

5. Компания «Караван». – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kdst.ru/tehnicheskaya-podderdjka/tehnicheskaya-okumentatsiya/opisanie-musorovoza-ko-440v/musorovoz-ko-440v-chastj-2-.html>
6. Компания «Караван». – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://masters.donntu.edu.ua/2008/ggeo/minyailo/lib/st7.htm>
7. Справочник строительно-дорожной техники – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cdminfo.ru/spetstehnika/kommunalnaya-tehnika/1.8.1.-musorovozyi.html>
8. Грунтоведение: учебник [для студ. высш.учебн.завед.] / Под редакц. акад. Е.М. Сергеева – М: Изд-тво МГУ, 1983. – 392 с.
9. Баженов В. А., Ісаєнко В. М., Саталкін Ю. М., Трофімович В. В., Романова З. М., Навроцький В. М. Інженерна екологія: підручник/ В. А. Баженов, В. М. Ісаєнко, Ю. М. Саталкін, В. В. Трофімович, З. М. Романова, В. М. Навроцький. – Київ, 2006. – 492 с.
10. Стольберг Ф.В. Экология города: Учебник/ Ф.В. Стольберг. - К.: Либра, 2000. - 464 с.
11. В.Н. Бабаев, Н.П. Горох, Ю.Л. Коваленко, И.В. Коринько, А.С. Науменко, С.С. Пилиграмм, И.Е. Саратов, В.А. Ткачев, Л.Н. Шутенко, В.А. Юрченко. Полимерные отходы в коммунальном хозяйстве города: Уч. пособие / Коллектив авторов. - Харьков: ХНМХ, 2004. - 375 с.

*Стаття надійшла до редакції 22.03.2015 р.*

УДК 628.31

**Н. М. Самойленко**, к.т.н., проф., **І. А. Єрмакович**, асп. (НТУ «ХПІ»)

## **ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД ВІД ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ ПРОТИЗАПАЛЬНОЇ ТА ГОРМОНАЛЬНОЇ ДІЇ**

**N. Samoilenko, I. Yermakovych** (National technical university «Kharkiv polytechnic institute»)

## **WASTEWATER TREATMENT FROM PHARMACEUTICALS POLLUTANTS OF ANTI-INFLAMMATORY AND HORMONAL ACTION**

*Показана актуальність вирішення проблеми забруднення природних вод фармацевтичними препаратами та їх похідними. На модельних розчинах проведені експериментальні дослідження по електрохімічній деструкції двох поширених у стоках лікарень фармацевтичних забруднювачів, які входять у пріоритетний список контролюваного скиду. На основі аналізу з використанням сучасного аналітичного обладнання доведено, що анодне окислення забруднених фармпрепаратами розчинів приводить до повного розкладу політантів.*

**Ключові слова:** стічні води, фармацевтичні забруднювачі, електрохімічна деструкція

*Показана актуальность решения проблемы загрязнения природных вод фармацевтическими препаратами и их производными. На модельных растворах проведены экспериментальные исследования по электрохимической деструкции двух распространенных в больничных стоках фармацевтических загрязнителей, которые входят в приоритетный список контролируемого сброса. На основе анализа с использованием современного аналитического оборудования доказано, что анодное окисление загрязненных фармпрепаратами растворов, приводит к полному разложению поллютантов.*

**Ключевые слова:** сточные воды, фармацевтические загрязнители, электрохимическая деструкция.

*The urgency of solving the problem of natural waters pollution by pharmaceuticals and their derivatives was shown. Experimental studies were carried out on the model solutions by the electrochemical destruction of two prevalent in hospital pharmaceutical wastewater pollutants that are included in the priority list of controlled dumping. Based on the analysis using modern analytical equipment was proved that anodic oxidation of the solutions contaminated by pharmaceuticals leads to complete degradation of the pollutants.*

**Keywords:** wastewaters, pharmaceutical contaminants, electrochemical destruction

**Вступ.** В системі охорони здоров'я значне місце займає забезпечення населення фармацевтичними препаратами (ФП), об'єми яких постійно збільшуються та оновлюється по своєму асортименту. Щорічно у розвинутих країнах ЄС споживається декілька тисяч тон фармацевтичних препаратів. Серед них, наприклад, Диклофенаку вживається у Франції 22 640 кг ( 2010 р.), у Німеччині - 78 579 кг ( 2010 р.), у Іспанії - 17 396 кг (2010 р.), а Бета-естрадіолу тільки у Данії реалізується 119 кг (1998) [1]. Нестероїдні протизапальні засоби (НПЗЗ) у світі споживаються мільйонами людей. При цьому у США виписується більше 1 млрд. рецептів на рік для придбання НПЗЗ [2].

Згідно з результатами різного роду досліджень залишки ФП та їх похідних були виявлені в стічних водах, активному мулі, океанічних і річкових опадах, а також у фільтратах від міських звалищ в таких країнах як Франція, Німеччина, Великобританія, Данія, Голландія, Швеція та США. Деякі їх види були знайдені навіть у питних і льодовикових, підземних та океанічних водах [3,4,5]. На даний час у водних об'єктах Європи знайдено більше ніж 3000 хімічних речовин, що відносяться до лікарських засобів (ЛЗ) [5].

**Аналіз стану проблеми.** Згідно з опублікованими даними (Всесвітня організація охорони здоров'я) концентрації лікарських засобів в поверхневих, ґрунтових водах, а також частково очищеної води становлять менше  $0,1 \cdot 10^{-6}$  г / л (або 100 нг / л), а їх концентрації в очищеній воді, як правило, нижче  $0,05 \cdot 10^{-6}$  г / л (або 50 нг / л) [6]. Концентрація ж 17-бета естрадіолу у ґрунтових водах може становити від 6 до  $66 \cdot 10^{-6}$  г/л [7]. Навіть такий низький рівень забруднень вод при впливі на живий організм приводить до негативних наслідків.

Зменшення надходження фармацевтичних поллютантів у природні води пов'язано з державним регулюванням забруднення вод та розробкою ефективних систем очистки стоків від ФП та їх похідних. Так, зважаючи на особливу важливість питання міграції ФП з поверхневих джерел у підземні у ЄС розроблена програма по поглибленню досліджень у цій сфері та розробка

поліпшених схем водоочищення з ефективним видаленням фармацевтичних препаратів [8].

Основним нормативним документом встановлення рамок діяльності у сфері водної політики у ЄС є Директива 2000/60/ЄС, запровадження якої спрямовано на покращення екологічної якості поверхневих вод, а також на захист ґрунтових вод від забруднення. Директива ЄС по підземним водам (2006/118 / ЄС) встановлює екологічні цілі для захисту підземних вод і водних об'єктів та екосистем, які залежать від підземних вод. У напрямку виконання положень даних документів щодо ФП Європейська комісія з Водної Рамкової Директиви (2011 р.) внесла такі ЛЗ у перелік пріоритетних речовин, скид яких у навколишнє середовище контролюється: 17 альфа-етинілестрадіол ( $C_{\text{пов.вод}} = 3,5 \cdot 10^{-11}$  г/л); 17 бета-естрадіол ( $C_{\text{пов.вод}} = 4 \cdot 10^{-10}$  г/л); Диклофенак ( $C_{\text{пов.вод}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$  г/л).  $C_{\text{пов.вод}}$  - концентрація, яка допустима у поверхневих водах суші [9, 10, 11].

До теперішнього часу в Україні забруднення природних вод не розглядається у будь-яких нормативних документах. Але згідно Пропозиції до Базового плану адаптації екологічного законодавства України до законодавства Європейського Союзу, ці нормативні посилання набудуть чинності, як тільки набере чинності Угода про асоціацію між Україною та ЄС [12].

Головною причиною надходження ЛЗ та їх похідних в поверхневі води, є відсутність ефективної біологічної очистки на міських спорудах, які не призначені для видалення мікробабуднювачів у стічних водах. При цьому найбільший об'єм забруднених стоків та видів ФП поступає на них зі стічними водами лікарень та інших лікувальних установ [13]. Ще одним джерелом забруднення вод ФП є використання активного мулу з очисних споруд як добрив на сільськогосподарських угіддях, де вони можуть просочуватись крізь ґрунт до ґрунтових та підземних вод, таким чином забруднюючи останні [14]. Крім того, забруднювачі можуть накопичуватися на полігонах твердих побутових відходів, звалищах та таким чином становити загрозу не тільки для поверхневих, але й підземних вод [15]. Забруднення останніх наносить прямий ризик здоров'ю населення, оскільки підземні води є основним джерелом (близько 55%) для громадського споживання води у Європі, особливо влітку. [16].

Очистка стічних вод, забруднених ФП та їх похідними, може проводитись різними методами, що включають озонування, фотокаталітичну деструкцію, мембрану фільтрацію, зворотній осмос та ін. Кожен із них має свої переваги та недоліки, що вимагає від дослідників пошук нових способів видалення таких забруднювачів.

**Мета роботи.** Проведення методом анодного окислення очистки модельних стоків від нестероїдного протизапального засобу та гормонального препарату, що входять у пріоритетний список контрольованого скиду і відносяться до поширених забруднювачів лікарняних стоків.

Задачі дослідження:

- визначення якісного складу модельного розчину, а також концентрації забруднювачів, які у найбільшому ступеню наближались б до практично встановлених даних та відповідали умовам інструментального дослідження;
- розробка оптимальних режимів ведення процесу електрохімічної деструкції розчинів, що містять фармацевтичний забруднювач;
- проведення аналітичних досліджень по визначенню залишкових концентрацій фармацевтичного політанта у модельних розчинах та ступеню деградації фармпрепарату.

**Експериментальні дослідження та їх результати.** Дослідження проводились на модельних розчинах, які у якості забруднювачів містили: Диклофенак ( 0,5 - 10 мг/л) та Бета-естрадіол (0,5 - 10 мг/л). У дослідженні використовувалися порошкові фармацевтичні субстанції фірми Sigma-Aldrich (хімічна чистота 99,9%). Як електроліт застосовувалися солі хлориду натрію та сульфату натрію з концентрацією 300-1000 мг/л (фірма Merck KGaA, хімічна чистота 99,9 %).

Електрохімічні дослідження проводились у відкритій циліндричній скляній комірці об'ємом 250 мл. У якості робочих електродів використовувалися: стрижневий графітовий катод і дротяний платиновий анод (Pt), а також пластинчастий катод з високолегованої сталі і титановий решітчастий анод з оксидом рутенію ( $\text{RuO}_2$ ). Як джерело постійного струму застосовувався лабораторний прилад DC Power Supply model GPS-3030D. Процес проводився при таких параметрах: сила струму: 0,19-0,59 А ( $\text{RuO}_2/\text{Pt}$ ); напруга: 31,5 V ( $\text{RuO}_2/\text{Pt}$ ). Температура розчину – 25<sup>0</sup>С. Для перемішування розчину використовувалась лабораторна мішалка.

Ступень деградації забруднювача контролювався за допомогою рідинної хроматографії з ультрафіолетовим детектором на приладі Shimadzu HPLC, model LC-UV та рідинної хроматографії з мас-спектрометром типу LC-MS Waters QTOF Xevo G2, Waters Acquity UPLC.

В результаті дослідження було встановлено наступне.

1. Оптимальне значення концентрації Диклофенаку і Бета-естрадіолу у модельних розчинах, призначених для досліджень, складає 3 мг/л. Її порогова величина була обмежена граничною чутливістю аналітичного обладнання щодо цих речовин. Концентрації забруднювачів менше, ніж 0,5 мг/л виявилися неприйнятні для даного типу обладнання.

2. Найбільший ефект анодного окислення зазначених забруднювачів проявляється при використанні у якості електроліту солі хлориду натрію з концентрацією 500 мг/л.

3. Оптимальними режимами ведення процесу електрохімічної деструкції модельних розчинів, що містять Диклофенак і Бета-естрадіол, являються такі: сила струму 0,5 А, напруги - 31,5 V.

4. Повна деструкція обох препаратів фіксувалась при використанні титанового решітчастого аноду з покриттям оксидом рутенію ( $\text{RuO}_2$ ). Оптимальний час проведення повної електрохімічної деструкції для них - 10 хв.

5. Хроматографічні дослідження з використанням мас-спектрометричного аналізу, що проводились з ціллю якісної ідентифікації молекул Диклофенаку в оброблювальному розчині, підтвердили його розклад у процесі анодної деструкції при встановлених режимах (рис. 3)

На рис. 1 та 2 приведені хроматограми типу LC-UV препаратів Диклофенак (рис. 1) та Бета-естрадіол (рис. 2).

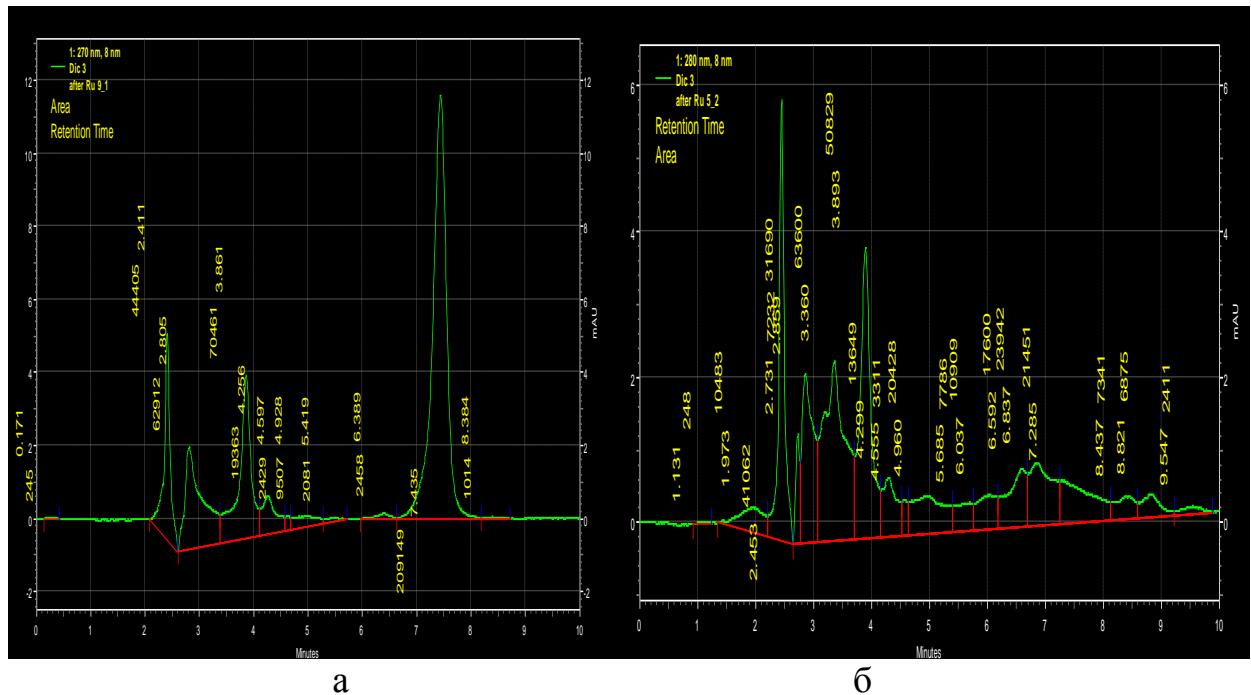


Рис. 1. Хроматограма типу LC-UV препарату Диклофенак до (а) та після проведення деструкції (б). Тривалість визначення – 7,4 хв. Довжина хвилі – 270 нм

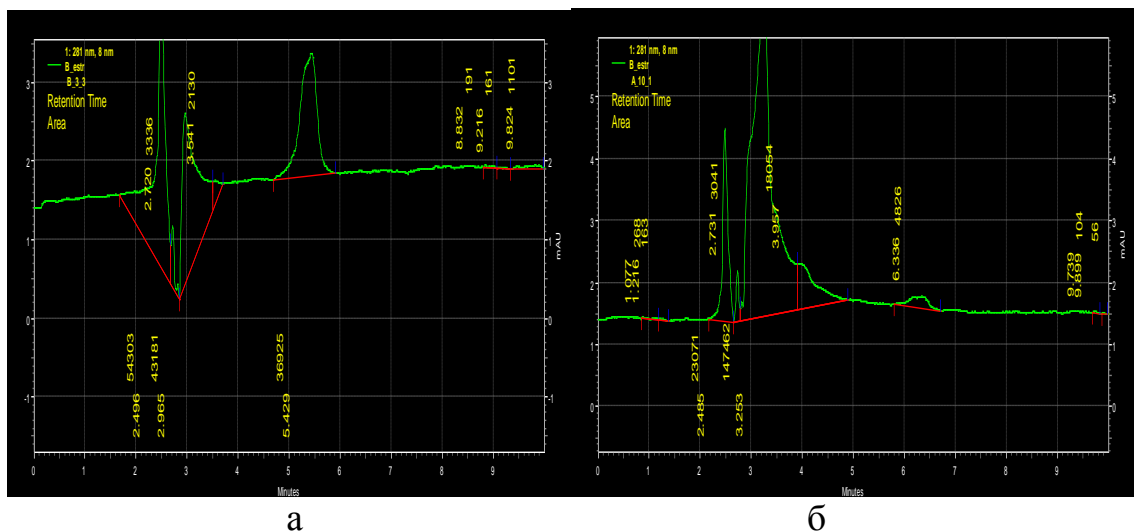


Рис. 2. Хроматограма типу LC-UV препарату Бета-естрадіол до (а) та після проведення деструкції (б). Тривалість визначення – 5,4 хв. Довжина хвилі – 281 нм



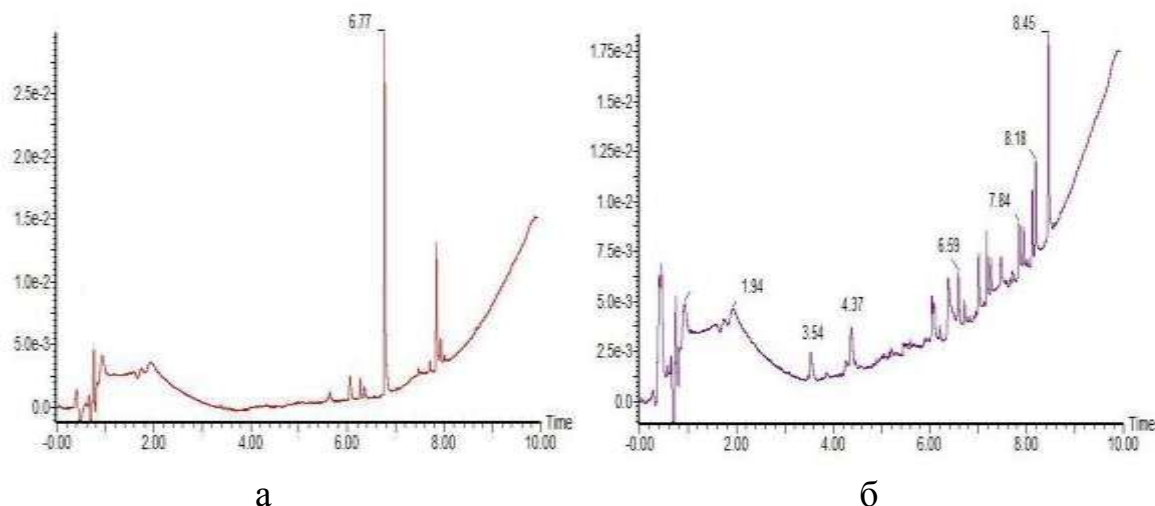


Рис. 3. Хроматограма типу LC-MS препарату Диклофенак до (а) та після проведення деструкції (б).

Тривалість визначення наявності препарату у пробі складала 6,77 хв. Довжина хвилі – 254 нм.

### Висновки

Забруднення природних вод фармацевтичними препаратами та їх похідними є актуальною проблемою сучасності і носить глобальний характер. При цьому найбільші об'єми фармацевтичних забруднень продукуються стоками лікарень та лікарняних установ. Очистка останніх доступними та розповсюдженими методами у місцях їх формування дозволила б зменшити надходження забруднених фармпрепаратів стічних вод на очисні споруди і, як наслідок, забруднення природних вод.

Експериментальні дослідження, проведені авторами статі, показують доцільність використання методу анодного окислення для деструкції Диклофенаку та Бета-екстрадіолу, які характерні для стоків лікарень та входять у пріоритетний список контрольованого скиду. Встановлено, що проведення даного процесу з використанням титанових анодів з покриттям оксиду рутенію на протязі 10 хв. у модельних розчинах, що містять 500 мг/л хлориду натрію, приводить до повної деструкції фармпрепаратів. Даний факт підтверджується аналітичними дослідженнями по визначенню наявності Диклофенаку та Бета-екстрадіолу у розчинах, які піддавались анодному окисленню.

Ці дослідження були виконані при грантовій підтримці Шведського інституту та Кристіанстадського Університету (Швеція).

### Список використаних джерел

1. Sheyla Ortiz de García. Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain / Sheyla Ortiz de García,

Gilberto Pinto Pinto // *Science of the Total Environment*. – 2013. – Vip.444. – S.451–465.

2. Ternes T. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry / T. Ternes, M. Bonerz, T. Schmidt // *Journal of Chromatography*. - 2001. - Vip. A, 938. - S.175-185.

3. Kristin McClellan, Rolf U. Halden. Pharmaceuticals and personal care products in archived U. S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey / Kristin McClellan, Rolf U. Halden // *Water Research*. –2010. - Vip.44. – S. 658-668.

4. David Bendz. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden / David Bendz // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – Vip.122. – S. 195-204.

5. Alistair B. A. Boxall. The environmental side effects of medication / Alistair B. A. Boxall // *EMBO reports VOL. 5*. – 2004. – Vip.12. – S. 1110-1116.

6. World Health Organization. Report Pharmaceuticals in drinking-water [Elektronnyy resurs]. – Rezhum dostupu: [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44630/1/9789241502085\\_eng.pdf?ua=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44630/1/9789241502085_eng.pdf?ua=1).

7. Amber Wise. Are Oral Contraceptives a Significant Contributor to the Estrogenicity of Drinking Water? / Amber Wise, Kacie O'Brien, Tracey Woodruff // *Environmental Science and Technology*. – 2011. Vip.45(1). – S. 51-60.

8. Гріщенко О. В. «Проблеми і технології знешкодження відходів фармацевтичної промисловості для запобігання забруднення навколишнього середовища» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://portal.tpu.ru:7777/science/konf/usovma/trud-10/section14-06.pdf>

9. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council [Elektronnyy resurs]. – Rezhum dostupu: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>.

10. Barrie M. Peake. Environmental Aspects of the Disposal of Pharmaceuticals in New Zealand Chemistry in New Zealand / Barrie M. Peake, Rhiannon Braund // *Chemistry in New Zealand*. – 2009. - Vip.2. – S. 58-63.

11. Falås P. Occurrence and reduction of pharmaceuticals in the water phase at Swedish wastewater treatment plants / P. Falås, H.R. Andersen, A. Ledin, J. la Cour Jansen // *Water Science and Technology*. – 2012. – Vip. 66. – S.783-791.

12. Samoilenko N. Analysis of studies in the field of wastewater pollution by pharmaceutical contaminants / Samoilenko N., Yermakovych I. // *Visnyk KhNU імені V. N. Karazina Seriia «Ekologiya»*. – 2014. Vip.11. - S. 101-106.

13. Єрмакович І. А. Вплив фармацевтичних препаратів та її похідних на навколишнє середовище / Н. Н. Самойленко, І. А. Єрмакович // *Вода і екологія: проблеми і рішення*. – 2014. – Вип.2. - С.78 – 87.

14. Xu J. Leaching potential of nonsteroidal anti-inflammatory drug in soils / J. Xu, L. Wu, W. Chen, A. C. Chang // *Environmental Toxicology Chemistry*. - 2010. Vip. 29 (4). – S. 800-807.

15. Jane A. Plant. Chemicals in the environment: implications for global sustainability / Jane A. Plant, Anna Korre, Shaun Reeder, Barry Smith and Nikolaos

Voulvoulis // Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B). – 2005. Vip. 114 B65.

16. EEA (the European Environment Agency) Report: Water resources across Europe — confronting water scarcity and drought // Denmark. – 2009. – Vip.2 - S. 55.

*Стаття надійшла до редакції 30.03.2015 р.*

УДК 662.641

**М. І. Сергієнко, інж., М. В. Бондаренко, магістр (НТУУ «КПІ»)**

## **ВИРОБНИЦТВО ПАЛИВНИХ БРИКЕТІВ З ВІДХОДІВ АКТИВНОГО МУЛУ**

**М. Serhiienko, M. Bondarenko** (National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»)

### **PRODUCTION OF FUEL PELLETS AS ALTERNATIVE ENERGY FROM WASTE ACTIVATED SLUDGE**

*В статті розглянуто доцільність використання відходів активного мулу для виробництва паливних брикетів як альтернативного виду палива. Наведені основні тепло-енергетичні характеристики брикетів в порівнянні з іншими видами палив.*

**Ключові слова:** активний мул, паливні брикети, тепло-енергетичні характеристики.

*В статье рассмотрена целесообразность использования отходов активного ила для производства топливных брикетов как альтернативного вида топлива. Приведены основные тепло-энергетические характеристики брикетов по сравнению с другими видами топлива.*

**Ключевые слова:** активный ил, топливные брикеты, тепло-энергетические характеристики

*The article describes the feasibility of using waste activated sludge for production of fuel briquettes as an alternative fuel. Considered their main fuel and energy characteristics and suitability of fuel briquettes for industrial and domestic use.*

**Keywords:** activated sludge, fuel briquettes, heat-energy characteristics of briquettes.

**Вступ.** В результаті паливно-енергетичної кризи яка склалася в промислово-побутовому секторі України в останній час, виникає потреба негайного розв'язання цієї проблеми, за рахунок альтернативних джерел енергії таких як: видобуток сланцевого газу та паливних сланців, бурого вугілля, торфу, біогазу та паливних брикетів з різноманітних відходів виробництв.

Особливу увагу привертає до себе перспективний напрямок виготовлення паливних брикетів з відходів високо-калорійного активного мулу станцій аерації України. Відходи активного мулу на мулових майданчиках України