

## Farmaceutyki i środki higieny osobistej w wodach i ściekach

Pharmaceuticals and Personal Care Products in water and wastewater

Małgorzata Pachnicka<sup>1</sup>, Dorota Olejnik<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Politechnika Łódzka

---

### **Streszczenie**

Powszechnie występującą tendencją w ostatnich latach jest wzrost produkcji i konsumpcji środków wpływających na zdrowie. Szacunkowo stwierdza się jednak, że na rynku poszczególnych krajów dostępne jest równocześnie od 5000 do 10000 typów różnych farmaceutyków. Z danych statystycznych wynika, że przeciętny Polak nabywa 29 opakowań leków w ciągu roku. W porównaniu z innymi krajami jest to dosyć znaczna ilość. Jedynie mieszkańcy Francji kupują ich więcej (średnio 32 opakowania w ciągu roku w odniesieniu do jednej osoby). Różnice między poszczególnymi krajami wynikają m. in. z uwarunkowań odpowiednimi regulacjami prawnymi, co do ilości oraz typów leków, które w danym państwie można nabyć bez konsultacji z lekarzem, a także od ogólnych przekonań i trybu życia poszczególnych społeczności.

### **Abstract**

A widespread trend in recent years is the increase in the production and consumption of agents affecting health. However, it is estimated that between 5000 and 10000 types of various pharmaceuticals are simultaneously available on the individual market. Statistical data show that the average Pole purchases 29 packages of drugs per year. Compared to other countries, this is quite a significant amount. Only residents of France buy more of them (on average 32 packages per year per person). Differences between individual countries result, among others conditions due to the appropriate legal regulations regarding the quantity and types of drugs that can be purchased in a given country without consulting a doctor, as well as the general beliefs and lifestyle of individual communities.

*Słowa kluczowe:* farmaceutyki, środki ochrony osobistej, zanieczyszczenie, usuwanie.

*Keywords:* pharmaceuticals, personal care products, pollution, removal.

---

## **1. Charakterystyka farmaceutyków i środków higieny osobistej**

Termin Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) odnosi się do grupy związków odznaczających się znaczną aktywnością biologiczną, które znajdują zastosowanie w obszarach takich jak: medycyna: leki, środki pomocnicze (np. składniki obojętne i nośniki leków), suplementy, odżywki spożywcze (nutraceutyki), weterynaria: leki dla zwierząt, środki pomocnicze,

---

\* autor korespondencyjny: dr inż. Dorota Olejnik – dorota.olejnik@p.lodz.pl

kosmetyka: szampony, mydła, wody toaletowe, antyseptyki, gospodarstwa hodowlane [1]. Przez farmaceutyki rozumiane są substancje o wysokiej aktywności biologicznej, których zadaniem jest uzyskanie oczekiwanego efektu terapeutycznego w celu poprawy lub ochrony zdrowia człowieka na skutek wprowadzenia ich do organizmu w ściśle określonej dawce. Ich działanie ma więc charakter leczniczy lub prewencyjny. Do stosowania w celach medycznych wyodrębnionych zostało około 3000 różnych aktywnych farmaceutycznie związków. Oprócz produktów leczniczych przeznaczonych dla człowieka, substancje farmakologicznie czynne wykorzystywane są także w obszarze weterynarii oraz hodowli zwierząt [1]. Produkty wykorzystywane do codziennej higieny osobistej oraz leczenia (np. przeterminowane lub niepotrzebne leki), pomimo prawnych zakazów odprowadzane są często do systemów kanalizacyjnych. W sytuacji, kiedy ścieki odprowadzane są do przydomowych szamb istnieje ryzyko przesiąkania związków zawartych w PPCPs do gleby oraz wód podziemnych [2]. W dużym stopniu przedostają się one do środowiska z oczyszczalni ścieków na skutek niewystarczających procesów oczyszczania realizowanych na poszczególnych etapach. Wzrost stężenia farmaceutyków w środowisku następuje również za sprawą wielu gałęzi przemysłu wytwarzających znaczne ilości ścieków o zróżnicowanym składzie, wysypisk odpadów oraz spływów z pól nawożonych za pomocą obornika. Negatywny wpływ mają tu więc także substancje wykorzystywane w hodowli zwierząt [1].

Wyjątkowo dużym ładunkiem farmaceutyków odznaczają się ścieki pochodzące ze szpitali, stężenia zawartych w nich antybiotyków, leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych, a także regulatorów lipidowych są znacznie wyższe niż w ściekach komunalnych, przez co te dwa typy ścieków powinny być analizowane i traktowane niezależnie od siebie [3].

Zanim jednak pozostałości środków farmaceutycznych trafią do wód powierzchniowych, ulegają one ciągowi przemian. W pierwszej kolejności muszą zostać uwolnione z formy, w jakiej zostały przyjęte (np. tabletki), po czym zostają

wchłonięte z przewodu pokarmowego (w przypadku doustnego lub doodbytniczego podania) lub z tkanki podskórnej bądź domięśniowej [4]. W wyniku procesów zachodzących w organizmie, farmaceutyki przekształcane są do metabolitów I lub II fazy i w takiej formie ulegają wydaleniu przez nerki stanowiące podstawową drogę usuwania ich z organizmu. Niekiedy mogą być również odprowadzane do otoczenia w postaci macierzystej. Na skutek procesów zachodzących przede wszystkim w wątrobie (reakcji utleniania/redukcji/hydrolizy/syntezy z innymi związkami) następuje dezaktywacja substancji leczniczej (faza II) bądź też wytworzenie produktów o wyższej aktywności i toksyczności niż wyjściowo zastosowany lek (faza I). Powstałe produkty przemian mają z reguły odmienne właściwości w stosunku do pierwotnej substancji, zazwyczaj są polarne i dobrze rozpuszczalne w wodzie. Niekiedy na skutek reakcji hydrolizy może nastąpić powrót do formy pierwotnej [1].

Wydalone z organizmu pozostałości farmaceutyków kierowane są systemami kanalizacyjnymi do oczyszczalni ścieków, stanowiącej ogniwo o istotnym znaczeniu dla ostatecznej zawartości leków w środowisku wodnym. Trafiające do oczyszczalni wraz ze ściekami środki farmaceutyczne poddawane są charakterystycznej dla danego obiektu obróbce, przy czym wyróżnić należy cztery podstawowe zachowania leków i ich metabolitów w oczyszczalni:

- część leków (takich jak np. aspiryna) zostaje zmineralizowana przez drobnoustroje do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O,
- inne farmaceutyki mogą zostać tylko w części wyeliminowane na skutek zastosowanych procesów technologicznych, będą one jednak w pewnych stężeniach wciąż obecne w oczyszczonych ściekach i zostaną odprowadzone do odbiornika,
- niektóre z farmaceutyków mogą zostać związane w szlamie ściekowym,
- pozostałe z nich (wykazujące dużą trwałość i polarność) nie zostaną rozłożone ani zatrzymane w oczyszczalni, przez co spowodują

niebezpieczne skażenie zbiornika wodnego pełniącego funkcję odbiornika [4].

Pamiętać należy, że farmaceutyki i chemiczne środki higieny osobistej, które nie zostały usunięte na skutek zastosowanych w oczyszczalni procesów technologicznych są kierowane do odbiornika razem z oczyszczonymi ściekami, gdzie podlegają różnorodnym procesom. W wodach powierzchniowych podlegają dwóm podstawowym zjawiskom: dyfuzji oraz rozcieńczaniu. Dochodzić może również do biotycznej lub abiotycznej transformacji, a także do adsorpcji na różnych powierzchniach.

Ze względu na fakt, iż głównym zadaniem farmaceutyków jest wywołanie określonego działania przy bardzo niskich stężeniach, należy się spodziewać, że na skutek długotrwałego narażenia poszczególnych komponentów środowiska nawet na ich bardzo niskie dawki, istnieje możliwość wystąpienia niekorzystnych zmian w ekosystemach [5].

## **2. Skutki narażenia organizmów żywych na działanie farmaceutyków obecnych w wodach i ściekach**

Wpływ farmaceutyków na ludzi oraz środowisko nie jest jeszcze do końca zbadany. Ze względu na mnogość typów oraz możliwość wytwarzania szerokiego spektrum metabolitów trudno jest dokładnie i jednoznacznie określić oddziaływanie tych środków na wszystkie komponenty środowiska. Ich właściwości oraz zawartość w poszczególnych ekosystemach są bardzo zróżnicowane, uzależnione od wielu czynników, co dodatkowo utrudnia i wydłuża czas potrzebny na uzyskanie wyczerpujących informacji na temat potencjalnego wpływu określonych zanieczyszczeń na środowisko. Dla części z tych substancji nie zostały, bowiem jeszcze przeprowadzone dokładne badania, dla innych obejmują one jedynie określone obszary oddziaływania. Stwierdzono, że niektóre z farmaceutyków (np. diklofenak, czy ibuprofen) kumulują się intensywnie

w osadach ściekowych i glebach, podczas gdy inne „preferują” środowisko wodne [6]. Gwałtowny wzrost zainteresowania tym problemem zaobserwowano na początku XX wieku, kiedy zrozumiano, jak istotne znaczenie ma obecność tych związków w wodzie pitnej i produkcyjnej w odniesieniu do zdrowia człowieka. Zauważono wówczas konieczność określenia i monitorowania zawartości poszczególnych farmaceutyków w różnych rodzajach wód (oraz w innych komponentach środowiska takich, jak przykładowo osady), które mogą pełnić funkcję zbiorników wody, gromadząc jednocześnie pozostałości po środkach leczniczych [7].

PPCPs w postaci pierwotnej lub też ich metabolity trafiając do środowiska wodnego, mogą powodować liczne negatywne skutki zarówno dla człowieka, zwierząt, jak i całego otoczenia. Wywołują one m.in. intensyfikację lub hamowanie aktywności hormonów w organizmie poprzez działanie na układ hormonalny, jako tzw. *Endocrine Disrupting Compounds* (EDC). Co więcej, PPCPs wpływają również na występujące w przyrodzie cząstki stałe (np. osady, koloidy glebowe, mikroorganizmy) oraz na składniki dodawane w celu oczyszczania ścieków (np. na węgiel aktywny, koagulanty, osad czynny). W komórkach bakteryjnych na skutek aktywności farmaceutyków dochodzić może do wystąpienia mutacji genetycznych, powodujących np. wytworzenie organizmów lekoopornych [1].

Bioróżnorodność wodnych organizmów, a tym samym równowaga całych ekosystemów może być zaburzona przez występujące w wodach pozostałości farmaceutyków. Ich obecność ma negatywny wpływ także na procesy takie, jak nitrifikacja, czy obieg pierwiastków biogennych. Szczególnie niebezpieczne jest jednak wytworzenie lekooporności. Obecne w wodzie bakterie nabywają, bowiem odporność na poszczególne typy związków wchodzących w skład leków, co prowadzi do rozwoju populacji mikroorganizmów całkowicie niewrażliwych na określone substancje. Co więcej, lekooporność przekazywana jest nie tylko pomiędzy organizmami tego samego gatunku, ale także pomiędzy odmiennymi

rodzajami na skutek horyzontalnego transferu materiału genetycznego [3].

Jednym z najbardziej niebezpiecznych związków dla organizmów żyjących w wodzie jest diklofenak. Wykazuje on najwyższą ostrą toksyczność wobec zooplanktonu i fitoplanktonu w porównaniu z pozostałymi niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi. Podczas długotrwałej ekspozycji pstrąga tęczowego na ten związek stwierdzono u wspomnianego gatunku ryby poważne uszkodzenia nerek oraz niekorzystne zmiany w skrzelach [3].

Niekorzystny wpływ wszelkiego rodzaju farmaceutyków na organizmy wodne potwierdzają wyniki badań dla kwasu acetylosalicylowego, będącego związkiem bezpiecznym i łatwo degradowanym. Stwierdzono bowiem, że jego zawartość w wodzie w stężeniu  $180 \text{ g/m}^3$  przyczynia się do wystąpienia zaburzeń w rozrodczości rozwielitki i wioślarki [8].

Duża część środków zaliczanych do PPCPs wykazuje znaczną trwałość w środowisku wodnym. Działają one nie tylko bezpośrednio na organizmy żyjące w wodzie, lecz mogą również ulegać kumulacji w ich komórkach, przez co stanowią zagrożenie dla całej przyrody, w tym również dla człowieka [9].

Głównym zagrożeniem w odniesieniu do człowieka wynikającym ze spożywania wody zawierającej pozostałości środków farmaceutycznych i ich metabolitów jest ryzyko zaburzenia równowagi organizmu oraz wytworzenie zjawiska lekooporności [4].

Warto pamiętać, iż pomimo faktu, że stężenia większości środków farmaceutycznych w wodach powierzchniowych są stosunkowo niskie, to nawet przy nieznacznych ilościach mogą stanowić poważne zagrożenie dla populacji organizmów wodnych i glebowych [9].

### **3. Sposoby wykrywania i oznaczania środków farmaceutycznych w środowisku wodnym**

Z uwagi na fakt, iż największy udział w emisji farmaceutyków do środowiska wodnego mają oczyszczalnie ścieków, niezwykle istotne stało się badanie stężenia poszczególnych związków wchodzących w skład PPCPs na wlocie do oczyszczalni oraz na wyjściu z niej. Analiza taka pozwala na określenie sprawności usuwania określonych substancji oraz ułatwia podjęcie odpowiednich kroków w celu zwiększenia wydajności poszczególnych układów technologicznych. Dla zobrazowania efektywności usuwania farmaceutyków w oczyszczalni ścieków w zamieszczonej poniżej tabeli 1 zestawiono stężenia wchodzących w ich skład popularnych związków na wlocie oraz na wylocie.

Warto zauważyć, że samo oznaczenie zawartości farmaceutyków w wodzie oraz w ściekach jest niezwykle trudne. Wynika to z faktu występowania zarówno pierwotnych substancji farmakologicznych, jak i licznych jej metabolitów powstałych na drodze wielu zróżnicowanych szlaków biotransformacji [3]. Jednym z podstawowych miejsc poboru próbek ścieków do badań jest ich wlot na teren oczyszczalni.

Ważne jest, aby pobrane próbki znajdowały się przed procesami obróbki fizycznej i chemicznej, gdyż pozwoli to na poprawną analizę wyników oraz umożliwi określenie skuteczności redukcji farmaceutyków w danej oczyszczalni. Dodatkowo punkty poboru ścieków do analiz powinny być zlokalizowane na obszarach o dużym zagęszczeniu osób na niewielkiej powierzchni oraz w miejscach gdzie przewidywane jest znaczne stężenie PPCPs w wodzie np. w pobliżu szkół czy szpitali [3]. Analiza zawartości farmaceutyków w środowisku wiąże się z koniecznością wykorzystania czułych i selektywnych metod. Obecnie dzięki rozwojowi zróżnicowanych technik analitycznych występuje możliwość oznaczenia określonych substancji obecnych nawet w bardzo niskich stężeniach. Istotny wpływ na poprawność otrzymanych wyników

ma nie tylko dobór metody oznaczenia i dokładność jej przeprowadzenia, lecz również samo przygotowanie próbek.

**Tabela 1.** Stężenia przykładowych związków chemicznych wchodzących w skład farmaceutyków na wlocie i wylocie z oczyszczalni [1]

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

Analiza zawartości farmaceutyków w środowisku wiąże się z koniecznością wykorzystania czułych i selektywnych metod. Obecnie dzięki rozwojowi zróżnicowanych technik analitycznych występuje możliwość oznaczenia



określonych substancji obecnych nawet w bardzo niskich stężeniach. Istotny wpływ na poprawność otrzymanych wyników ma nie tylko dobór metody oznaczenia i dokładność jej przeprowadzenia, lecz również samo przygotowanie próbek. Wynika to m. in. ze złożoności matryc wykorzystywanych do tego rodzaju badań oraz z zazwyczaj niewielkiego stężenia analitów [8]. Głównymi stosowanymi w tym przypadku technikami izolacyjnymi są: ekstrakcja do fazy stałej (SPE), mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (SPME), ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE), a także ekstrakcja z użyciem płynu w stanie nadkrytycznym (SFE) [4].

Jedną z podstawowych metod wykorzystywanych do oznaczania zawartości farmaceutyków jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE), a następnie analiza z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (rzadziej chromatografii gazowej) sprzężonej ze spektrometrią mas (HPLC-MS/MS) z użyciem deuterowanych wzorców wewnętrznych. Metoda ta wykorzystywana może być zarówno do analizy jakościowej, jak i ilościowej. Cała procedura analityczna określająca zawartość pozostałości środków farmaceutycznych w poszczególnych elementach środowiska składa się z wielu etapów. Odpowiednio dobrane muszą być w nich wszystkie procesy, odczynniki, sprzęt oraz warunki i metodyka. Z tego też względu cały proces badawczy jest z reguły czasochłonny, wymagający dużego zaangażowania i precyzji.

Istotnym komponentem układu analitycznego jest prawidłowo dobrany detektor, umożliwiający dokonanie oznaczeń substancji farmaceutycznych występujących nawet w bardzo niewielkich ilościach. Zarówno w przypadku zastosowania chromatografii cieczowej, jak i gazowej najczęściej wybierany jest detektor mas (MS). Rzadziej stosowanymi rozwiązaniami jest tu w przypadku GC detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz w przypadku HPLC spektrofotometr z matrycą diodową (DAD) bądź detektor fluorescencyjny (FLD) [4].

Pamiętać należy, że oznaczanie pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym przeprowadzane jest stosunkowo od niedawna, przez co metodyka wykorzystywana do analiz w tym zakresie wymaga walidacji,

a więc udokumentowanego potwierdzenia, że wszystkie zastosowane materiały, urządzenia i procedury umożliwiają doprowadzenie do założonych rezultatów. Opracowanie nowych oraz rozwój już istniejących metod analitycznych w tym obszarze jest niezwykle ważny, gdyż pozwoli na ustalenie trwałości farmaceutyków w środowisku oraz szlaków ich rozprzestrzeniania się [9].

#### **4. Sposoby usuwania środków farmaceutycznych ze ścieków oraz przeciwdziałania ich kumulacji w środowisku wodnym**

Skuteczność usuwania środków farmaceutycznych z wód uzależniona jest od wielu czynników, m. in. od ich rodzaju, aktywności biologicznej oraz zastosowanej technologii uzdatniania. W przypadku szerokiej puli farmaceutyków klasyczne układy oczyszczania ścieków są często niewystarczające, przez co mogą swobodnie przepływać przez kolejne urządzenia ciągu technologicznego, aby ostatecznie przedostać się wraz z oczyszczonymi ściekami do odbiornika, którym może być gleba lub zbiorniki wodne. W celu efektywniejszego usuwania farmaceutyków z wody i ścieków stosowane mogą być następujące metody: chlorowanie, ozonowanie, fotoliza UV, metody biologiczne, procesy membranowe wykorzystujące bioreaktory, filtracja z wykorzystaniem węgla aktywnego [1].

Trafiające do oczyszczalni farmaceutyki zależnie od zastosowanej technologii mogą być odprowadzane do odbiornika w postaci pierwotnej bądź też, jako hydrofilne metabolity. Część farmaceutyków doprowadzanych do oczyszczalni ścieków ulega mineralizacji w wyniku procesu biodegradacji do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Realizowana jest ona na skutek beztlenowej fermentacji osadu ściekowego lub też przy wykorzystaniu osadu czynnego. Stopień ich degradacji uzależniony jest od czasu retencji, a także wieku zastosowanego osadu czynnego. Środki farmaceutyczne ulegają adsorpcji na osadach dennych z efektywnością uzależnioną od właściwości fizykochemicznych określonego farmaceutyku,

a także od elektrostatycznych oddziaływań pomiędzy lekiem a osadem dennym. Lepiej absorbowane są leki niepolarne w porównaniu ze środkami polarnymi. Z osadem dennym nie wiążą się natomiast niemal w ogóle substancje o charakterze kwasowym, takie jak przykładowo ibuprofen, czy diklofenak. W przypadku farmaceutyków zasadowych, jak np. antybiotyki, procesy sorpcyjne zachodzą ze znacznie większą intensywnością [10].

Przeprowadzone w Hiszpanii badania nad skutecznością usuwania wybranych 40 rodzaju farmaceutyków przy zastosowaniu różnych metod pokazały, że zaledwie 28 spośród nich zostało wyeliminowanych przy pomocy konwencjonalnych metod. W skład tych technik weszła filtracja na złożu piaskowym, chlorowanie oraz ozonowanie. Na skutek zastosowania bardziej zaawansowanych metod, obejmujących m. in. odwróconą osmozę uznawaną z jedną z najbardziej efektywnych technik, udało się wyeliminować większą pulę zanieczyszczeń. Pomimo to, w każdej z metod na wyjściu z oczyszczalni w dalszym ciągu znajdowały się pewne ilości związków takich jak paracetamol, nikotyna, kotonina, erytromycyna, czy kofeina. Rezultaty takie świadczą, iż wiele oczyszczalni nie jest przystosowana do degradacji specyficznych związków, jakimi są farmaceutyki [3]. Aby zwiększyć skuteczność usuwania farmaceutyków podczas oczyszczania ścieków coraz częściej stosuje się różnorodne katalizatory i adsorbenty. Do najbardziej popularnych adsorbentów zaliczany jest węgiel aktywny mogący występować w różnej postaci, a także gliny, czy materiały syntetyczne. Dobór rodzaju adsorbentu uzależniony jest m. in. od rodzaju związku, który chcemy usunąć. W celu osiągnięcia dużej pojemności sorpcyjnej oraz znacznej szybkości adsorpcji przy usuwaniu ibuprofenu stwierdzono, że odpowiednim materiałem jest dla niego węgiel uzyskany z odpadów z korka, aktywowany za pomocą pary wodnej i  $K_2CO_3$ . Przygotowany w ten sposób węgiel aktywny jest znacznie bardziej wydajny w porównaniu z węglem aktywowanym jedynie za pomocą  $K_2CO_3$ , co związane jest z wytworzeniem bardziej mikroporowatej struktury. Zaadsorbowane na powierzchni odpowiednio dobranych

materiałów farmaceutyki jest znacznie łatwiej usunąć z wody poprzez przeniesienie ich do innej fazy. Aby zapewnić wysoką skuteczność tej metody, adsorbenty muszą być jednak poddawane regularnej regeneracji [1].

Innym sposobem pozwalającym na skuteczniejsze usuwanie farmaceutyków z wody może być pogłębione utlenianie AOPs (ang. *Advanced Oxidation Processes*). Metoda ta odznacza się wysoką aktywnością eliminacji związków organicznych, pozwalając na zredukowanie barwy oraz nieprzyjemnego zapachu ścieków, a także na dezaktywację lub zniszczenie patogenów. Za pomocą metod należących do tej grupy możliwe jest usuwanie szerokiej gamy środków farmaceutycznych zawartych w wodach i ściekach. Główną zasadą procesów pogłębionego utleniania jest produkcja wolnych rodników hydroksylowych  $\bullet\text{OH}$ , które posiadają zdolność do utleniania niemal wszystkich związków organicznych. W następstwie tego dochodzi do pełnej mineralizacji zawartych w wodzie substancji zanieczyszczających, czyli do przekształcenia ich do wody, dwutlenku węgla oraz prostych związków nieorganicznych. Do wytworzenia rodników hydroksylowych wykorzystuje się ozon, nadtlenek wodoru, promieniowanie UV oraz dodatki katalizatorów [10].

Kolejną skuteczną metodą usuwania zanieczyszczeń, prowadzącą do pełnej mineralizacji bez wytwarzania produktów ubocznych jest fotokataliza heterogeniczna. Do usuwania wielu farmaceutyków, takich jak przykładowo diklofenak, karbamazepina, amoksycylina, jako fotokatalizator stosowany jest często  $\text{TiO}_2$ . Uzyskane za jego pomocą efekty oczyszczania uzależnione są m.in. od rodzaju i pochodzenia ścieków, ilości zastosowanego fotokatalizatora, czasu naświetlania oraz stężenia innych związków. Podczas oczyszczania ścieków zawierających 5÷30 mg/l propranololu oraz atenololu poprzez naświetlenie światłem słonecznym przez 120 minut z użyciem  $\text{TiO}_2$ , jako katalizatora osiągnięto 80%-ową konwersję zanieczyszczeń [1].

#### **4. Podsumowanie**

1. Zróżnicowanie farmaceutyków oraz środków higieny osobistej określanych ogólnie, jako PPCPs jest ogromne. Trafiając do zbiornika wodnego, najczęściej za pośrednictwem ścieków komunalnych lub przemysłowych, stanowią one znaczne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego, a tym samym dla zdrowia człowieka oraz innych żywych organizmów.
2. Ważne jest podjęcie odpowiednich kroków, pozwalających na ich wyeliminowanie. Można to osiągnąć poprzez opracowanie odpowiednich technik oczyszczania wody i ścieków, jak również ograniczenie wprowadzania i rozprzestrzeniania się farmaceutyków poprzez racjonalną ich gospodarkę, zarówno na etapie produkcji, jak i spożycia.
3. Istotna jest także rozważna ich utylizacja, opierająca się na oddawaniu pozostałych po kuracji oraz przeterminowanych leków do punktów specjalnie do tego przeznaczonych.
4. Ze względu na negatywne konsekwencje, jakie mogą nastąpić w wyniku przedostawania się farmaceutyków do wód powierzchniowych, lista 33 substancji priorytetowych w środowisku wodnym do oznaczenia przez następane 20 lat (określona w Dyrektywie Unii Europejskiej 2000/60/WE [11]) została poszerzona o następujące PPCPs: ibuprofen, diklofenak, triklosan oraz kwas klofibrowy.
5. Odpowiedni dobór procedur analitycznych oraz opracowywanie nowych metod badawczych stanowi niezwykle istotny element w odniesieniu do zagadnienia dotyczącego zawartości farmaceutyków w zbiornikach wód powierzchniowych. Pozwalają one na wyznaczenie stężeń określonych leków i ich metabolitów w poszczególnych komponentach środowiska, lepsze poznanie dróg ich przemieszczania się w przyrodzie oraz zgłębienie procesów metabolicznych, którym podlegają. W efekcie łatwiejsze wydaje się również

określenie efektywności procesów stosowanych w oczyszczalniach pod względem możliwości usuwania tych związków ze ścieków.

## Literatura

- [1] Czech B.: *Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych i fotokatalitycznych*, Adsorbenty i Katalizatory – Wybrane Technologie a Środowisko, **2**, 2012, str. 453-466.
- [2] Barceló D., Jelic A., Mozeto A., Petrovic M., López-Serna R., Ferreira da Silva B.: *Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain*, Chemosphere, **85** (2), 2011, str. 1331-1339.
- [3] Boroń M., Pawlas K.: *Farmaceutyki w środowisku wodnym - przegląd literatury*. Problemy Higieny i Epidemiologii, **96** (2), 2015, str. 357-363.
- [4] Wasik-Kot A., Dębska J., Namieśnik J.: *Pozostałości środków farmaceutycznych w środowisku – przemiany, stężenia, oznaczenia*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, **10** (8), 2003, str. 723-750.
- [5] Alygizaki N., Borov V., Hatzianestis I., Gago-Ferrero P., Pavlidou A., Thomaidis N.: *Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater*, Science of the Total Environment, **541**, 2016, str. 1097-1105.
- [6] Dyrektywa 2008/105/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europy z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej.
- [7] Andreu V., Carmona E., Picó Y.: *Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water*, Science of the Total Environment, **484**, 2014, str. 53-63.
- [8] Marchlewicz A., Guzik U., Wojcieszynska D.: *Właściwości, występowanie i biodegradacja ibuprofenu w środowisku wodnym*, Ochrona Środowiska, **37** (1), 2015, str. 65-70.
- [9] Ebisz M., Koszowska A., Krzyśko-Łupicka T.: *Obecność farmaceutyków i środków kosmetycznych w środowisku wodnym, jako nowy problem zdrowia środowiskowego*, Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine, **18** (1), 2015, str. 62-69.
- [10] Czerwiński J., Kłonica A., Ozonek J.: *Pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym i metody ich usuwania*, Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, **62** (1), 2015, str. 27-42.
- [11] Dyrektywa 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.