegał na powierzchni  $\text{TiO}_2$  z udziałem  $\cdot\text{OH}$  i obejmował rozerwanie bocznego łańcucha i addycję grup hydroksylowych. Z kolei acetaminofen (100  $\mu\text{mol/L}$ ) uległ fotokatalitycznej degradacji w 95% po 100 min. naświetlania w obecności 1,0 g/L  $\text{TiO}_2$  [66]. Hombikat UV-100 i  $\text{TiO}_2$  w postaci anatazu wykazały dużą skuteczność w usuwaniu norflokscyny (100  $\mu\text{M}$ ) w obecności kwasów humusowych (0–50 mg/L) [67], których dodatek znacząco zmniejszał adsorpcję.

Proces fotokatalitycznego utleniania karbamazepiny (5 mg/L) przeprowadzono z zastosowaniem różnych materiałów fotokatalitycznych bazujących na  $\text{TiO}_2$ : w postaci nanowłókien tytanowych (*titanate nanofiber catalyst*, TNC) i  $\text{TiO}_2$ -K. 70% redukcji ChZT ścieku uzyskano już w pierwszym cyklu oczyszczania podczas stosowania TNC [68]. Fotokatalityczna degradacja diklofenaku [69] z wykorzystaniem  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) i nanorurek węglowych najbardziej skutecznie przebiegła na modyfikowanych anatazem nanorurek węglowych (0,5 g/L) podczas naświetlania UV w obecności 50%  $\text{O}_2$  (obj).

Fotokatalityczne ozonowanie, a zatem połączenie 2 metod: fotokatalizy i ozonowania, którego celem jest wyłapywanie e- przez  $\text{O}_3$  do usuwania metoprololu z użyciem  $\text{TiFeC}$  o właściwościach magnetycznych, cechowało się również wysoką skutecznością. Całkowite usunięcie 50 mg/L tego związku i ponad 60% redukcji CWO uzyskano już po 3 godz. oczyszczania. Choć wynik utleniania był gorszy niż dla Degussa P25, jednak badany fotokatalizator łatwiej było usunąć [70]. Także podczas ozonowania kwasu klofibrowego [71] dodatek  $\text{TiO}_2$  zwiększał mineralizację i wpływał pozytywnie na pierwszy etap reakcji.

Ze względu na problem z oddzieleniem sproszkowanego katalizatora  $\text{TiO}_2$  po procesie zbadano skuteczność magnetycznego  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  do degradacji acetaminofenu, antypiryny, kofeiny, metoprololu i bisfenolu A. Choć uzyskano nieznacznie gorsze wyniki niż Degussa P25 to na korzyść nowego materiału przemawiał łatwy odzysk fotokatalizatora, szczególnie  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  [72].

### Podsumowanie

Ze względu na nieznaną toksyczność chronicznego narażenia na farmaceutyki obecne w wodzie i oczyszczonych ściekach odprowadzonych do wód i ziemi, istnieje konieczność opracowania nowych wydajnych technik oczyszczania. Największa trudność w usuwaniu



PPCPs związana jest z ich dużym rozcieńczeniem i aktywnością biologiczną oraz brakiem podatności na rozkład biologiczny. Dużym potencjałem oczyszczającym charakteryzują się metody adsorpcyjne. W wielu przypadkach zastosowanie węgla aktywnego pozwala na niemal całkowite usunięcie PPCPs ze ścieków. Problemem pozostaje sposób utylizacji adsorbentu wraz z zaadsorbowanym PPCPs. Przydatność metody zatem uwarunkowana jest zarówno rodzajem adsorbentu, jego optymalną ilością, ale też charakterem usuwanego PPCPs, gdyż nie wszystkie związki są usuwane stosując węgiel aktywny.

Pomimo potencjalnie wysokiej skuteczności także metody fotokatalityczne nie są skuteczne w przypadku wszystkich PPCPs. Proces fotodegradacji w obecności fotokatalizatora, głównie  $\text{TiO}_2$  zależy od rodzaju materiału, ilości zanieczyszczeń, warunków oczyszczania i obecności związków interferujących. Przewagą procesów fotokatalitycznych jest usuwanie farmaceutyków na drodze mineralizacji i transformacja zanieczyszczeń do związków o większej biodegradowalności.

## Literatura

- [1] Główny Urząd Statystyczny, Stan zdrowia ludności Polski w 2009r. [http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xber/gus/PUBL\\_ZO\\_stan\\_zdrowia\\_2009.pdf](http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xber/gus/PUBL_ZO_stan_zdrowia_2009.pdf)
- [2] B. Lubliner, M. Redding, D. Ragsdale, Pharmaceuticals and Personal Care Products in Municipal Wastewater and Their Removal by Nutrient Treatment Technologies. Washington State Department of Ecology, Olympia, WA. Publication Number 10-03-004, 2010. [www.ecy.wa.gov/biblio/1003004.html](http://www.ecy.wa.gov/biblio/1003004.html)
- [3] C.G. Daughton, T.A. Ternes, *Environ. Health Perspect.*, **107** (1999) 907
- [4] J.B. Ellis, *Environ. Poll.*, **144** (2006) 184
- [5] Y. Zhang, S.-U. Geißen, C. Gal, *Chemosphere*, **73** (2008) 1151
- [6] J. Dębska, A. Kot-Wasik, J. Namieśnik, in *Fate and Analysis of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment*, Taylor & Francis, 2004, p. 51
- [7] K. Sosnowska, K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia, Krakowska Konferencja Młodych Uczonych 2009, p. 395
- [8] T.A. Ternes, *Water Res.*, **32** (1998) 3245
- [9] D. Ashton, M. Hilton, K.V. Thomas, *Sci. Total Environ.*, **333** (2004) 167
- [10] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, *Trends Anal. Chem.*, **27** (2008) 991
- [11] S. Öllers., H.P. Singer, P. Fässler, S.R. Müller, *J. Chromatography A*, **911** (2001) 225
- [12] A. Togola, H. Budzinski, *J. Chromatography A*, **1177** (2008) 150
- [13] S. Weigel, U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, H. Hühnerfuss, *Chemosphere*, **56** (2004) 583
- [14] U. Rychta, E. Woźniak, K. Miksch, *Obecność farmaceutyków w środowisku*. VII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Biotechnologia Środowiska”, Wisła Jarzębata, **4-7** (2001) 12
- [15] E. Hapeshi, A. Achilleos, M.I. Vasquez, C. Michael, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Water Res.*, **44** (2010) 1737
- [16] D. Bendz, N.A. Paxeus, T.R. Ginn, F.J. Loge, *J. Hazard. Mater.*, **122** (2005) 195
- [17] C.G. Daughton, T.A. Ternes, *Environ. Health Perspect.*, **107** (1999) 907
- [18] B. Halling-Sorensen, N.S. Nielsen, S.F. Lanzky, F. Ingerslev, *Chemosphere*, **36** (1998) 357
- [19] J. Dębska, A. Kot-Wasik, J. Namieśnik, *J. Separat. Sci.* **28** (2005) 2419
- [20] S. Marchese, D. Perret, A. Gentili, R. Curini, F. Pastori, *Chromatographia*, **58** (2003) 263
- [21] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis, *Trends in Biotechnology*, **23** (2005) 163
- [22] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, *J. Chromatography A*, **1161** (2007) 132
- [23] T. Heberer, *Toxicol. Lett.*, **131** (2002) 5
- [24] P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, A.K. Henderson, D.B. Reissman, *Sci. Total Environ.*, **329** (2004) 99
- [25] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T., Matsuura, *Desalination*, **239** (2009) 229
- [26] <http://www.epa.gov/perlesd1/bios/daughton/drug-lifecycle.pdf>
- [27] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Anal. Bioanal. Chem.* **387** (2007) 1225
- [28] D. Fatta, A. Nikolaou, A. Achilleos, S. Meric, *Trends Anal. Chem.* **26** (2007) 515

- [29] P.H. Roberts, K.V. Thomas, *Sci. Total Environ.*, **356** (2006) 143
- [30] J.B. Quintana, S. Weiss, T. Reemtsma, *Water Res.*, **39** (2005) 2654
- [31] P.M. Thomas, G.D., Foster, J. *Environ. Sci. Health, A*, **39** (2004) 1969
- [32] A. Tauxe-Wuersch, L.F.D. Alencastro, D. Grandjean, J. Tarradellas, *Water Res.*, **39** (2005) 1761
- [33] K.G. Karthikeyan, M.T. Meyer, *Sci. Total Environ.*, **361** (2006) 196
- [34] C. Baronti, R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, R. Samperi, (2000) 5059
- [35] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llompart, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez, T. Ternes, *Water Res.*, **38** (2004) 2918
- [36] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* **2** (2003) 309
- [37] A. Al-Ahmad, F.D. Daschner, K. Kummerer, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **37** (1999) 158
- [38] B.W. Brooks, C.K. Chambliss, J.K. Stanley, A. Ramirez, *Environ. Toxicol. Chem.*, **24** (2005) 464
- [39] J. Schwaiger, H. Ferling, U Mallow., H. Wintermayr, R.D. Negele, *Aquatic Toxicol.*, **68** (2004) 141
- [40] H. Sanderson, D.J. Johnson, T. Reitsma, R.A. Brain, C.J. Wilson, K.R. Solomon, *Reg. Toxic. Pharmacol.* **39** (2004) 158
- [41] Ch. Wang, H. Shi, C.D. Adams, T. Timmons, Y. Ma, *Global J. Anal. Chem.* **2** (2011) 142
- [42] A. Lopez, A. Bozzi, G. Mascolo, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **156** (2003) 121
- [43] M.M. Huber, T.A. Ternes, *Water Res.*, **39** (2005) 3607
- [44] T.A. Ternes, J. Stuber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser, *Water Res.*, **37** (2003) 1976
- [45] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llompart, C. Garcia-Jares, I. Rodríguez, M. Gomez, T. Ternes, *Water Res.*, **38** (2004) 2918
- [46] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, *Water Res.*, **45** (2010) 1145
- [47] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, *Water Res.*, **43** (2009) 363
- [48] I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka, *Chemosphere*, **77** (2009) 518
- [49] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, *Carbon*, **45** (2007) 1979
- [50] Y. Önal, C. Akmil-Basar, C. Sarici-Özdemir, *J. Hazard. Mat.*, **148** (2007) 727
- [51] D. Serrano, S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, *Water Res.*, **45** (2001) 5323
- [52] L. Ho, C. Grasset, D.l Hoefel, M. B. Dixon, F.D.L. Leusch, G. Newcombe, C.P. Saint, J.D. Brookes, *Water Res.*, **45** (2011) 3461
- [53] X. Yang, R.C. Flowers, H.S. Weinberg, P.C. Singer, *Water Res.*, **45** (2011) 5218
- [54] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck, *Water Res.*, **42** (2008) 2873
- [55] Q. Sui, J. Huang, Y. Liu, X. Chang, G. Ji, S. Deng, T. Xie, G. Yu, *J. Environ. Sci.*, **23** (2011) 177
- [56] L. Joseph, J. Heo, Y.-G. Park, J.R.V. Flora, Y. Yoon, *Desalination* **281** (2011) 68
- [57] Y. Park, G.A. Ayoko, R.L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.*, **354** (2011) 292
- [58] W.A. Cabrera-Lafaurie, F.R. Román, A.J. Hernández-Maldonado, *J. Colloid Interface Sci.*, **386** (2012) 381
- [59] K. Lin, J. Gan, *Chemosphere*, **83** (2011) 240
- [60] E. Topp, S.C. Monteiro, A. Beck, B.B. Coelho, A.B.A. Boxall, P.W. Duenk, S. Kleywegt, D.R. Lapen, M. Payne, L. Sabourin, H. Li, C. D. Metcalfe, *Sci. Total Environ.*, **396** (2008) 52
- [61] J. Xu, L. Wu, A.C. Chang, *Chemosphere*, **77** (2009) 1299
- [62] J. Han, Wei Qiu, Suwan Meng, Wei Gao, *Water Res.*, **46** (2012) 5015
- [63] S.M. Rivera-Jiménez, A.J. Hernández-Maldonado, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **116** (2008) 246
- [64] L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, *Solar Energy*, **85** (2011) 1915
- [65] H. Yang, T. An, G. Li, W. Song, W. J. Cooper, H. Luo, X. Guo, *J. Hazard. Mat.*, **179** (2010) 834
- [66] X. Zhang, F.g Wu, X.W. Wu, P. Chen, N. Deng, *J. Hazard. Mat.*, **157** (2008) 300
- [67] H. Peng, S. Feng, X. Zhang, Y. Li, X.e Zhang, *Sci. Total Environ.*, **438** (2012) 66
- [68] M.N. Chong, B. Jin, G. Laera, C.P. Saint, *Chem. Eng. J.*, **174** (2011) 595
- [69] A. Rey, D.H. Quinonesa, P.M. Álvarez, F.J. Beltrána, P.K. Plucinski, *Appl. Catal. B: Environ.*, **100** (2011) 338
- [70] C. Martínez, M. Canle L. , M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.*, **107** (2011) 110
- [71] R. Rosal, M.S. Gonzalo, A. Rodríguez, E. García-Calvo, *J. Hazard. Mat.*, **169** (2009) 411
- [72] P.M. Álvarez, J. Jaramillo, F. López-Piñero, P.K. Plucinski, *Appl. Catal. B: Environ.*, **100** (2010) 338