

менников в 2-3 раза, а также продлить в 2-3 раза срок службы металлических трубопроводов циркуляционных насосов и запорной арматуры (клапанов, задвижек) за счет уменьшения поверхностной коррозии и значительного снижения отложения солей жесткости на поверхности.

Также проводится доочистка воды от мелкодисперсных железосодержащих примесей, которые не улавливаются обычными сетчатыми фильтрами.

Учитывая мировой опыт использования устройств магнитной обработки воды, подтвержденный практикой фирмы «Т.М.М.», их применение является экономически целесообразным в системах водоподготовки в жилищно-коммунальном хозяйстве и на промышленных объектах при условии правильного проектирования и использования эффективных моделей.

1. Гранкина В.В. Анализ причин повреждения элементов теплотехнических систем // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып.25. – К: Техніка, 2000. – С.182-186.

2. РТМ 108.031.111-80. Котлы стационарные газотрубные. Расчет на прочность. – М.: Машиностроение, 1993.

3. Th. Vermeiren, Belgian Patent 460560. – 1943.

4. I. Otsuka, S. Ozeki Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties? // J. Phys. Chem. B, 2006, 110 (4), pp 1509-1512.

5. Kronenberg K.L. Experimental evidence for effects of magnetic fields on moving water // IEEE Trans. On Magnetic, 1985. – V MAG-21, № 3. – P. 2059-2061.

6. Колодило В.Д., Намяка Д.Е. Технологія кондиціонування питної води – Х.: Основа, 2006 – 208 с.

7. Амосов Е.Г., Долгополов П.И., Журавлев С.П. и др. Применение слабодисперсных катионитов в технологии подготовки воды // Сантехника. – 2003. – №6. – С.42-49.

*Получено 11.10.2010*

УДК 504.4.054

Ю.Ю.ВИСТАВНА, Ю.О.РУСКО

*Харківська національна академія міського господарства*

## **ФАРМАЦЕВТИЧНІ РЕЧОВИНИ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ: МОНІТОРИНГ ТА ЕКОЛОГІЧНИЙ РИЗИК**

Розглядається проблема наявності фармацевтичних компонентів у природних водах та екологічні ризики, пов'язані з цим. Аналізується вміст речовин у р.Лопань (м.Харків) з використанням пасивного методу відбору проб води.

Рассматривается проблема наличия фармацевтических компонентов в природных водах и экологические риски, связанные с этим. Анализируется содержание веществ в р.Лопань (г.Харьков) с использованием пассивного метода отбора проб воды.

Water pollution by pharmaceuticals is the growing concern problem around the world. The pilot water monitoring on the accumulation of pharmaceuticals in the river Lopan, Kharkiv

region, Ukraine has been done using the passive sampling technique. The article presents the results of this survey.

*Ключові слова:* фармацевтичні компоненти, джерела забруднення, відбір проб, моніторинг.

Фармацевтичні компоненти та їх метаболіти потрапляють до поверхових і підземних вод з недостатньо очищеними стічними водами, що містять стоки лікарень та інших закладів охорони здоров'я, а також природні виділення людей і тварин, які споживають ліки [1, 2]. В економічно розвинених країнах (країни ЄС, США, Японія) фармацевтичні препарати вже стали суб'єктом моніторингу природних вод, ґрунту та повітря [3, 4], де для моніторингу використовуються як стандартні методи відбору проб та лабораторного аналізу [5, 6], так й інноваційні пасивні методи [3, 4, 7]. В Україні вперше дослідження фармацевтичних речовин у природних водних об'єктах було проведено в рамках проекту «ДНПРО» № М163-М (Україна – Франція).

Метою цього дослідження є визначення фармацевтичних речовин у природних водах та оцінка екологічного ризику, який пов'язаний зі знаходженням цих речовин у довкіллі. В якості об'єкту дослідження обрано р.Лопань, яка приймає міські стічні води м.Харкова.

Відбір проб проводився на р.Лопань у трьох місцях: вище міста Харкова, в центрі міста та нижче скиду стічних вод з міських очисних споруд «Диканівські».

Для ідентифікації фармацевтичних речовин у водному середовищі було використано прилад пасивного відбору проб POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) (рис.1) [3, 8], складовими якого є твердий матеріал (сорбент) і дві мікропорові мембрани. Мембрана пропускає воду та розчинені речовини до сорбенту, де вони накопичуються.

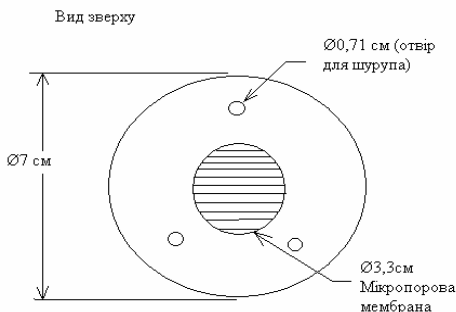


Рис. 1 – Зображення приладу POCIS

Прилади POCIS встановлювали в р.Лопань на термін 21 день. Після вилучення з води кожний прилад промивали водою вищого ступеня очистки і зберігали при температурі +4 °С до подальшого транспортування в лабораторію. В сертифікованій лабораторії CNRS ISM Університету Бордо (Франція) мембрани було вилучено, сорбент змито в картриджі з тефлоном. Потім тверду частину було розчинено метанолом, діхлорметанолом і метанол/діхлорметанолом (50:50) по 10 мл розчину на кожний сорбент [9]. Екстракт, вилучений із сорбенту, підлягав випаровуванню до повного зневоднення за допомогою напору азоту, що було зафіксовано в спеціальних ацетонітрилових пробірках, об'ємом 50 мл кожна. Аналіз виконували методом рідинної хроматографії – тандемної масової спектрометрії (LC / MS / MS) з електроспреєм (табл.1).

Таблиця 1 – Фармацевтичні компоненти, які досліджувалися

Речовина	CAS	Клас	Межа визначення нг/г (сорбенту)	Відновлення (n=3), %	
				середня	відхилення
Алпразолам	28981-97-7	Антидепресант	1	97	8,3
Амітриптилін	50-48-6	Антидепресант	1	79	19
Аспірин	50-78-2	Анальгетик	1	51	13
Бромазепам	1812-30-2	Психіатричні	1	93	11
Кофеїн	58-08-2	Стимулятор	1	88	4,1
Карбамазепін	298-46-4	Психіатричні	1	86	21
Кленбутерол	37148-27-9	Бронхолітичні	1	92	6,9
Діазепам	439-14-15	Антидепресант	1	86	4,9
Диклофенак	15307-86-5	Протизапальні	1	81	9,6
Доксепін	1668-19-5	Антидепресант	1	86	2,3
Флуокситін	54910-89-3	Антидепресант	1	60	30
Гемфіброзіл	25812-30-0	Регулятор ліпідів	1	84	6,8
Ібупрофен	15687-27-1	Протизапальні	1	90	5,5
Іміпрамін	50-49-7	Антидепресант	1	89	24
Кетопрофен	22071-15-4	Протизапальні	1	89	3,9
Напроксен	22204-53-1	Протизапальні	1	91	2,1
Нордіазепам	1088-11-5	Психіатричні	1	82	8,5
Парацетамол	103-90-2	Анальгетик	1	87	3,3
Сальбутамол	18559-94-9	Бронхолітичні	1	85	5,7
Тербуталін	23031-25-6	Бронхолітичні	1	62	18
Теofilін	58-55-9	Стимулятор	1	90	0,0

Для кількісного аналізу фармацевтичних речовин визначали ступінь накопичення фармацевтичної речовини в сорбенті, що дає можливість встановити наявність хімічного компонента в об'єкті дослідження (нг/г сорбенту) і концентрацію речовини (нг/л) [3].

Серед 21 фармацевтичної речовини, які було проаналізовано у пробах РОСІС, 15 компонентів (алпразолам - ALPZ, аспірин - ASP, амітриптилін - AMI, кофеїн - CAF, карбамазепін - CBZ, діазепам - DZP, диклофенак - DICLO, флуокситин - FLUOX, ібупрофен - IBU, кетопрофен - KETO, напроксен - NAP, нордіазепам – NDZP, парацетамол - PARA, сальбутамол - SALB та теофілін - THEO) було виявлено в р.Лопань. Наявність інших речовин була меншою, ніж межа виявлення.

За допомогою приладу РОСІС вдалося ідентифікувати три рівні накопичення фармацевтичних речовин у мембрані: високий рівень накопичення (понад 1000 нг/г (концентрація фармацевтичного компоненту в сорбенті приладу); середній рівень накопичення (100-1000 нг/г) і низький рівень накопичення (менше 100 нг/г) (рис.2).

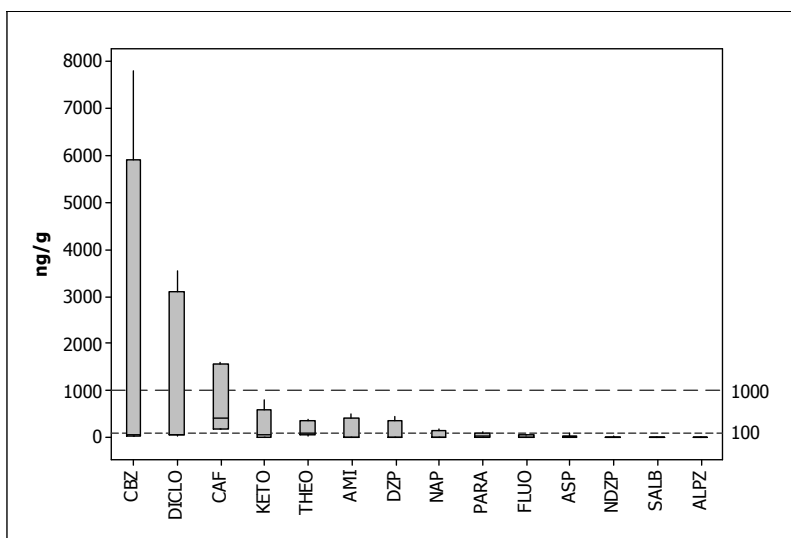


Рис.2 – Рівень накопичення фармацевтичних речовин у РОСІС (нг/г)

У р.Лопань високий рівень накопичення спостерігався для карбамазепіну, диклофенаку та кофеїну, середній рівень – для кетопрофену, теофіліну, амітриптиліну та діазепаму, низький рівень – для флуокситину, аспірину, нордіазепаму, сальбутамолу та алпразоламу.

Вище м.Харкова найбільша концентрація була виявлена для неконсервативних фармацевтичних речовин і відповідала нижчезазначеній послідовності: KETO> CAF> PARA> DICLO> CBZ. Наявність фармацевтичних речовин вище міста може бути пов'язана з надходжен-

ням хімічних сполук з поверхневим стоком і неконтрольованими та/або забрудненими скидами стічних вод.

У створі, що розташований у центрі міста, вище за скидом стічних вод з міських очисних споруд спостерігалась майже така ж тенденція: CAF > PARA > DICLO > CBZ. За винятком того, що кетопрофен не був визначений на території Харкова. Кетопрофен – це фармацевтична речовина, яка дуже поширена у ветеринарній медицині [10], тому вище міста ця сполука може надходити зі стоками ветеринарного закладу. На території міста кетопрофен деградує під впливом сонячної енергії [11] і розводиться водами річки.

Було виявлено, що неконсервативні компоненти (кофеїн і парацетамол) домінують у місцях відбору проб вище за течією. Кофеїн – неконсервативний компонент [5], який широко використовується в медичній практиці, існує у безлічі безалкогольних напоїв. Наявність кофеїну в природних водах свідчить про додаткові антропогенні джерела забруднюючих речовин, таких як неочищені або недостатньо очищені стоки та поверхневий стік.

Нижче скиду стічних вод з міських очисних споруд «Диканівські» концентрація та різноманіття фармацевтичних речовин у воді р.Лопань суттєво змінювалась. Замість неконсервативних речовин, домінували сполуки з вираженими консервативними властивостями: CBZ > DICLO > CAF > KETO > NAP > AMI > DZP > PARA > FLUOX.

Найбільша концентрація нижче скиду стічних вод спостерігалась для карбамазепіну. Карбамазепін є консервативним фармацевтичним компонентом, що широко використовується для лікування проблем алкоголізму та психічних розладів [12], завдяки цьому він може накопичуватися у водних об'єктах і ставати загрозою для екосистеми. Карбамазепін як компонент, стійкий до трансформації у природних водах і на традиційних очисних спорудах, може бути використаний для вивчення шляхів надходження несанкціонованих скидів стічних вод [13], навіть тих, що пройшли очистку.

Потрапивши в природні води, фармацевтичні компоненти можуть здійснювати акумулювативний і токсичний вплив на живі істоти [14]. На теперішній час ліміти екологічної безпеки та визначення ризику, пов'язаного з присутністю цих хімічних сполук у довкіллі, знаходяться в стані розробки. Але вже існують доведені приклади негативного впливу фармацевтичних компонентів на оточуюче середовище і здоров'я людини.

Виявлено, що регулятор ліпідного обміну – гемфіброзил порушує ендокринну систему риб (*Sarrassius auratus*) і може бути головною причиною зміни статі риби з чоловічої на жіночу, так звана фемініза-

ція організмів. Встановлено, що інший фармацевтичний компонент - індометацин здатний зменшувати статеву залозу мілька (*Pimephales*). А такий широко розповсюджений медикамент, як диклофенак стимулятор став причиною зниження популяції стерв'ятників в Індії і Пакистані.

Фармацевтичні препарати разом з продуктами життєдіяльності, забрудненими стічними водами та іншими відходами, потрапляють у питну воду та інші джерела водопостачання. Ефекти, що спричиняє дія ліків на людей, більш явно проявляються у молоді роки життя, коли організм менше здатний виводити токсичні компоненти з організму [8, 14].

Результати порівняння концентрацій диклофенаку, карбамазепіну та кофеїну, які були досліджені в р.Лопань, з даними попередніх досліджень показали, що рівень накопичення фармацевтичних препаратів суттєво відрізняється по країнам (табл.2), а знаходження карбамазепіну у воді р.Лопань суттєво перевищує визначений ліміт шкідливості та вже є екологічно небезпечним.

Таблиця 2 – Порівняння концентрацій диклофенаку, кофеїну та карбамазепіну з попередніми дослідженнями і лімітами шкідливості

Речовина	Концентрація у воді, мг/л			Ліміти шкідливого впливу*	
	Україна, р.Лопань (це дослідження)	Франція, р.Сена [8]	Канада, оз.Онтаріо [3]	концентрація, мг/л	організм
Диклофенак	235	609	52	500	риби
Карбамазепін	275	250	30	10	рачки
Кофеїн	150	16	300	-	-

\* Comeau et al, 2008

Різниця між знаходженням фармацевтичних речовин у водних об'єктах різних країн насамперед пов'язана з відмінністю у споживанні ліків, розвитком соціального захисту та медичного страхування, а також використанням різних технологій очищення стічних вод, контролю надходження забруднюючих речовин у довкілля та інше.

Результати дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

- фармацевтичні речовини присутні в природних водах, і головним джерелом їх надходження є недостатньо очищені стічні води;
- використання інноваційних пасивних методів відбору проб допомагає отримувати екологічну інформацію про специфічні біологічно-активні забруднювачі, які знаходяться в довкіллі в дуже малих концентраціях;

- фармацевтичні речовини, у своїй більшості, є штучними хімічними сполуками з консервативними та неконсервативними властивостями, що може бути використано для ідентифікації різних джерел забруднення природних вод;

- деякі речовини (карбамазепін) присутні у воді р.Лопань у концентраціях, вищих ніж ліміти шкідливості для водних організмів.

1.Andreozzi R., Marotta R., Paxeus N. 2002 Pharmaceuticals in STP effluent and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 1319-1325.

2.Виставна Ю.Ю. Аналіз та теоретичне обґрунтування процесів забруднення поверхневих вод мікрозабруднювачами // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Серия «Технические науки». Вып.88. – К.: Техніка, 2009. – С.111-117.

3.MacLeod, S.L., McClure, E.L., Wong, C.S., 2007. Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 2517-2529.

4.Söderström, H., Lindberg, R. H., Fick, J., 2009. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. *J.Chromatogr. A* 1216, 623-630.

5.Buerge, I.J., Poiger, T., Muller, M.D., Buser, H.R., 2003. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 691-700.

6.Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment – Forensic applications of environmental data, Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities. *Environ. Pollut.* 157, 1778-1786.

7.Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Anal.Chem.* 79, 6734-6741.

8.Vystavna, Y., Le Coustumer, P., Huneau, F., Budzinski, H., Celle-Jeanton H., 2010. First evaluation of pharmaceuticals in rivers of Eastern Ukraine. Hydrology, hydraulics and water resources in an uncertain environment. Abstract and Full paper in the CD – proceeding of the 5th International Conference on water resources and environmental research. 5 – 7 June, 2010, Quebec, Canada.

9.Budzinski, H., Soulier, C., Lardy, S., Capdeville, M.J., Tapie, N., Vrana, B., Miegge, C. and Ait Aissa, S. 2009. Passive sampler for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water, Abstract presented at the International Conference on Xenobiotics in the Urban Water Cycle, 11-13 March 2009, Cyprus.

10.Lees, P., Landoni, M.F., Ciraudel, J., Toutain, P.L., 2004. Pharmacodynamics and pharmacokinetics of nonsteroidal antiinflammatory drugs in species of veterinary interest. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics* 27, 479-490.

11.Nakada, N., Kiri, K., Shinohara, H., Harada, A., Kuroda, K., Takizawa, S., Takada, H., 2008. Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water – soluble molecular markers of sewage. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6347-6353

12.Clara M., Strenn B., Kreuzinger N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947-954.

13.Черкашина М.К., Виставна Ю.Ю. Правові проблеми скиду стічних вод у поверхневі водні об'єкти // Науковий вісник Чернівецького ун-ту. Вип.535. Правознавство. – Чернівці: Рута, 2009. – С.85-91.

14.Comeau F., Surette C., Brun G.L., Losier R., 2008. The occurrence of acidic drugs and caffeine in sewage effluents and receiving waters from three coastal watersheds in Atlantic Canada. *Sci. Total Environ.* 396, 132-146.

*Отримано 27.12.2010*