

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Skuteczność użycia sorbentu w procesie uzdatniania wody podczas awaryjnego skażenia paracetamolem

Efficacy of sorbent use in water treatment during accidental contamination with paracetamol

Martyna Warszewska, Anna Zima

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Węgiel aktywny jest najczęściej wykorzystywanym związkiem w procesie uzdatniania wody, poprzez proces adsorpcji usuwa nagromadzone zanieczyszczenia. W niniejszej pracy badano efektywność adsorpcji paracetamolu na węglu aktywnym w przypadku awaryjnego skażenia. Pomiary wykonano wykorzystując metodę woltamperometrii. Efektywność adsorpcji badano w zależności od czasu kontaktu adsorbentu z substancją analizowaną oraz w zależności od stężenia paracetamolu. Na efektywność procesu ma wpływ ilość zastosowanego adsorbentu, czas kontaktu z substancją oraz jego stężenie.

ABSTRACT: Activated carbon is the most commonly used compound in the water treatment process, which removes accumulated impurities by means of adsorption. The effectiveness of adsorption of paracetamol on activated carbon in case of emergency contamination was investigated. Measurements were made using the voltammetry method. Adsorption efficiencies were tested according to the time of adsorbent exposure and the concentration of paracetamol. The effectiveness of the process is affected by the amount of adsorbent used, the time of contact with the substance and its concentration.

Słowa kluczowe: paracetamol, adsorpcja, woltamperometria, węgiel aktywny

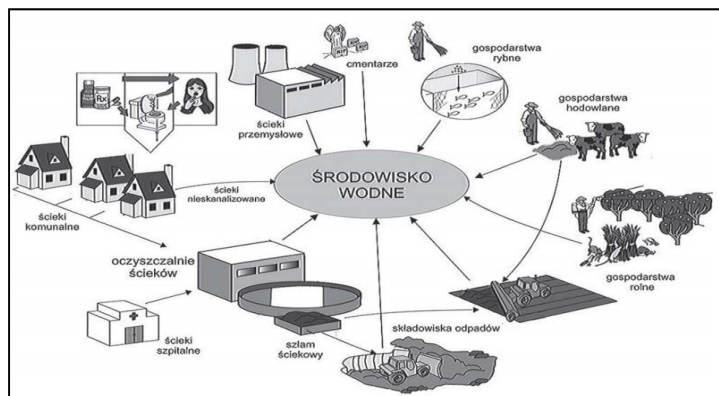
1. Wstęp

Według badań Polska w 2015 roku zajmowała szóste miejsce w Europie pod względem sprzedaży farmaceutyków, przy czym 34% spośród sprzedawanych leków jest ogólnodostępnych, a wśród nich 26% stanowią leki przeciwbólowe [1]. Ze względu na prężny rozwój przemysłu farmaceutycznego i wzrastającą konsumpcję farmaceutyków, problem ich obecności w wodach gruntowych stał się istotny dla ekologii oraz ludzi.

1.1. Źródła farmaceutyków w środowisku wodnym

Farmaceutyki trafiają do ścieków głównie ze szpitali, gospodarstw domowych, zakładów przemysłowych czy hodowli zwierząt. Regularnie pojawiają się w formie niezmienniczej lub w postaci metabolitów wydalanych przez ludzi oraz zwierzęta. W wielu domach, szpitalach, ośrodkach zdrowia czy ośrodkach weterynaryjnych przeterminowane leki usuwane są bez uwzględnienia wcześniejszej utylizacji. Zazwyczaj wyrzucane są do toalet, zlewów czy też bezpośrednio jako odpady na wysypiska komunalne.

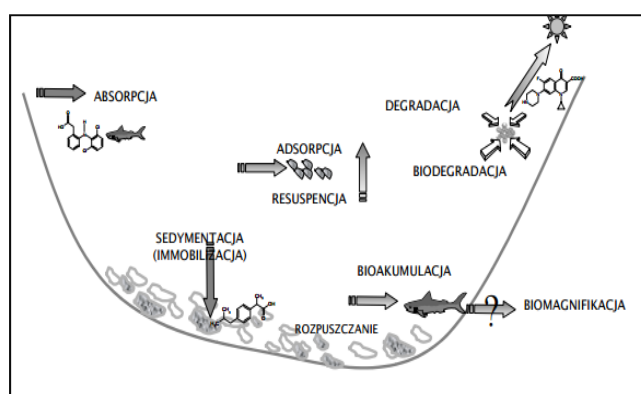
W ciągu roku na wysypiskach gromadzi się ich ponad 5 tysięcy ton [1,2]. Rysunek 1 przedstawia źródła pochodzenia leków, które pojawiają się w środowisku wodnym.



Rys.1 Źródła farmaceutyków w środowisku wodnym [3].

Ze ścieków o niewielkim stopniu zanieczyszczenia substancjami leczniczymi możliwe jest praktycznie całkowite ich wyeliminowanie. Oczywiście, sprawność procesu jest inna dla każdego farmaceutyka. Jednak przy wysokim stopniu skażenia, oczyszczalnie ścieków mogą sobie nie poradzić z ich eliminacją. Większość oczyszczalni w Polsce czy też w całej Europie wykorzystuje konwencjonalne metody oczyszczania. Te metody składają się z etapów tj. oczyszczanie fizyczne i chemiczne (adsorpcja, koagulacja, sedymentacja, filtracja). Tylko nieliczne oczyszczalnie wykorzystują nowoczesne metody usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych (tj. ultrafiltracja, nanofiltracja, ozonowanie, odwrócona osmoza), co wynika z wysokich kosztów prowadzenia wymienionych procesów [3]. Schemat transportu oraz procesy jakim ulegają środki lecznicze w środowisku wodnym przedstawiono na rysunku 2.

Nieusunięte farmaceutyki wraz z oczyszczonymi ściekami komunalnymi wędrują do wód powierzchniowych (tam ich stężenia wahają się na poziomie ng/L lub $\mu\text{g/L}$). Nawet w niewielkich ilościach, wywierają niekorzystny wpływ na organizmy żywe, ponieważ należą do substancji czynnych biologicznie. Wpływają na zaburzenia endokrynologiczne organizmów, toksyczność chroniczną oraz nabywanie odporności na bakterie i patogeny. Mogą ulegać akumulacji w systemach wodnych i wywierać negatywne skutki na ekosystem. Oprócz toksyczności wobec organizmów, wykazują również fitotoksyczność [3,4].



Rys.2 Występowanie oraz transport pozostałości środków farmaceutycznych w środowisku wodnym [5].

W Polsce pierwsze prognozy dotyczące farmaceutyków występujących w środowisku ukazały się w 2001 roku. Wcześniej zaobserwowano obecność substancji leczniczych w rzekach oraz ściekach oczyszczonych w innych państwach. Jako pierwsze, w 1976 roku, zwróciły uwagę na ten problem

Stany Zjednoczone, które zaobserwowały obecność kwasu klofibrowego w ściekach oczyszczonych [4].

Niestety obecność substancji farmaceutycznych została zidentyfikowana również w wodach pitnych. Woda zawierająca substancje lecznicze powoduje uodparnianie się społeczeństwa na dane leki, co prowadzi do konieczności stosowania większych dawek lekarstw. Picie takiej wody jest szczególnie niebezpieczne dla kobiet w ciąży, niemowląt, dzieci, ludzi starszych, osób z niewydolnością wątroby oraz nerek [6].

1.2. Proces uzdatniania wody

Technologiczny proces uzdatniania wody składa się z kilku etapów, początkowo surowa woda poddawana jest wstępnemu ozonowaniu, które ma na celu zabicie bakterii. Następnie dodawane są koagulanty, które skleją zawieszony w wodzie osad, w tym momencie dodaje się również węgiel aktywny, dzięki czemu eliminuje się związki takie jak metale ciężkie czy zanieczyszczenia organiczne. W następnej kolejności zachodzi filtracja, podczas której na filtrach zatrzymywane są resztki osadu. Na tym etapie woda jest już przejrzysta jednak musi zostać odkażona, ponieważ może zawierać żywe bakterie, dlatego poddaje się ją dezynfekcji z wykorzystaniem chloru. Po takim procesie uzdatniona woda jest rozprowadzana siecią wodociągową [7,8].

1.3. Oczyszczanie wody przy użyciu węgla aktywnego

Aby usunąć zanieczyszczenia obecne w wodzie stosuje się proces adsorpcji, w którym na powierzchni ciała stałego gromadzi się nadmiar substancji. Do tego procesu wykorzystuje się związki zwane sorbentami, którymi są ciała porowate o dużej powierzchni właściwej. Zdolność adsorpcji wzrasta wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej związku. Najlepszym sorbentem, który stosuje się w technologii uzdatniania wody jest węgiel aktywny. Może on występować w trzech formach: granulowanej (GWA), formowanej i pylistej (PWA). Pierwszy typ węgla jest stosowany w zakładach uzdatniania wody, gdzie wypełnia złoża filtrów. Węgiel aktywny umożliwia usunięcie większości związków organicznych, pestycydów, węglowodorów alifatycznych

i aromatycznych, a także metali ciężkich. W Polsce nie jest on produkowany na masową skalę dla celów uzdatniania wody. Węgla dostarczane do zakładów uzdatniania wody mimo swoich dobrych właściwości sorpcyjnych charakteryzują się słabymi właściwościami mechanicznymi, co uniemożliwia ich regenerację.

W Zakładzie Uzdatniania Wody w Dobczycach węgiel aktywny używany jest w sytuacjach awaryjnych, kiedy dochodzi do skażenia wody niebezpiecznymi substancjami, ze względu na wysokie koszty związane z jego produkcją i zastosowaniem [9,10].

1.4. Charakterystyka badanej substancji

Paracetamol jest aktywnym metabolitem fenacetyny (pochodna p-aminofenolu) o silnym działaniu przeciwbólowym i przeciwgorączkowym. W około 95% wchłaniany jest z jelit. Jego biotransformacja zachodzi w wątrobie, gdzie ulega sprzężeniu z kwasem glukuronowym. W przypadku przedawkowania paracetamolu kończą się zapasy glukuronianów i powstaje wolny, silnie elektrofilowy metabolit wiążący się kowalencyjnie z makrocząsteczkami komórek, głównie wątroby, a także nerek. Powstały metabolit może spowodować trwałe uszkodzenie wątroby [11].

Biologiczny okres półtrwania paracetamolu w dużym stopniu zależy od podanej dawki leku. U szczurów, którym podano paracetamol w dawce 250 mg/kg m.c. $t_{0,5}$ wynosił 3,696 h, natomiast dla dawki 500 mg/kg m.c. uległ wydłużeniu do 4,858 h. Okres półtrwania leku dla ludzi wynosi: 3 – 3,3h u dorosłych i 1,5 – 4,5h u dzieci [11].

2. Część doświadczalna

Celem badania było sprawdzenie skuteczności użycia węgla aktywnego w procesie uzdatniania wody podczas awaryjnego skażenia jednym z najpopularniejszych farmaceutyków - paracetamolem.

Doświadczenie przeprowadzono na próbkach wody z Zakładu Uzdatniania Wody w Dobczycach. Próbki pobrano dnia 10.10.2017r. o godzinie 9:15 z punktu poboru wody nr 5. Miejsce to jest pierwszym etapem procesu uzdatniania wody. Próbki przechowywano w lodówce (temperatura ok. 4°C) przez tydzień. Zbadano zależność adsorpcji od czasu i stężenia substancji oznaczanej wykorzystując woltamperometrię impulsową różnicową DP. Do opracowania wyników wykorzystano program EAlab oraz Microsoft Excel.

2.1. Aparatura

- o analizator elektrochemiczny M161 firmy mtm-anko,
- o elektroda pracująca: elektroda z węgla szklanego,
- o elektroda odniesienia: chlorosrebrowa (wypełniona 3M roztworem chlorku potasu),
- o elektroda pomocnicza: platynowa,
- o pipety automatyczne

2.2. Odczynniki

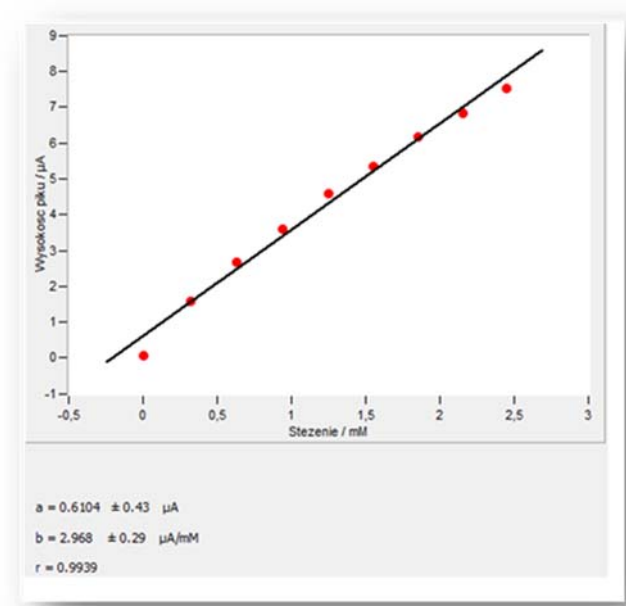
- o paracetamol 500mg, firmy BIOFARM,
- o bufor fosforanowy 0,002 M, pH=7,5 (sporządzony w Katedrze Chemii Analitycznej AGH),
- o węgiel aktywny (pobrano 10.10.2017 z ZUW w Dobczycach),
- o woda destylowana,
- o woda (z punktu poboru wody nr 5 pobrana 10.10.2017 z ZUW w Dobczycach)

2.3. Parametry pomiaru

- o potencjał początkowy $E_p=300\text{mV}$,
- o potencjał końcowy $E_k=900\text{mV}$,
- o potencjał schodka $E_s=5\text{ms}$,
- o potencjał zatężania $E_d=350\text{ms}$,
- o amplituda impulsu $dE=30\text{mV}$

2.4. Przygotowanie analitu i sporządzenie krzywej kalibracji

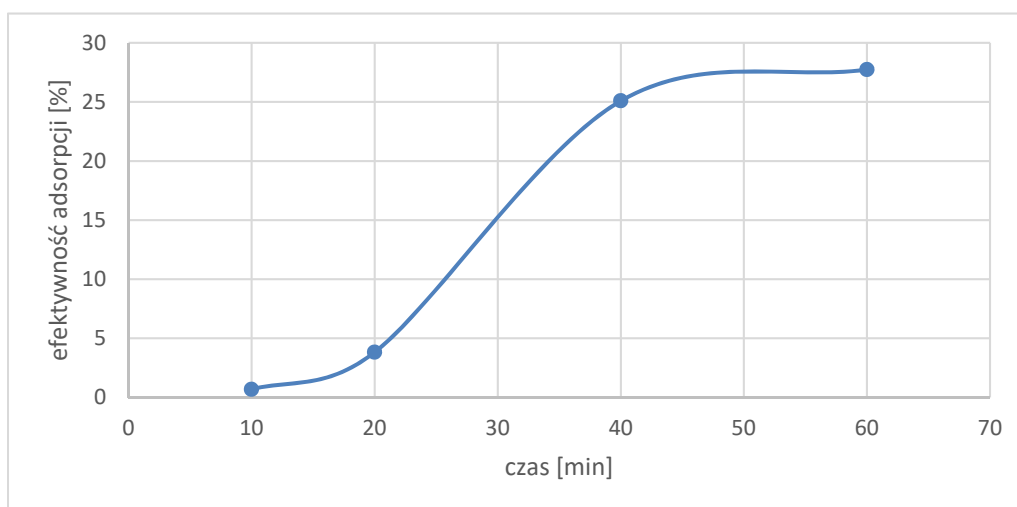
Sporządzono roztwór rzeczywisty paracetamolu. W moździerzu roztarto 2 tabletki Paracetamolu 500mg, rozpuszczono w wodzie destylowanej i przesączono na sączku z bibuły do kolby o pojemności 100ml. Miało to na celu usunięcia składników z jakich składa się otoczka leku, ponieważ ich obecność wpływałaby na wyniki pomiarów. Po przesączeniu kolbę dopełniono wodą destylowaną do kreski. Przeprowadzono kalibrację w celu wyznaczenia zależności między sygnałem analitycznym, a stężeniem paracetamolu w badanej próbce oraz zbadaniu granicy oznaczalności substancji oznaczanej. Do kalibracji wykorzystano 5ml wody destylowanej oraz 200 μl buforu fosforanowego. Kolejno dodawano po 25 μl paracetamolu, aż do ilości 200 μl . Wyznaczono granice oznaczalności na poziomie 0,0338ppm. Na rysunku 3 przedstawiono krzywą kalibracji sporządzoną w programie EAlab.



Rys.3 Krzywa kalibracji paracetamolu.

2.5. Badanie zależności adsorpcji paracetamolu od czasu

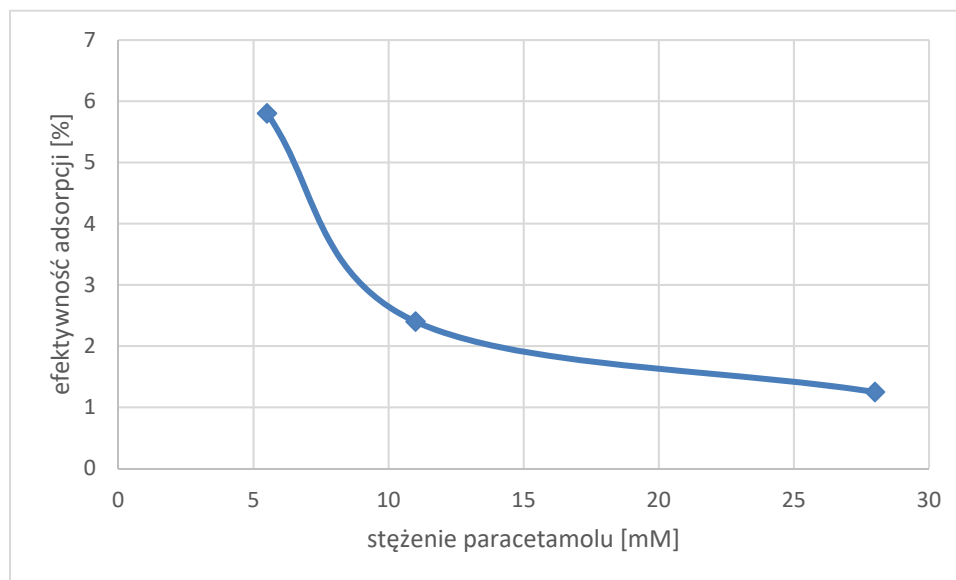
Sporządzono 6 próbek o zawartości: 15ml wody z punktu poboru nr 5 w ZUW w Dobczycach oraz 300mg węgla aktywnego. Do 5 próbek dodano po 200µl paracetamolu, natomiast szóstą stanowiła ślepa próbka. Po upływie 5, 10, 20, 40 i 60 minut od momentu dodania substancji pobrano po 5ml sporządzonych roztworów. Dodano 200µl buforu fosforanowego i wykonano pomiary woltamperometryczne. Każdy pomiar zarejestrowano trzykrotnie. Efektywność w odniesieniu do ślepej próby miała ujemną wartość, co mogło być spowodowane adsorpcją związków powierzchniowoczących obecnych w wodzie, dlatego obliczenia wykonano w stosunku do próbki po upływie 5min. Wraz z postępem czasu wzrasta adsorpcja paracetamolu na węglu aktywnym. Nie udało się całkowicie wyeliminować substancji, co może świadczyć o zbyt krótkim czasie kontaktu farmaceutyki z sorbentem. Na rysunku 4 przedstawiono zależność efektywności adsorpcji od czasu.



Rys.4 Zależność efektywności adsorpcji od czasu.

2.6. Badanie zależności adsorpcji od stężenia paracetamolu.

Do wykonania oznaczenia sporządzono 4 próbki o różnych stężeniach dodając kolejno 100µl, 200µl, 500µl i 1000µl paracetamolu. Po upływie 20 minut pobrano po 5 ml sporządzonych roztworów. Dodano 200µl buforu fosforanowego i wykonano pomiary woltamperometryczne. Każdy pomiar powtórzono trzykrotnie. Na rysunku 5 przedstawiono zależność efektywności adsorpcji od stężenia paracetamolu.



Rys.5 Zależność efektywności adsorpcji od stężenia.

Wraz ze wzrostem stężenia efektywność adsorpcji spada. Dla dodatku paracetamolu w ilości 1000µl pomiar nie został zarejestrowany, ponieważ stężenie było zbyt wysokie.

2.7. Badanie powtarzalności.

Powtarzalność zbadano dla trzech próbek o stężeniu paracetamolu 2,444mM. Po upływie 20 min kontaktu substancji z sorbentem pobrano po 5ml roztworu, dodano po 200µl buforu i wykonano oznaczenie woltamperometryczne. Współczynnik zmienności CV wyniósł 9,8%.

3. Wnioski

Z przeprowadzonego doświadczenia wynika, że węgiel aktywny może być użyty do adsorpcji paracetamolu. Jednak na efektywność procesu ma wpływ jego ilość, a także czas kontaktu z adsorbentem oraz jego stężenie. Efektywność adsorpcji rosła wraz z czasem, natomiast wraz ze wzrostem stężenia malała. Wyznaczony współczynnik zmienności świadczy o małym zróżnicowaniu wyników uzyskanych podczas badania powtarzalności. W przypadku awaryjnego wycieku paracetamolu z sektora farmaceutycznego i skażenia wód gruntowych, konieczne byłoby zastosowanie odpowiednio dużych pokładów sorbentu. Nie wiadomo jednak, jakie ilości węgla należałoby użyć do całkowitego usunięcia leku. Podczas eksperymentu nie usunięto w całości substancji oznaczanej.

Literatura

- [1] Marchlewicz A., Guzik U., Wojcieszewska D. : Właściwości, występowanie i biodegradacja ibuprofenu w środowisku wodnym, *Ochrona Środowiska*, 2015, nr 1, s.65-70
- [2] Czerwiński J. , Kłonica A., Ozonk J.: Pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym i metody ich usuwania, *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiskowej i Architektury*, 2015, nr 1, s.27-42
- [3] Wydro U, Wołejko E., Struk-Sokołowska J., Puchlik M.: Pozostałości farmaceutyków w środowisku oraz możliwość ich usuwania, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*, 2014, nr 4, s.286-299
- [4] Czech B. : Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych i fotokatalitycznych, *Adsorbenty i Katalizatory – Wybrane Technologie a Środowisko*, 2012, nr 2, s.443-451
- [5] Kot-Wasik A., Dębska J., Namieśnik J. : Przemiany, stężenia i oznaczenie pozostałości środków farmaceutycznych w środowisku, *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2003, nr 10, s.723-745
- [6] Szymonik A, Lach J. : Obecność farmaceutyków w wodach powierzchniowych i przeznaczonych do spożycia, *Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej*, 2013, nr 2, s.735-743
- [7] P.Szymczewska: Pstrągi i świecące bakterie na straży jakości wody, *Dziennik Polski, Kronika Krakowska*, 15 stycznia 2015.
- [8] http://www.technologia-wody.pl/index.php?req=aktualnosci&id=589_14.10.2017
- [9] [9] W.Adamski: Zagadnienia adsorpcji w technologii wody, Wydawnictwo PZITS Nr 463/2-3(24-25), Wrocław, październik 1985
- [10] http://foto.solniczka.wbaniaku.pl/Granulowany_wegiel_aktywny_w_uzdatnianiu_wody_pitnej.pdf (data wizyty 14.10.2017)
- [11] J. Błaszczak, Farmakokinetyka, metabolizm i hepatotoksyczność paracetamolu po narażeniu pojedynczym i łącznym z trichloroetylenem I N-acetylocysteiną, Uniwersytet Medyczny, Poznań 2011