

УДК 628.38

СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ В ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ КАНАЛИЗАЦИИ

Н.И. ШЕПЕЛЕВА; канд. техн. наук, доц. В.Н. МАРЦУЛЬ; д-р техн. наук, проф. И.В. ВОЙТОВ
(Белорусский государственный технологический университет, Минск)

Изучены осадки сточных вод очистных сооружений канализации с различными группами органических загрязнителей (поверхностно-активные вещества, фармацевтические препараты и др.), представляющих опасность для человека и окружающей среды. Приведены результаты экспериментальных исследований содержания в уплотненном активном иле и сыром осадке анионных и катионных поверхностно-активных веществ, фармацевтических препаратов. Для указанных объектов апробированы флуориметрические методики определения содержания анионных и катионных поверхностно-активных веществ, а также методика выполнения измерений содержания фармацевтических препаратов с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии. Сообщается об использовании экологической классификации фармацевтических препаратов с целью оценки опасности их поступления в объекты окружающей среды и определения величины соответствующего ущерба и риска при их использовании для целей здравоохранения.

Ключевые слова: активный ил, поверхностно-активные вещества, органические загрязнители, осадки сточных вод, сырой осадок, фармацевтические препараты, экологический ущерб, экологический риск.

Введение. В настоящее время на иловых площадках Республики Беларусь накоплено более 9 млн. т осадков сточных вод – многотоннажных отходов очистных сооружений канализации. Ежедневно на каждого пользователя канализацией образуется до 90 г осадков. Принимая во внимание темпы роста населения в городах, ожидается, что количество осадков сточных вод продолжит увеличиваться в ближайшие десятилетия. Безопасное использование осадков невозможно без анализа информации о качественном и количественном составе. В течение длительного времени предметом научных исследований при изучении состава осадков являлось определение и обоснование нормативов содержания соединений тяжелых металлов и патогенных микроорганизмов (бактерий группы кишечной палочки, сальмонелл, яиц гельминтов, цист кишечных простейших) [1].

В настоящий момент сообщается о наличии в составе осадков новых групп веществ, так называемых органических загрязнителей, представляющих опасность для человека и окружающей среды. К таким загрязнителям относят: поверхностно-активные вещества (ПАВ) и их интермедиаты, галогенированные углеводороды (ГУ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензо-п-фураны (ПХДД и ПХДФ), полибромбифениловые эфиры, фармацевтические препараты [2; 3].

Органические загрязнители стали предметом научных исследований только в конце 1980-х годов в связи с обнаружением их канцерогенных свойств при воздействии на организм человека и животных, а также способности нарушать секрецию гормонов эндокринными железами, что приводит к нарушению механизмов регуляции метаболических процессов и адаптивных реакций организмов, репродуктивной дисфункции и возникновению различных гормонально зависимых заболеваний.

В законодательство некоторых стран уже введены нормативные ограничения содержания органических загрязнителей в осадках сточных вод. Например, в Директиве [4] содержатся указания для стран-членов Европейского Союза (ЕС) о разработке соответствующих программ и механизмов организации мониторинга состава осадков на содержание некоторых групп органических загрязнителей, таких как ГУ, ПАУ, ПХБ, ПХДД, ПХДФ и др. В большинстве стран ЕС подобные нормативы уже введены. Требования к составу осадков в части органических загрязнителей, установленные в некоторых странах, приведены в таблице 1. Согласно представленным данным, в ЕС введены ограничения содержания в осадках 7 групп наиболее опасных органических загрязнителей. Но каждая страна на уровне местного законодательства может вводить собственные ограничения, установленные на основании результатов оценки риска, анализа текущего уровня развития промышленности, эффективности работы очистных сооружений и учета особенностей системы обращения с осадками сточных вод. Наиболее высокий уровень содержания в осадках установлен для линейных алкилбензосульфонов (ЛАС), которые наряду с нонилфенол полиэтоксилатами (НФП) являются представителями группы ПАВ – особого класса органических загрязнителей, преобладающих в составе городских сточных вод.

Благодаря способности изменять величину поверхностного натяжения на границе раздела фаз и тем самым стабилизировать гетерогенные системы, а также образовывать защитные и гидрофобизирующие пленки ПАВ нашли широкое применение в следующих группах продуктов [3; 5]:

- смягчители тканей (алкилимидозолины, сложные эфиры алканол аминов и жирных кислот);

- пеномоющие средства (сульфосукцинаты, ЛАС, этоксилаты спиртов);
- моющие средства общего назначения (ЛАС, сульфаты высших жирных спиртов);
- моющие средства домашнего применения (бетаины, полиэтоксилаты НФ, алкилполигликозиды);
- промышленные моющие средства (ЛАС, алкилсульфонаты, этоксилаты высших жирных спиртов, алкилфенол этоксилаты, этоксилаты аминов жирного ряда, аддукты пропиленоксида и др.);
- средства личной гигиены (сульфаты и карбоксилаты эфиров, бетаины, сульфосукцинаты полигликолевых эфиров высших жирных спиртов, изотионаты, оксиды аминов, алкилполигликозиды).

Таблица 1. – Нормативы содержания органических загрязнителей в осадках сточных вод [2]

Наименование загрязнителя	ЕС (общие нормы)	Дания	Швеция	Австрия	Германия
ГУ, мг/кг с. в.	500	–	–	500	500
ди(2-этилгексил) фталат, г/кг с. в.	100	50	–	–	–
ЛАС, мг/кг с. в.	2600	1300	–	–	–
НФП и НФ (суммарно), мг/кг с. в.	50	10	50	–	–
ПАУ, мг/кг с. в.	6	3	3	–	–
ПХБ, мг/кг с. в.	0,8	–	0,4	0,2	0,2
ПХДД и ПХДФ (суммарно), нг/кг с. в.	100	–	–	100	100

Линейные алкилбензосульфونات являются наиболее используемыми представителями анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ). В связи с тем, что на долю ЛАС приходится более 50% общего потребления ПАВ [6], большая часть научных исследований по вопросам безопасного использования ПАВ посвящена именно экологическим проблемам, связанным с попаданием ЛАС в различные объекты окружающей среды. Содержание ЛАС в городских сточных водах непостоянно и варьируется в диапазоне 3...21 мг/л, а в очищенных водах – 0,01...0,14 мг/л [2; 3; 7; 8]. Несмотря на то, что ЛАС при поступлении на очистные сооружения канализации склонны к разложению в аэробных условиях, значительное их количество (20...50%) сорбируется на взвешенных частицах в составе сточных вод и выводится из процесса аэробной очистки, накапливаясь в сыром осадке [9]. Эти вещества не подвергаются разложению при анаэробном сбраживании осадков сточных вод, в сброженном осадке их содержание находится в довольно высоком диапазоне (5...15 г/кг с. в.) по сравнению с аэробно-стабилизированными осадками (1...5 г/кг с. в.) [10]. В связи с этим сельскохозяйственное использование сброженных осадков является значительным источником накопления ЛАС в пахотном горизонте почв и составе сельскохозяйственных культур.

Полиэтоксилаты алкилфенолов в целом и НФП в частности – наиболее востребованные неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), на долю которых приходится до 4% общего потребления ПАВ [6]. В ходе аэробной очистки городских сточных вод происходит частичное биоокисление НФП с образованием устойчивых интермедиатов – нонилфенола (НФ), нонилфенола этоксила и нонилфенола диэтоксила, которые являются более токсичными, чем исходное вещество [11]. Попадая с очищенными водами в поверхностные водные объекты, интермедиаты НФП способны оказывать эстрогенное влияние на рыб и земноводных [7]. Суммарные концентрации НФП и интермедиатов в очищенных водах находятся в диапазоне 36...332 мкг/л [7], их вклад в величину показателя общего растворенного органического углерода составляет до 2,3% [12]. В осадках сточных вод содержание НФП и интермедиатов также варьируется в широком диапазоне концентраций 22...7214 мг/кг с. в. [2], что указывает на их высокие сорбционные свойства.

Четвертичные основания и соли гетероциклических соединений (ЧГС) – наиболее распространенные катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ), на долю которых приходится до 3% общего потребления ПАВ [6]. Данные соединения обладают дезинфицирующими свойствами, способны угнетать жизнедеятельность бактерий, некоторых видов плесневых грибов и простейших; ЧГС относят к биоразлагаемым ПАВ, однако степень разложения зависит от концентрации, химической структуры и прочих факторов. С увеличением алкильной цепи в гомологическом ряду сорбируемость ЧГС также увеличивается. Накопление ЧГС в осадках сточных вод оказывает ингибирующее действие на процесс метаногенеза, приводя к накоплению в сброженном осадке летучих жирных кислот; ЧГС по сравнению с ЛАС более токсичны для гидробионтов и способны угнетать процессы роста и жизнедеятельность активного ила [13]. Долговременное воздействие ЧГС на сообщества микроорганизмов в различных объектах окружающей среды приводит к появлению резистентных бактерий, способных оказывать негативное влияние на здоровье человека. Эти соединения присутствуют в составе городских сточных вод в диапазоне 9,9...170 мкг/л, в очищенных водах 1...4,1 мкг/л, в осадках сточных вод – 0,64...343 мкг/кг с. в. [2; 3; 7, 13].

Фармацевтические препараты отнесли к отдельной группе органических загрязнителей только в начале XXI века. В наибольших концентрациях фармацевтические препараты (в виде активных веществ и метаболитов) поступают на очистные сооружения канализации в составе сточных вод лечебно-профилактических учреждений и производственных сточных вод фармацевтических предприятий. Состав фармацевтических препаратов разрабатывается с учетом устойчивости к биодegradации, поэтому они склонны накапливаться в окружающей среде в течение длительного времени.

В качестве одного из первых примеров полномасштабного определения содержания фармацевтических препаратов в городских сточных водах выступает национальное исследование США [14], которое проводилось несколько лет (начиная с 2006 г.) и охватило более 74 очистных сооружений канализации в 35 штатах. В отчет о результатах исследования включены данные о составе сточных вод с содержанием 72 фармацевтических препаратов.

В результате обследований очистных сооружений канализации в США и странах ЕС в настоящее время собрано значительное количество информации о том, какие процессы происходят с фармацевтическими препаратами в ходе биологической очистки сточных вод и обработки осадков. Результаты исследований указывают на то, что эффективность биологической очистки сточных вод значительно варьируется для различных фармацевтических препаратов. Например, эффективность очистки для диазепамы составляет менее 10% [15], а для большинства макролидов не превышает 50% [16] и в значительной мере определяется устойчивостью активного вещества, сезоном года и степенью адаптированности активного ила очистных сооружений канализации. Невысокая эффективность очистки сточных вод от фармацевтических препаратов приводит к их поступлению в водные объекты с последующим негативным воздействием на локальные экосистемы и здоровье человека.

В настоящее время некоторые фармацевтические препараты были обнаружены в следовых количествах в питьевой воде [17]. Растущие объемы потребления и нерациональное обращение с фармацевтическими препаратами способны привести к проблемам со здоровьем населения в перспективе, так как активные вещества способны многократно поступать в организм человека с пищей и водой.

Для того чтобы сделать вывод об опасности фармацевтического препарата, необходимо располагать информацией об объемах его потребления и о степени воздействия (экологической опасности). Согласно [18], экологическую опасность фармацевтических препаратов оценивают по двум показателям: степени воздействия на объекты окружающей среды (экологический ущерб) и величине экологического риска, связанного с текущим уровнем потребления препарата для целей здравоохранения. При оценке экологической опасности фармацевтического препарата следует принимать во внимание оба показателя, поскольку они характеризуют величину воздействия с разных позиций.

Экологический ущерб соответствует экологически опасным характеристикам вещества, которые оценивают по следующим индексам:

- устойчивости (У) – описывает способность вещества к разложению в водной среде, которую определяют на основании данных о биоразлагаемости, полученных в ходе исследований с использованием [19] или иной эквивалентной методики;

- накопления (Н) – характеризует величину сорбируемости на различных видах твердых фазах, имеющих в составе органический углерод (почва, глина, донный ил и т.п.) или способность накапливаться в жировой ткани гидробионтов (липофильность), оценку проводят по величине логарифма коэффициента распределения вещества в двухфазной системе «н-октанол – вода» (K_{o-v}), значение которого определяют в ходе исследований согласно [20], причем при $\log K_{o-v} > 4$ вещество считают липофильным с высокой величиной сорбируемости;

- токсичности (Т) – представляет потенциальную токсичность вещества для гидробионтов, которую оценивают согласно [21] по результатам токсикологических экспериментов с обязательным использованием организмов трех трофических уровней (водорослей, зоопланктона и рыб).

Каждому из трех индексов присваивают значение от 0 до 3 (0 – незначительное воздействие; 3 – высокая величина воздействия), сумма трех индексов соответствует суммарному индексу экологической опасности (Σ УНТ), который варьируется в диапазоне от 0 до 9.

Под экологическим риском понимают риск, связанный с токсичностью фармацевтического препарата для водных экосистем, его величину рассчитывают как отношение прогнозируемой концентрации вещества в водной экосистеме (ПК, мг/л) к наибольшей концентрации вещества, которая не оказывает вредного воздействия на компоненты экосистемы (прогнозируемая безопасная концентрация – ПБК, мг/л). Величину экологического риска оценивают по следующей шкале:

- незначительный ($ПК / ПБК \leq 0,1$);
- низкий ($0,1 < ПК / ПБК \leq 0,1$);
- умеренный ($1 < ПК / ПБК \leq 10$);
- высокий ($ПК / ПБК > 10$).

Основная часть. В данной работе исследуется структура потребления фармацевтических препаратов населением Республики Беларусь за период 2010–2015 годов и представлена экологическая классификация наиболее востребованных препаратов.

Цель исследования заключалась в апробации методик выполнения измерений (МВИ) содержания АПАВ, КПАВ и фармацевтических препаратов в активном иле (АИ) и сыром осадке (СО). В связи с тем, что осадки сточных вод (в том числе АИ и СО) не являются объектами государственного экологического контроля, в Республике Беларусь для них отсутствуют допущенные к применению МВИ. Активный ил и сырой осадок являются сложными объектами для проведения аналитического контроля, прежде всего из-за высокой концентрации различных примесей. В качестве объектов исследования использовали уплотненный избыточный активный ил (уплотненный ИАИ), а также СО, образующийся на этапе отстаивания городских сточных вод в первичных отстойниках.

Отбор проб для определения содержания АПАВ и КПАВ осуществляли на Минской очистной станции в период с 01.02.2015 по 01.04.2015. Определение содержания ПАВ проводили флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» согласно методикам [22; 23]. Флуориметрический метод измерения основан на экстракции хлороформом из анализируемой пробы ионных пар ПАВ с красителем акридиновым желтым (АПАВ) или эозином (КПАВ) и последующим определением концентрации по интенсивности флуоресценции полученного экстракта. Указанные методики предназначены для анализа питьевых, поверхностных, сточных вод и позволяют определять суммарные концентрации веществ с отрицательно и положительно заряженными органическими ионами, обуславливающими поверхностную активность, в пересчете на ионы додецилсульфата и цетилпиридиния соответственно.

В результате проведения экспериментальных исследований установили, что методики [22; 23] при усовершенствовании этапа экстракции могут успешно применяться для анализа данных объектов. Усредненные результаты определения содержания АПАВ и КПАВ представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Содержание АПАВ и КПАВ в уплотненном ИАИ и СО

Объект исследования	Содержание АПАВ (в пересчете на ион додецилсульфата), мг/кг с. в.	Содержание КПАВ (в пересчете на ион цетилпиридиния), мг/кг с. в.
Уплотненный ИАИ	30,8 ± 6,2	13,0 ± 2,2
СО	15,0 ± 3,0	6,3 ± 1,1

Как видно из представленных данных, отношение содержания АПАВ и КПАВ в уплотненном ИАИ и СО составляет 2,4:1.

В ходе исследований установлено, что содержание ПАВ в уплотненном ИАИ и СО не имеет постоянного значения и может изменяться в зависимости от дней недели и времени суток.

Исследования по апробации МВИ содержания фармацевтических препаратов в уплотненном ИАИ и СО выполняли совместно с Учреждением «Центр экологических решений» и ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси» в рамках проекта «Непригодные фармацевтические препараты в окружающей среде: разработка устойчивого подхода», финансируемого Программой малых грантов Глобального экологического фонда. Отбор проб осуществляли в период с 01.03.2016 по 15.06.2016 на 4 очистных сооружениях канализации в городах с численностью населения свыше 150 тыс. человек. В ходе экспериментальных исследований определяли содержание в уплотненном ИАИ и СО наиболее востребованных фармацевтических препаратов.

В Республике Беларусь ранее не проводилось полномасштабного анализа структуры потребления фармацевтических препаратов населением, поэтому выбор приоритетных веществ для обнаружения в составе уплотненного ИАИ и СО осуществляли на основании данных о продажах фармацевтической продукции на розничном и госпитальном рынках за период 2010–2015 годов, которые получили в ходе анкетирования аптек города Минска, анализа научных статей и ежегодных специализированных обзоров [24–29]. В результате статистического анализа данных определили перечень препаратов, имеющих наибольшие объемы продаж, для которых рассчитали ориентировочный объем потребления в пересчете на активные вещества, основываясь на информации о средней дозе активного вещества в таблетке и среднем количестве таблеток в реализованных упаковках.

Информация об ориентировочном объеме потребления фармацевтических препаратов в Республике Беларусь, а также их экологическая классификация представлены в таблице 3. Анализ представленных данных свидетельствует, что наибольший уровень потребления характерен для ципрофлоксацина и цефотаксима – нового поколения антибактериальных средств широкого спектра действия, а также для диклофенака – нестероидного противовоспалительного препарата.

Таблица 3. – Объемы потребления и экологическая классификация фармацевтических препаратов

Наименование препарата	Потребление (в пересчете на активное вещество), т/год	Классификация фармацевтического препарата				
		экологический риск	экологический ущерб			
			индекс устойчивости (У)	индекс накопления (Н)	индекс токсичности (Т)	суммарный индекс (Σ УНТ)
Ципрофлоксацин	7,73	умеренный	3	0	3	6
Цефотаксим	7,385	высокий*	3	3*	3*	9*
Диклофенак	6,155	не установлен*	3	–	–	–
Ампициллин	2,523	умеренный*	3	0	3*	6*
Лизиноприл	2,343	низкий*	3	0	0*	3*
Левифлоксацин	1,995	не установлен*	–	–	–	–
Кетопрофен	0,916	не установлен*	3	0	1*	4*
17-бета-эстрадиол	1,993	высокий	3	3	3	9
17-альфа-этинилэстрадиол	0,288	высокий	3	3	3	9

* – оценка не является точной в связи с недостаточным количеством данных, имеющихся в настоящее время.

Согласно экологической классификации ципрофлоксацин относится к фармацевтическим препаратам с умеренной степенью опасности; цефотаксим – препарат с высокой степенью экологической опасности. Данных о токсикологических свойствах диклофенака в настоящее время собрано недостаточно, поэтому уровень его экологической опасности не установлен. Объемы потребления 17-бета-эстрадиола и 17-альфа-этинилэстрадиола (препараты группы эстрогенов) сравнительно низкие, однако следует принимать во внимание малые величины средних терапевтических доз данных препаратов, которые составляют соответственно 2 и 0,03 мг/сут. Высокая биологическая активность данных препаратов связана с высоким уровнем экологического риска при их использовании, который также следует учитывать.

В связи с отсутствием в республике нормативных документов, регламентирующих методы аналитического определения фармацевтических препаратов в исследуемых объектах, анализ проводили согласно [30]. Методика позволяет определить содержание фармацевтических препаратов в пробах уплотненного ИАИ и СО с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрической детекцией (далее – метод ВЭЖХ и МС).

В качестве стандартных образцов использовали субстанции соответствующих фармацевтических препаратов, из которых готовили растворы для построения линейной калибровочной зависимости в диапазоне 50...1000 нг/мл.

В связи с тем, что фармацевтические препараты способны адсорбироваться на взвешенных частицах, объем аликвот определяли с учетом наличия в них не менее 1 г с. в. твердых частиц [30]. Перед анализом проб проводили процедуру предварительной экстракции следующим образом: в исходных пробах определяли pH и содержание взвешенных веществ согласно [31; 32], после чего рассчитывали необходимый для анализа объем аликвот. Затем pH аликвоты, содержащей 1 г с. в., с помощью фосфатного буфера доводили до значения 2,0, тщательно перемешивали и добавляли 20 мл ацетонитрила. Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин при мощности 315 Вт. После обработки смесь центрифугировали при скорости 8000 мин⁻¹ в течение 15 минут для отделения экстрагента и переливали в круглодонную колбу для последующего упаривания. Для твердого остатка, отделенного в ходе центрифугирования, снова повторяли процедуру предварительной экстракции, объединяя полученные экстракты. Третью экстракцию проводили для предотвращения потерь аналитов при сорбции на стенках химической посуды. В химическую посуду, использованную при проведении экстракции, поочередно добавляли 20 мл ацетонитрила и подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 минут при мощности 315 Вт. Полученный экстракт отделяли центрифугированием и объединяли с экстрактами, полученными на предыдущих этапах. Общий объем экстракта, полученный в ходе трех экстракций, упаривали на вакуумном испарителе (1300 мин⁻¹; +50 °С; 10³ Па).

Концентрирование аналитов из упаренных экстрактов осуществляли методом твердофазной экстракции (ТФЭ) с использованием колонки марки «CHROMABOND® Easy», содержащей 100 мг сорбента, которую кондиционировали последовательным пропусканием 2 мл метанола, 2 мл бидистиллированной воды и 2 мл раствора бидистиллированной воды с pH, равным 2,0. Упаренные экстракты перерастворяли в 30 мл метанола, нерастворенные частицы отделяли центрифугированием, после чего жидкую фазу упаривали на центрифужном вакуумном испарителе марки «ScanSpeed MaxiVac» (1300 мин⁻¹; +50 °С; 10³ Па) и разводили бидистиллированной водой до концентрации метанола 0,5%. Полученный раствор пропус-

кали через кондиционированную ТФЭ-колонку, после чего колонку промывали 5 мл бидистиллированной воды, а аналиты элюировали пропусканием 15 мл раствора метанола. Полученный элюат выпаривали на центрифужном вакуумном испарителе (1300 мин^{-1} ; $+50 \text{ }^\circ\text{C}$; 10^3 Па). Осадок перерастворяли в растворе для приготовления хроматографической пробы (50% метанол) и фильтровали через фильтр, с размером пор $0,22 \text{ мкм}$ в хроматографическую вialу.

Для проведения анализа методом ВЭЖХ и МС использовали хроматограф марки «Agilent 1290», оснащенный масс-спектрометрическим детектором марки «Q-TOF 6550». Детектирование аналитов осуществляли методом ионизации в электроспрее (ESI) в режиме положительной ионизации. Полученные данные обрабатывали с использованием программы «Agilent MassHunter Quantitative Analysis» (версия B06.00 SP01). Хроматограммы калибровочных растворов и анализируемых образцов экстрагировали по соответствующим протонированным или дегидроксилированным (эстрогены) ионам: ампициллин – $350,1126 \text{ m/z}$; лизиноприл – $406,2298 \text{ m/z}$; цефотаксим – $456,0594 \text{ m/z}$; ципрофлоксацин – $332,1366 \text{ m/z}$; кетопрофен – $255,0986 \text{ m/z}$; левофлоксацин – $362,1506 \text{ m/z}$; диклофенак – $296,0241 \text{ m/z}$; 17-бета-эстрадиол – $255,1749 \text{ m/z}$; 17-альфа-этинилэстрадиол – $279,1739 \text{ m/z}$.

Результаты определения содержания фармацевтических препаратов в пробах уплотненного ИАИ и СО представлены в таблице 4.

Таблица 4. – Содержание фармацевтических препаратов в уплотненном ИАИ и СО

Содержание фармацевтического препарата, мкг/кг с. в.	Наименование пробы	
	уплотненный ИАИ	СО
Ампициллин	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$
Ципрофлоксацин	30,155	$4,075 \cdot 10^{-2}$
Кетопрофен	84,200	$2,590 \cdot 10^{-2}$
Дротаверин	101,339	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$
Цефотаксим	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$
Лизиноприл	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$
Левофлоксацин	23,076	$9,600 \cdot 10^{-2}$
Диклофенак	215,471	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$
17-бета-эстрадиол	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	2,846
17-альфа-этинилэстрадиол	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	$34,690 \cdot 10^{-2}$

Как видно из представленных данных, концентрации ампициллина, цефотаксима и лизиноприла в уплотненном ИАИ и СО были ниже предела обнаружения (1 нг/кг с. в.) метода ВЭЖХ и МС. Концентрации остальных фармацевтических препаратов в уплотненном ИАИ, за исключением 17-альфа-этинилэстрадиола, были на несколько порядков ($10^2 \dots 10^3$) выше, чем в СО. Концентрации 17-альфаэтинилэстрадиола и 17-бета-эстрадиола в уплотненном ИАИ были менее 1 нг/кг с. в. , однако в СО их содержание было соответственно в 347 и 2846 раз выше. Согласно [33], $\log K_{o-w}$ для 17-альфа-этинилэстрадиола и 17-бета-эстрадиола составляет соответственно 3,67 и 4,01, что указывает на высокую сорбируемость данных веществ на взвешенных частицах [34], которая, вероятно, приводит к их извлечению из городских сточных вод в составе СО, удаляемого в первичных отстойниках.

Закключение. В результате экспериментальных исследований определено содержание КПАВ и АПАВ в уплотненном ИАИ и СО, а также установлено, что содержание ПАВ в данных объектах не имеет постоянного значения и изменяется в зависимости от дней недели и времени суток. Среднее соотношение содержания АПАВ и КПАВ в уплотненном ИАИ и СО составляет 2,4:1. Показано, что флуориметрические МВИ содержания АПАВ и КПАВ [22; 23] могут использоваться при анализе состава уплотненного ИАИ и СО. При разработке МВИ содержания ПАВ в осадках сточных вод следует учитывать, что контроль содержания только по исходным веществам является неполным, так как в ходе аэробной биологической очистки некоторые группы ПАВ подвергаются биоокислению с образованием интермедиатов, более токсичных, чем исходные вещества.

Впервые в Республике Беларусь определено содержание фармацевтических препаратов в уплотненном ИАИ и СО, отобранных на 4-х очистных сооружениях канализации. Установлено, что в данных объектах содержание фармацевтических препаратов находится в широком диапазоне концентраций – от 1 нг/кг с. в. до $215,471 \text{ мкг/кг с. в.}$. Показано, что МВИ содержания фармацевтических препаратов методом ВЭЖХ и МС [30] может использоваться при исследовании состава уплотненного ИАИ и СО.

Для вовлечения накопленных осадков в хозяйственный оборот целесообразно проведение обследования иловых площадок, с определением содержания в осадках органических загрязнителей, соедине-

ний тяжелых металлов и патогенных микроорганизмов, а также сопоставлением полученной информации с данными других стран для определения масштаба проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. European Union legislation on sewage sludge management / V.J. Inglezakis [et al.] // Proceedings of the 3rd International CEMEPE & SECOTOX Conference. – Skiathos. – 2011. – P. 475–480.
2. Erhardt, W. Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use / W. Erhardt, A. Ргъев. – UMEG Center for environmental measurements, environmental inventories and product safety. – 2001. – 73 p.
3. ICON final report : Pollutants in urban waste water and sewage sludge / I. Thornton [et al.] // Office for official publications of the European Communities. – 2001. – 232 p.
4. Regulation № 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC. – Official Journal of the European Union L 158/EN. – 2004. – P. 7–47.
5. Поверхностно-активные вещества : справочник / редкол.: А.А. Абрамзон, Г.М. Гаевой. – Л. : Химия. – 1979. – 376 с.
6. Fate of LAS surfactant in WWTPs based on measured concentrations in wastewater and sludge [Electronic resource] / E. Hallmann [et al.]. – Gdansk University of Technology. – 8 p. – Mode of access : http://www.wis.pk.edu.pl/media/file/konferencje/Hallmann_Tomczak.pdf. – Date of access: 10.10.2016.
7. Ivanković, T. Review: Surfactants in the environment / T. Ivanković, J. Hrenović // Archives of Industrial Hygiene and Toxicology. – 2010. – № 61. – P. 95–110.
8. Cantarero, S. Occurrence of high-tonnage anionic surfactants in Spanish sewage sludge / S. Cantarero, C.A. Prieto, I. Lypez // Journal of Environmental Management. – 2012. – № 95. – P. 149–153.
9. Final report: Fate and significance of contaminants in sewage biosolids applied to agricultural land through literature review and consultation with stakeholder groups / Water Environment Association of Ontario. – 2001. – 55 p.
10. Figge, K. LAS and the application of sewage sludge in agriculture / K. Figge, P. Schoberl // Tenside Surfactants Detergents. – 1989. – Vol. 26, № 2. – P. 122–128.
11. Giger, W. 4-nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants / W. Giger, P.H. Brunner, C. Schaffner // Science. – 1984. – Vol. 225. – P. 623–625.
12. Stephanou, E. Persistent organic chemicals in sewage effluents. 2. Quantitative determinations of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates by glass capillary gas chromatography / E. Stephanou, W. Giger // Environmental science and Technology. – 1982. – Vol. 16. – P. 800–805.
13. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment / C. Zhang [et al.] // Science of the Total Environment. – 2015. – № 518. – P. 352–362.
14. Targeted National sewage sludge survey: Sampling and analysis technical report / US Environmental Protection Agency. – 2009. – 88 p.
15. Meakins, N.C. Fate and behaviour of organic micropollutants during wastewater treatment processes : a review / N.C. Meakins, J.M. Bubb, J.N. Lester // International Journal of Environment and Pollution. – 1994. – № 4. – P. 27–58.
16. Gomez, M.J. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast / M.J. Gomez // Chemosphere. – 2007. – № 66. – P. 993–1002.
17. Public health and environment. Water, sanitation, hygiene and health. Report : Pharmaceuticals in Drinking-water report / World Health Organization. – 2011. – 49 p.
18. Environmentally classified pharmaceuticals 2014–2015 / Stockholm County Council. – 2015. – 54 p.
19. OECD Guideline for testing of chemicals. Test № 301 : Ready Biodegradability. – Paris : OECD Publishing. – 1992. – 62 p.
20. OECD Guideline for testing of chemicals. Test № 107: Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake Flask Method. – Paris : OECD Publishing. – 1995. – 4 p.
21. OECD Guideline for testing of chemicals. Test № 203 : 203 : Fish, Acute Toxicity Test. – Paris : OECD Publishing. – 1992. – 10 p.
22. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах природной, сточной и питьевой воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: ПНД Ф 14.1:2:4.27-95 : утв. Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды. – М., 2000. – 25 с.
23. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: ПНД Ф 14.1:2:4.39-95 : утв. М-вом охраны окружающей среды и природных ресурсов : в ред. 2010 г. – М., 1995. – 25 с.

24. Потребление и затраты на системные антимикробные препараты в многопрофильных стационарах Российской Федерации и Республики Беларусь : результаты многоцентрового фармакоэпидемиологического исследования / Ю.А. Белькова [и др.] // Клин. микробиол. антимикроб. химиотер. Сер., Фармакоэпидемиология. – 2012. – Т. 14, № 1. – С. 322–341.
25. Пышник, Г.И. Использование антимикробных лекарственных средств в странах европейского региона. Анализ потребления антимикробных лекарственных средств в Республике Беларусь за 2011 год / Г.И. Пышник // Вопросы организации и информатизации здравоохранения. – 2015. – № 1. – С. 65–69.
26. Фармацевтический рынок Республики Беларусь 2012. – Минск : ООО Интелликс-М, 2012. – 36 с.
27. Фармацевтический рынок Республики Беларусь 2013. – Минск : ООО Интелликс-М, 2013. – 38 с.
28. Фармацевтический рынок Республики Беларусь 2014. – Минск : ООО Интелликс-М, 2014. – 39 с.
29. Производство фармацевтической продукции 2015. – Минск : Юнифер, 2015. – 19 с.
30. Method 1694 Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS [Electronic resource]. – Mode of access https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_1694_2007.pdf. – Date of access : 01.02.2016.
31. Методика № 2.2.13.1. МВИ концентрации взвешенных веществ гравиметрическим методом : сб. МВИ, допущенных к применению при выполнении измерений в области охраны окружающей среды : в 3 т. – Т. 1. – 4-е изд. – Минск : БелНИЦ «Экология». – 2011. – С. 138–142.
32. Методика № 2.2.15. МВИ pH потенциометрическим методом : сб. МВИ, допущенных к применению при выполнении измерений в области охраны окружающей среды : в 3 т. – Т. 2. – 4-е изд. – Минск : БелНИЦ «Экология». – 2011. – С. 207–211.
33. Hansch, C. Exploring QSAR – Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants / C. Hansch, A. Leo, D. Hoekman // American Chemical Society. – 1995. – P. 169.
34. Fate of steroid estrogens in Australian inland and coastal wastewater treatment plants / O. Braga [et al.] // Environmental Science & Technology. – 2005. – 39, № 18. – P. 7344–7344.

Поступила 30.11.2016

THE CONTENT OF ORGANIC POLLUTANTS IN SEWAGE SLUDGE OF WASTEWATER TREATMENT FACILITIES

N. SHEPELEVA, V. MARTSUL, I. VOYTOV

The presence of organic pollutants (surfactants, pharmaceuticals, etc.), which are dangerous for human health and the environment, in sewage sludge from wastewater treatment plants is reported. The results of anionic and cationic surfactants and pharmaceuticals detection in active and raw sludge are given. For the aforesaid objects fluorometric methods for determination of anionic and cationic surfactants, as well as the method of measuring the content of pharmaceuticals using high performance liquid chromatography are approved. The ecological classification of pharmaceuticals using to assess their danger in the surrounding environment and determine the value of relevant damage and risk of their use for public health purposes is reported. Pharmaceuticals consumption in the Republic of Belarus for the period 2010–2015 are investigated and the environmental classification of the most popular pharmaceuticals is represented.

Keywords: *activated sludge, surfactants, organic pollutants, sewage sludge, crude sediment, pharmaceuticals, environmental damage, environmental risk.*