Farmaceutyki w ściekach z małej oczyszczalni ścieków w kontekście nowelizacji Dyrektywy ściekowej

Pharmaceuticals in wastewater from a small wastewater treatment plant in the context of the new Wastewater Directive

MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA, TOMASZ KAMIZELA

DOI 10.36119/15.2024.9.5

Obecnie w krajach członkowskich Unii Europejskiej trwają prace nad aktualizacją Dyrektywy ściekowej UE Nr 91/271/EWG dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych. Proponowane zmiany, obejmują między innymi monitorowanie stężenia mikrozanieczyszczeń, istotnych dla zdrowia człowieka, w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do wód powierzchniowych. Wymienia się przy tym mikrozanieczyszczenia należące do grupy farmaceutyków i kosmetyków a także mikroplastik. W badaniach farmaceutyków proponuje się ograniczenie zakresu analiz do oznaczania 12 związków, ale w ściekach identyfikowane są także inne związki aktywne z tej grupy mikrozanieczyszczeń. Celem badań było określenie stężenia farmaceutyków w ściekach pobranych z przykładowej małej oczyszczalni ścieków. W analizie jakościowej zidentyfikowano występowanie 89 związków należących do różnych grup związków aktywnych. W analizie ilościowej poszczególnych związków wykazano zróżnicowane stężenia: od poniżej granicy oznaczalności do 2,0 µg/L.
Słowa kluczowe: farmaceutyki, ścieki, dyrektywa ściekowa, LC-MS/MS

Work is currently underway in European Union member states to update the EU Wastewater Directive No. 91/271/EEC on urban wastewater treatment. The proposed changes, among other things, include monitoring the concentration of micropollutants relevant to human health, in treated wastewater discharged to surface waters. This includes micropollutants belonging to the group of pharmaceuticals and cosmetics, as well as microplastics. The study of pharmaceuticals proposes to limit the scope of analysis to the determination of 12 compounds, but other active compounds from this group of micropollutants are also identified in wastewater. The purpose of this study was to determine the concentration of pharmaceuticals in wastewater collected from an example small wastewater treatment plant. The qualitative analysis identified the presence of 89 compounds belonging to different groups of active compounds. Quantitative analysis of individual compounds showed varying concentrations: from below the limit of quantification to 2.0µg/L.
Keywords: pharmaceutics, wastewater, Wastewater Directive, LC-MS/MS

Wprowadzenie

Dyrektywa UE Nr 91/271/EWG z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych została opracowana ponad 30 lat temu [1]. Po dokonaniu przeglądu efektów działań podejmowanych w ramach tej dyrektywy stwierdzono, że konieczna jest jej nowelizacja. Proponowane zmiany, obejmują monitorowanie mikrozanieczyszczeń istotnych dla zdrowia człowieka oraz bilans energetyczny oczyszczalni [2]. Planuje się, aby do 2030 r., 50% oczyszczalni, dla których wartość RLM wynosi co najmniej 100 000 wyposażyć w urządzenia do trzeciego stopnia oczyszczania. W dalszej perspektywie duże oczyszczalnie (RLM > 100 000) powinny stosować oczyszczanie trzeciego stopnia, a ponadto dla tych oczyszczalni wprowadzony zostanie obowiązek stosowania dodatkowych procesów oczyszczania (czwarty stopień) w odniesieniu do mikrozanieczyszczeń oraz mikroplastiku. Tym obowiązkiem zostaną prawdopodobnie objęte oczyszczalnie o wartości RLM w granicach od 10 000 do 100 000 do końca 2040 r. Uwzględniona zostanie przy tym lokalizacja oczyszczalni i dotyczyć będzie obszarów, gdzie nagromadzenie mikrozanieczyszczeń stanowi zagrożenie dla środowiska lub zdrowia człowieka. Wymienia się przy tym mikrozanieczyszczenia należące do grupy farmaceutyków oraz kosmetyków [2]. Należy podkreślić, że wymienione grupy mikrozanieczyszczeń obejmują kilkanaście tysięcy związków aktywnych, których identyfikacja jest trudna na obecnym etapie możliwości analitycznych. Wśród farmaceutyków wymienia się środki niesteroidowe, takie jak: przeciwbólowe, przeciwzapalne, antydepresyjne, beta-blokery, regulatory lipidów i antybiotyki oraz leki steroidowe, takie jak hormony [3,4,5]. Do grupy kosmetyków natomiast można zaliczyć środki zapachowe, filtry UV, środki dezynfekcyjne, konserwanty, cząstki mikroplastiku i nanometali [6,7]. Mikroplastik stwarza zagrożenie dla środowiska wodnego nie tylko wynikające z obecności cząstek, ale także ze względu na wymywanie plastyfikatorów, barwników, antyutleniaczy, a w tym: węglowodorów, ftalanów, związków fenolowych i akrylowych [8,9]. W odniesieniu do farmaceutyków, w proponowanej nowelizacji dyrektywy ściekowej planuje się ograniczenie zakresu analiz do oznaczania 12 związków pogrupowanych w dwie kategorie [2]. Do pierwszej zalicza się osiem farmaceutyków, a do drugiej – dwa farmaceutyki i dwa związki stosowane nie tylko do produkcji leków, ale także preparatów kosmetycznych i antykorozyjnych. Spośród farmaceutyków pierwszej kategorii wymienia się takie, jak: Amisulpryd, Carbamazepine, Citalopram, Clarythromycine, Diklofenak, Hydrochlorotiazyd, Metaprolol, Wenlafaksyna. Do drugiej planuje się zaliczyć Candesartan

Prof. dr hab. inż. Maria Włodarczyk-Makuła, https://orcid.org/0000-0002-3978-2420, e-mail: m.wlodarczyk-makula@pcz.pl,
Dr hab. inż. Tomasz Kamizela, prof. PCz, https://orcid.org/0000-0001-8756-0382 – Politechnika Częstochowska, Częstochowa, email: tomasz.kamizela@pcz.pl

i Irbesartan oraz Benzotiazol i mieszaninę dwóch pochodnych metylowych tego związku (4-metylobenzotriazol i 6-metylobenzotriazol). W nowelizacji dyrektywy prawdopodobnie nie będzie podanych dopuszczalnych stężeń tych związków, a jedynie wymagany stopień usunięcia. Proponuje się, że minimalny stopień usunięcia powinien być na poziomie 80% z tym, że winien on dotyczyć co najmniej 6 związków, a liczba analizowanych z kategorii pierwszej powinna być dwukrotnie wyższa niż związków należących do kategorii drugiej [2]. Należy podkreślić, że obecnie farmaceutyki w ściekach nie są monitorowane i systematycznie analizowane. Jest to związane nie tylko z brakiem obowiązku kontroli, ale także z ograniczonym dostępem do aparatury analitycznej. Badania są wyrywkowe i często skupiają się na farmaceutykach zawierających inne składniki aktywne niż proponowane w znowelizowanych przepisach [10, 11]. W procesach oczyszczania ścieków stosowanych obecnie w konwencjonalnych oczyszczalniach (także tych z podwyższonym usuwaniem biogenów), farmaceutyki są usuwane w różnym stopniu, ale niewystarczającym dla ochrony jakości wód odbiorników. Stopień usunięcia zależy od początkowego stężenia i rodzaju związku oraz rodzaju stosowanego procesu [12, 13]. W celu zapewnienia wysokoefektywnego usuwania tych związków w oczyszczalniach, konieczne będzie zastosowanie dodatkowych procesów. Zatem wymagania związane z wdrożeniem aktualizacji dyrektywy ściekowej będą wyzwaniem analitycznym oraz technologicznym dla wielu oczyszczalni ścieków. Celem pracy była identyfikacja jakościowo-ilościowa farmaceutyków w ściekach pobranych z małej oczyszczalni ścieków.

Materiał i metodyka

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków pobranych z małej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w południowej części Polski. Przepustowość oczyszczalni wynosi 700 m^3/d. Pobór ścieków odbywał się jako próbka chwilowa ze strumienia ścieków odprowadzanych z oczyszczalni do odbiornika. Próbki pobrano do pojemnika i przechowywano w zaciemnionym miejscu w temperaturze 5°C do momentu wykonania ekstrakcji matrycy organicznej ze ścieków. Oznaczenia jakościowo-ilościowe farmaceutyków prowadzono w akredytowanym laboratorium. Metodyka oznaczania polegała na ekstrakcji SPE oraz oznaczaniu jakościowo-ilościowym z wykorzystaniem układu cieczowej chromatografii z podwójnym spektrometrem masowym tzw. układzie kwadropulowym LC-MS/MS. Metodyka analityczna była zgodna z zaleceniem EPA 1694:2007. Wartości LOQ były w zakresie od 5 do 20 ng/L. Analiza obejmowała farmaceutyki, które są wymienione w proponowanej nowelizacji Dyrektywy ściekowej oraz innych związków, które zidentyfikowano w próbkach.

Wyniki badań

W badanych ściekach zidentyfikowano jakościowo 89 związków, które są składnikami aktywnymi środków farmaceutycznych. Wśród nich występowały środki przeciwzapalne, pochodne benzopiazepin, antybiotyki, przeciwbólowe, hormony, przeciwpasożytnicze, β-blokery i inne. Stężenia poszczególnych związków były zróżnicowane.

W odniesieniu do farmaceutyków, które będą ujęte w nowych przepisach dotyczących ścieków potwierdzono obecność wszystkich dwunastu związków. Sumaryczne stężenie tych związków sięgało 1.6μg/L. W największym stężeniu wystąpił Diclofenak, w następnej kolejności – Carbamazepine oraz mieszanina benzotriazoli. W tabeli 1 przedstawiono poszczególne farmaceutyki proponowanych w nowelizacji Dyrektywy ściekowej oraz ich zastosowanie.

Uwzględniając możliwy dobowy przepływ ścieków w oczyszczalni, ładunek tych farmaceutyków odprowadzany wraz ze ściekami oczyszczonymi do odbiornika może sięgać 1,1g/d (0,4 kg/rok).

Spośród farmaceutyków, największą liczbę związków zidentyfikowano z grupy antybiotyków. Były to antybiotyki makrolidowe, tetracyklinowe sulfonamidowe, β – laktamowe i z grupy linkozamidów oraz fluorochinolonów (tabela 2).

Antybiotyki i środki przeciwbakteryjne, spośród zidentyfikowanych związków, były oznaczone w najwyższych stężeniach. Sumaryczne stężenie farmaceutyków wymienionych w tabeli, z wyłączeniem Clarythromicine (wymienionej w tabeli 1), sięgało 3.2 μg/L. Stężenia poszczególnych związków były w zakresie od 0.005 do 1.0 μg/L. Szczególnie wysokie stężenie odnotowano w przypadku Amoxycycliny, Doxycycliny oraz Sulfamethaxazolu.

W badanych ściekach dużą grupę stanowiły leki antydepresyjne z grupy pochodnych benzo-1,4-diazepiny. Zidentyfikowano 10 składników aktywnych. Wyróżniają się one szerokim spektrum działania i są stosowane jako środki przeciwdrgawkowe, uspokajające, przeciwlękowe, nasenne i obniżające napięcie mięśniowe. Były to takie preparaty, jak: Fluoxetine, Fluvoxamine, Diazepam Carbamazepine, Gabapentin Lamotrigine, Bromazepam Epoxycarbamazepine Zolpidem Lorazepam Alprazolam oraz 10, 11 Dihydro-10, 11 dihydroxy-5H-dibenzo(b,f)azepin. Sumaryczne stężenie dwunastu ww. związków sięgało 1.5μg/L. W literaturze najczęściej opisuje się stężenie karbamazepiny jako wskaźnika dla całej grupy farmaceutyków psychotropowych. Jednak w podobnym stężeniu do karbamazepiny występował lek o nazwie Lamotrigine. Należy pokreślić, że w czasie pandemii wywołanej wirusem SARS-COV 2,a także obecnie, leki te są bardzo często stosowane. Ma to swoje odzwierciedlenie w potwierdzonej obecności w wodach powierzchniowych. To z kolei wynika z wysokich stężeń tych związków w ściekach surowych oraz oczyszczonych odprowadzanych z oczyszczalni [3,6,8].

Tabela 1. Stężenie farmaceutyków proponowanych w nowelizacji Dyrektywy ściekowej

Kategoria I		Kategoria II	
Grupa	Farmaceutyk	Grupa	Farmaceutyk
Przeciwpsychotyczne	Amisulpryd	Antagoniści receptora AT1 angiotensyny II (hipotensyjne)	Cardasartan
Antydepresyjne	Wenlafaxine		Irbesartan
Antydepresyjne	Citalopram	Inhibitory korozji, stabilizatory światła dodatki do tworzyw sztucznych kosmetyków, detergentów, farmaceutyków materiałów budowlanych i części samochodowych.	Benzotriazol
B – blokery	Metoprolol		
Przeciwdrgawkowe	Carbamazepine		
Antybiotyki makrolidowe	Clarythromycin		Mieszanina 4-methylbenzotriazolu i 6-methylbenzotriazolu
Niesteroidowe leki przeciwzapalne NLPZ	Diclofenac		
Regulujące ciśnienie krwi	Hydrochloritiazide		

Tabela 2. Antybiotyki zidentyfikowane w ściekach

Grupa	Farmaceutyk	Grupa	Farmaceutyk
Antybiotyki makrolidowe	Erythromycin	Antybiotyki tetracyklinowe	Doxycline
			Oxytetracycline
	Azithromycin		Tetracycline
	Roxythromycin		Chlortetracycline
	Spiramycin	Antybiotyki z grupy linkozamidów	Lincomycin
	Clarithromycin		
Antybiotyki makrolidowe (dla zwierząt)	Tylosin		Clindamycin
Antybiotyki sulfonamidowe	Sulfamethizide	Antybiotyki β-laktamowe	Amoxicilline
	Sulfamethaxazole		Penicillin
	Trimethroprim	Antybiotyki fluorochinolowe	Ofloxacin
	Sulfamerazine		Danofloxacin
	Sulfadimidine		Enrofloxacin
Przeciwbakteryjne (bakterie beztlenowe)	Metronidazole		Ciprofloxacin

W badanych ściekach wykazano także obecność środków przeciwbólowych, w tym także opioidowych. Stężenie Diklofenaku przekraczało 1.0μg/L, a oprócz tego zidentyfikowano Ketoprofen, i Paracetamol, a także kwas Niflumowy. Spośród opioidowych preparatów przeciwbólowych w wysokim stężeniu, przekraczającym 1.0μg/L, wystąpił O-desmethyltramadol (pochodna tramadolu).

W ściekach odnotowano także występowanie hormonów androgennych, takich jak: Norethisterone, Testosterone, Progesterone, Androstenedione, Androsterone, Altrenogest oraz Levonorgestrel. Stężenie sumaryczne tych związków jednak było stosunkowo niskie i nie przekraczało 0.2μg/L. W tabeli 3 przedstawiono listę oznaczonych hormonów, β-blokerów i leków rozszerzających naczynia krwionośne oraz stymulantów obwodowego układu nerwowego, które oznaczono w badanych ściekach.

W zakresie związków kontrastowych o szerokim zastosowaniu jako środki cieniujące, stosowane w diagnostyce obrazowej chorób przewodu pokarmowego, układu moczowo-płciowego i naczyń krwionośnych oraz tomografii komputerowej zidentyfikowano dwa z nich (Iohexol i S-lopamidol). Jednak mimo tego, że były to tylko dwa specyfiki, ich stężenia były wysokie i sumaryczne sięgało 2.2μg/L. Kolejną grupą zidentyfikowanych preparatów były środki przeciwpasożytnicze, w tym także leki stosowane w weterynarii oraz przeciwgrzybicze. Do przeciwpasożytniczych zalicza się: Albendazole, Triclabendaziole, Levamisole, Fenbandazole, Parconazole, Moxidectim, Dicyclanil, a przeciwgrzybiczych – Clotrimazole. Stężenia tych związków były stosunkowo niskie i sumaryczne stężenie nie przekraczało 0,15μg/L.

Dane literaturowe potwierdzają występowanie farmaceutyków w wodach powierzchniowych oraz w ściekach oczyszczonych, które są wprowadzane do tych odbiorników [13, 14]. Stężenia tych związków są zróżnicowane od kilku do kilkuset nanogramów w litrze w zależności od lokalizacji, użytkowania terenu oraz rodzaju analizowanych związków. Głównym źródłem zanieczyszczenia wód farmaceutykami sa ścieki z produkcji farmaceutyków oraz ścieki szpitalne i komunalne. Dotyczy to nie tylko aglomeracji, ale także mniejszych jednostek osadniczych [15]. Ścieki nawet w wysokim stopniu oczyszczone pod względem podstawowych wskaźników zanieczyszczeń mogą wnosić duży ładunek farmaceutyków do wód powierzchniowych. Należy uwzględnić, że wzdłuż biegu rzeki znajduje się często kilka punktów odprowadzania ścieków co może spowodować, że ładunek farmaceutyków wprowadzanych do wód na całym biegu rzeki może być znaczący. Ponadto w ściekach obecne są także inne mikrozanieczyszczenia, takie jak związki per i polifluorowane (PFAS/PFOS), które stanowią dodatkowe obciążenie dla jakości wód odbiornika. Jest to istotny problem ponieważ niektóre części wód powierzchniowych stanowią źródło wody dla stacji uzdatniania wody do spożycia [16, 17].

Tabela 3. Hormony, β-blokery, leki rozszerzające naczynia krwionośne oraz stymulatory obwodowego układu nerwowego zidentyfikowane w badanych ściekach

Grupa	Farmaceutyk	Grupa	Farmaceutyk
Hormony androgenne	Norethisterone	B – blokery	Alenolol
	Testosterone		Propranolol
	Progesterone		Sotalol
	Androstenedione		Metoprolol
	Androsterone		Acebutalol
Hormon androgenny (u zwierząt)	Altrenogest		Kwas Atenolowy
Progestageny	Levonorgestrel	Leki rozszerzające naczynia krwionośne	Nafronyl
Stymulatory obwodowego układu nerwowego	Paraxanthine		Buflomedil
	Caffeine	Metabolit nikotyny	Cotinine

Podsumowanie

Wstępne badania screeningowe dotyczące identyfikacji farmaceutyków w ściekach z małej oczyszczalni wykazały, że w ściekach występują w ilościach oznaczalnych farmaceutyki nie tylko te, które proponowane są do nowelizacji dyrektywy ściekowej, ale także inne związki w równie wysokich stężeniach. Sumaryczne stężenie 12 farmaceutyków, które wymienione będą w nowych przepisach prawnych sięgało 1.6μg/L. Sumaryczne stężenie 24 zidentyfikowanych antybiotyków i środków przeciwbakteryjnych wynosiło 3.2μg/L. W ściekach obecne były także pochodne benzodiazepiny, leki antydepresyjne, hormony, β-blokery, farmaceutyki przeciwpasożytnicze i przeciwgrzybicze. Zatem propozycja wprowadzenia do przepisów prawnych dotyczących ścieków dwunastu farmaceutyków jest niewystarczająca dla skutecznej ochrony środowiska wodnego przed zanieczyszczeniem tymi związkami. Należy dodać, że badania potwierdziły obecność farmaceutyków w ściekach oczyszczonych w małej oczyszczalni ścieków, które prawdopodobnie nie będą objęte regularnym badaniem monitoringowym.

Pracę wykonano w ramach subwencji statutowej Politechniki Częstochowskiej.

LITERATURA

[1] Dyrektywa Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych (91/271/EWG)

[2] Proposal for a Directive Of The European Parliament And Of The Council. Concerning urban wastewater treatment (recast), Brussels, COM(2022) 541 final, 2022/0345 (COD)

[3] Z. Moldovan, R. Chira, A. C. Alder, Environmental exposure of pharmaceuticals and musk fragrances in the Somes River before and after upgrading the municipal wastewater treatment plant Cluj-Napoca, Romania, Environmental Science and Pollution Research, 2009, 16, 1, 46–54 doi 10.1007/s11356-008-0047-7

[4] I.C.Vasilachi, D.M. Asiminicesei, D.I. Fertu, M. Gavrilescu, Occurrence and Fate of Emerging Pollutants in Water, Environment and Options for their Removal, Water, 2021, 13, 181. https://doi.org/10.3390/w13020181

[5] F. Kaczala, S. E. Blum, The Occurrence of Veterinary Pharmaceuticals in the Environment: A Review, Current Analytical Chemistry, 2016, 12, 169-182

[6] I. Lozano, C. J. Pérez-Guzmán, A. Mora. J. Mahlknecht, C. L. Aguilar, P. Cervantes-Avilés, Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes, Science of The Total Environment, 2022, 827, 25,154348.

[7] J.M. Brausch, G.M. Rand, A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity, Chemosphere, 2011, 82, 1518-1532.

[8] K. Gani, T. Muzamil, K. Vinay, A.A. Kazmi, Occurrence of phthalates in aquatic environment and their removal during wastewater treatment processes: a review, Environmental Science and Pollution Research 24 (2017) 17267–17284.

[9] M. Kida, P. Koszelnik, Investigation of the presence and possible migration from microplastics of phthalic acid esters and polycyclic aromatic hydrocarbons. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29, 599-611.

[10] M. Włodarczyk – Makuła, A. Popenda, E. Wiśniowska, Removal of Emerging Contaminants (Ecs) and Endocrine Disrupting Compounds (EDC) from Wastewater in the Aspect of Water Protection, International Journal of Concervation Science, 2021, 12, 1, 731-744.

[11] B. Macherzyński, M. Wszelaka-Rylik, M. Włodarczyk-Makuła, D. Górecka-Andrzejewska, Removal of chemotherapeutic agents in an integrated process of coagulation and sorption, Desalination and Water Treatment, 2021, 232, 256–263.

[12] P. K. Pandis, Ch. Kalogirou, E, Kanellou, Ch, Vaitsis, M, G. Savvidou, G, Sourkouni, A,A. Zorpas, Ch,Argirusis, Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review, ChemEngineering, 2022, 6, 8. https://doi.org/10.3390/chemengineering6010008

[13] N.H. Tran, H. Chen, M. Reinhard, F. Mao, K.Y-H Gin, Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes, Water Research, 104 (2016) 461–472.

[14] J.L Tadeo, C. Sanchez-Brunete, B. Albero, A.I. Garcia-Valcarcel, R.A. Perez, Analysis of emerging organic contaminants in environmental solid samples, Central European Journal of Chemistry, 10, 3 (2012) 480-520.

[15] J. Pawełek i inni, Techniczne i ekonomiczne aspekty zastosowania innowacyjnej metody ozonowania do usuwania wybranych farmaceutyków ze ścieków – badania w skali ułamkowo-technologicznej w oczyszczalni ścieków Jaworzno Dąb, Instal, 7-8 (2021) 33-38 doi: 10.36119/15.2021.7-8.5

[16] Włodarczyk – Makuła M., Zimoch I., Natonek J., Kręcichwost S., PFAS per – and polyfluoroalkyl new compounds in the Drinking Water Directive – screening studies of surface and underground water resources, Desalination and Water Treatment, 301, (2023) 14-22, doi: 10.5004/dwt.2023.29466

[17] M. Włodarczyk – Makuła M., I. Zimoch, Perfluorowane związki organiczne PFAS – nowe wyzwanie w przygotowaniu wody do spożycia, Instal, 1, (2024) 44-47, doi: 10.36119/15.2024.1.6

■