

УДК 628.355

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ЛЕЧЕБНЫХ УЧРЕЖДЕНИЙ

Н. Н. Самойленко

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: natalysamojlenko@gmail.com

И. А. Ермакович

Аспирант*

E-mail: yermakovych@mail.ru

*Кафедра химической техники и
промышленной экологии

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

Вивчений вплив на стоки лікарських закладів, які забруднені біологічно «жорсткими» фармацевтичними препаратами і інфіковані кишковою паличкою електрохімічної деструкції, що проводилась у присутності іонів хлору. Встановлено, що модельні розчини із вмістом суміші Диклофенаку, Ібупрофену, β-естрадіолу при контакті з бактеріями викликають ефект їх пригнічення, а повне знезараження вод відбувається при електрохімічній деструкції

Ключові слова: лікарні, стоки, фармзабруднювачі, водойми, очищення, інфекція, деструкція, хлор, знезараження

Исучено влияние на стоки лечебных учреждений, загрязненных биологически «жесткими» фармацевтическими препаратами и инфицированную кишечной палочкой, электрохимической деструкции, которая проводилась в присутствии ионов хлора. Установлено, что модельные растворы с содержанием смеси диклофенака, ибупрофена, β-эстрадиола при контакте с бактериями вызывают эффект их угнетения, а полное обеззараживание вод происходит при электрохимической деструкции

Ключевые слова: больницы, стоки, фармзагрязнители, водоемы, очистка, инфекция, деструкция, хлор, обеззараживание

1. Введение

В настоящее время среди загрязнителей, накапливающихся в различных поверхностных водах, наибольшую обеспокоенность вызывают микрзагрязнители. К ним, в первую очередь, относятся не разлагаемые или трудно разлагаемые фармацевтические препараты. Даже в микро- или нанодозах они проявляют выраженную токсичность, биоаккумуляцию, а также большую стойкость существования в природных условиях водоемов [1]. Естественно, что среди стоков, формирующих такие загрязнения, выделяются сточные воды больниц, к тому же зараженные возбудителями инфекционных заболеваний. Поэтому исследования, направленные на решение в едином процессе двух проблем – эффективной очистки от стойких фармзагрязнителей больничных стоков, а также их обеззараживание от патогенной флоры являются актуальной проблемой.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Эффективность очистки сточных вод от фармацевтических препаратов (ФП) на стандартных очистных сооружениях, в основном, проводимая биологически методом, составляет 7 % (по Карбамазепину). Определенные усовершенствования и модификации методов

очистки, такие как изменение условий очистки, добавление флокуляции/коагуляции, а также комбинации в выдержке анаэробной и аэробной очистки могут улучшить коэффициент удаления ФП. Однако при этом очистка от некоторых наиболее устойчивых молекул лекарственных средств остается все же низкой [2].

Существуют методы доочистки стоков, включающие адсорбцию активированным углем, окисление озоном, а также продвинутое окисление процессы (анодное окисление, электро-Фентон и фото-электро-Фентон). Их применение показывает достаточно высокую эффективность очистки сточных вод (более 90 %), содержащих остатки ФП [3]. Вместе с тем они не лишены многих недостатков, сдерживающих их практическое применение, а некоторые вообще реализованы в лабораторном варианте. В связи с этим, представляет интерес использование известных методов обезвреживания органически загрязненных вод для решения локальных задач их очистки, к которым можно отнести электрохимическую деструкцию. Данный метод характеризуется высокой способностью к окислительным процессам, селективности. В сравнении с современными технологиями (например, сверхкритическими, плазменной обработки, электро-Фентонными и пр.) он не требует сложного аппаратного оформления и достаточно рентабелен.

Электрохимическая деструкция рассматривается в небольшом количестве экспериментальных работ, касающихся очистки вод от лекарственных препара-

тов. В них остаются не исследованными процессы разложения многочисленных фармвеществ и, в первую очередь, биологически «жестких».

Достаточно важным с точки зрения влияния на окружающую среду при сбросе стоков, содержащих ФП, является процесс их обеззараживания. В некоторых исследованиях указывается, что во время процессов очистки от ФП, такие из них как амоксициллин, цефалоспорины, антибиотики макролиды и сульфаниламиды, эстрогены, могут реагировать с дезинфицирующими веществами. Это может стать причиной формирования новых специфических продуктов, которые могут быть более биодegradуемыми и менее токсичными, чем первоначальные вещества. Но подобные научные исследования требуют дальнейших разработок [4].

В Украине инфицированные стоки туберкулезных больниц и диспансеров, инфекционных отделений больниц и других аналогичных объектов перед сбросом в канализационную систему согласно ДБН В.2.5–75: 2013 и СНиП 2.04.01-85 проходят обеззараживание хлорированием [5, 6]. В связи с этим представляет интерес электрохимическое окисление загрязненных лекарственных средствами сточных вод, содержащих ионы хлора в концентрации, обеспечивающей обеззараживание инфицированных стоков. При этом для проведения опытов в качестве фармзагрязнителей целесообразно использовать вещества, не используемые для лечения данных инфекций и относящиеся к биологически трудно разлагаемым. К последним, в первую очередь, относится диклофенак, а также ибупрофен, β-эстрадиол, которые пройдя очистные сооружения, накапливаются в природных водах [7].

3. Цель и задачи исследования

Целью исследования являлось изучение влияния электрохимической деструкции на обеззараживание сточных вод лечебных учреждений, загрязненных трудно разлагаемыми фармпрепаратами и инфицированными кишечной палочкой, в условиях ведения процесса, обеспечивающего очистку стоков от этих лекарственных средств.

Задачи экспериментального исследования включали:

- выбор биотестовой культуры микроорганизмов и методики определения влияния на нее обеззараживающих свойств модельных растворов;
- определение состава модельных растворов с учетом требования разложения ФП, а также концентрации хлоридов, обеспечивающих обеззараживание инфицированных вод;
- определение параметров процесса электрохимической деструкции;
- проведение экспериментальных исследований по влиянию модельных растворов до и после электрохимической деструкции на патогенную культуру, а также трактовка его результатов.

4. Исследуемые растворы

За сутки до выполнения исследования в проводимом эксперименте были подготовлены 5 растворов:

– раствор № 1, содержащий фармацевтический препарат Диклофенак, концентрацией 3 мг/л и NaCl – 1 г/л с pH=6,02;

– раствор №2, pH=8,35, после проведения электрохимической деструкции

– раствор №3, содержащий фармпрепараты Диклофенак – 3 мг/л, Ибупрофен – 3 мг/л, β-эстрадиол – 3 мг/л, NaCl – 1 г/л с pH=6,03;

– раствор №4, pH=8,15, после проведения электрохимической деструкции;

– раствор №5 содержащий только NaCl – 1 г/л, pH=8,6.

Электрохимическая деструкция осуществлялась с учетом экспериментальных данных, полученных авторами ранее, в ходе исследований по разложению биологически «жестких» ФП. Процесс проводился в электрохимической ячейке объемом 450 мл в течение 10 мин. Рабочий материал анода – Ti/RuO₂.

Данные фармацевтические вещества были выбраны в соответствии со списком приоритетных веществ, используемым при осуществлении мониторинга водных объектов и рекомендованным Европейской комиссией по Водной Рамочной Директиве [7].

5. Выбор биотестовой культуры микроорганизмов (далее – биотесты)

С учетом приспособляющихся способностей к изменениям окружающей среды, а также распространенности в качестве биотеста был выбран штамм музейной культуры *Esherichia coli* B (далее – *E. coli*). Оптимальный рост достигается культурами *E. coli* при температуре 37 °С, некоторые штаммы могут делиться при температурах до 49 °С [8]. Рост может стимулироваться аэробным или анаэробным дыханием, различными парами окислителей и восстановителей. *E. Coli* так же чрезвычайно толерантна к изменениям pH среды, ее рост может наблюдаться и при значениях pH от 2,5 до 11 [9]. *E. coli* является условно-патогенной микрофлорой, однако при попадании в другие органы или полости человеческого тела может вызвать развитие патологии. Так, серотип O157:H7 приводит к тяжёлым пищевым отравлениям у людей. Эшерихиозы – заболевания, возникающие в результате попадания в организм патогенных штаммов кишечных палочек, характеризующиеся интоксикацией и поражением преимущественно желудочно-кишечного тракта, но иногда поражающих мочевыводящую систему, желчевыводящие пути и другие органы с возможностью у некоторых пациентов возникновения сепсиса [10]. *E. coli* входит в постоянный микробиологический мониторинг условно-патогенной микрофлоры в лечебно-профилактических учреждениях [11].

6. Ход выполнения исследований

6.1. Подготовка инокулята биотестовой культуры

Эталонные штаммы микроорганизмов *Esherichia coli* B высевались в пробирки на скошенный питательный агар и инкубировались в термостате при 37±1 °С в течение 18 часов. Выросшие культуры находились в активной лаг-фазе роста, а далее из

биомассы биотестовой культуры микробиологической петлей переносились в физиологический раствор 0,9 %; pH = 6,9. После тщательного размешивания до гомогенного состояния на лабораторном встряхивателе готовую суспензию биотеста использовали в эксперименте. Плотность суспензии биотеста для *Esherichia coli* – 10^6 КОЕ/см³

6. 2. Проведение эксперимента

Контроль активности ферментативной системы бактерий проводили по определению дегидрогеназ – группы окислительно-восстановительных ферментов, локализующихся в митохондриях цитоплазмы клеток. Для определения дегидрогеназной активности (ДГА) использовали модифицированную методику по определению ДГА при технологическом контроле за работой аэротенков [12].

В центрифужную пробирку с 1 мл исследуемой пробы каждого раствора и культуральной жидкости биотеста, взятого в количестве 1 мл (2 мл) добавляли 1 мл 0,5 %-ного водного раствора 2,3,5-трифенилтетразол хлорида (ТТХ), а также с целью ускорения процесса туда помещали 1 мл 0,5 %-ного раствора пептона. Одновременно готовили контрольную пробу, которая содержала те же компоненты, но вместо исследуемой пробы добавлялась культуральная жидкость биотеста, которая не была в контакте с раствором. Содержимое пробирок перемешивали и закрывали резиновыми пробками, устанавливали в термостат при температуре 37 ± 1 °С.

Через 60 мин. экспозиции пробы центрифугировали по 2 мин. при 3500 об/мин. Надосадочную жидкость сливали и к осадку приливали по 10 мл этанола. Содержимое пробирок перемешивали и периодически встряхивали до обесцвечивания хлопьев бактериального осадка. После полного обесцвечивания осадка пробы центрифугировали еще 3 мин. при 3000 об/мин. Надосадочную жидкость сливали в пробирки и колориметрировали на ФЭК-М с синим светофильтром (длина волны – 490 нм) в кювете с толщиной слоя 0,5 см. Далее строили калибровочную кривую зависимости оптической плотности (D) от концентрации формазана (C), образовавшегося в результате реакции ТТХ с ферментами дегидрогеназ (рис. 1).

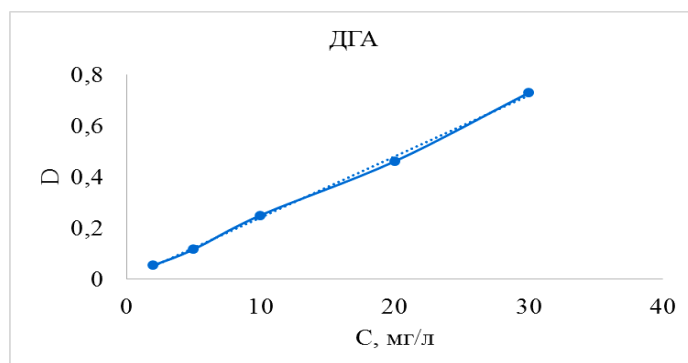


Рис. 1. График зависимости оптической плотности от концентрации формазана, мг/л

Пробы из опытных и контрольных пробирок были обработаны по методике определения ДГА. Эксперимент был проведен в трехкратной повторности.

7. Обсуждение полученных результатов

Величина ДГА бактерий при контакте суспензии, содержащей 1 мл кишечной палочки с исследуемыми растворами – №1 и №3, до проведения электрохимической деструкции, составляет 1,68 и 1,47 мг/л соответственно. Величина ДГА, характерная для контрольной пробы, – 2,71 мг/л. Это свидетельствует об угнетающем влиянии исследуемых растворов на культуру бактерий *Esherichia coli* (почти в 2 раза) даже до проведения процессов электрохимической деструкции. При этом очевидным является тот факт, что угнетение роста бактерий в пробирке №3 раствором из смеси нескольких фармацевтических препаратов больше, чем в пробирке №1 с раствором, содержащим только один лекарственный препарат.

Величина ДГА бактерий при контакте суспензии, содержащей 2 мл кишечной палочки с исследуемыми растворами – №1 и №3, до проведения электрохимической деструкции, составляет 6,63 и 8,28 мг/л соответственно. Величина ДГА, характерная для контрольной пробы, – 7,45 мг/л. Такой результат указывает на отсутствие выраженного угнетающего влияния исследуемых растворов на культуру бактерий *Esherichia coli*. Он, скорее всего, связан с увеличением в два раза плотности, вводимого инокулята при неизменной концентрации исходных компонентов растворов. Но для подтверждения этих данных требуется проведение дальнейших исследований, которые не являлись целью данной работы.

Все исследуемые модельные растворы (№ 2, № 4, № 5) после проведения электрохимической деструкции при контакте с суспензией кишечной палочки показывают отсутствие ярко-малиновой окраски и обесцвечивание как раствора, так и биомассы в пробирках (рис. 2). Это свидетельствует о выраженном бактерицидном эффекте. Величина ДГА бактерий при контакте суспензии 1 мл и 2 мл кишечной палочки с исследуемыми растворами равна 0. Ферментативная активность отсутствует.

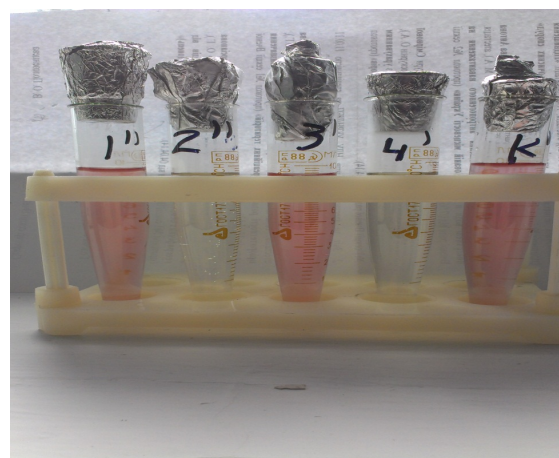


Рис. 2. Изменение окраски культуральной жидкости под влиянием исследуемых образцов растворов: слева направо – опытная проба (суспензия *E. coli* с раствором № 1); опытная проба (суспензия *E. coli* с раствором № 2); опытная проба (суспензия *E. coli* с раствором № 3); опытная проба (суспензия *E. coli* с раствором № 4); контрольная проба (суспензия *E. coli*)

Полученный в результате эксперимента обеззараживающий эффект может быть объяснен влиянием на бактерии, находящиеся в модельных растворах, активных ионов и молекул хлора таких как Cl^- , ClO_2 , ClO_3^- , HClO , которые образуются при электрохимической деструкции [13] и участвуют в окислительных реакциях. При этом угнетающее влияние на метаболизм кишечной палочки смеси фармацевтических загрязнителей таких как Диклофенак, Ибупрофен и β -эстрадиол хотя и отмечается, но не может быть весомым.

8. Выводы

В качестве биотестовой культуры микроорганизмов, при изучении влияния электрохимической деструкции на обеззараживание сточных вод лечебных учреждений, загрязненных трудно разлагаемыми фармацевтическими препаратами и инфицированные кишечной палочкой, была выбрана *Escherichia coli*. Эта бактерия – наиболее приспособ-

ляющийся штамм микроорганизмов к изменениям окружающей среды; он подлежит микробиологическому мониторингу условно-патогенной микрофлоры в лечебно-профилактических учреждениях. Критерием оценки влияния исследуемых растворов служило состояние ферментативного аппарата бактерий *E. Coli* - их ДГА, используемая при контроле очищенных вод на городских очистных сооружениях.

Установлено, что растворы №2, №4 и №5 после проведения электрохимической деструкции при контакте с суспензией кишечной палочки (в объемах 1 мл и 2 мл), показывают ярко выраженный бактерицидный эффект.

Полученные результаты указывают на возможность использования в едином процессе электрохимической обработки инфицированных сточных вод лечебных учреждений, в присутствии хлорида натрия, содержащие трудно биоразлагаемые лекарственные средства, деструкции этих загрязнителей, а также обеззараживание вод от кишечной палочки.

Литература

1. Kummerer, K. Pharmaceuticals in the Environment [Text] / K. Kummerer // Annu. Rev. Environ. Resour. – 2010. – № 35. – P. 57–75
2. Vystavna, Y. Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socioeconomic conditions: occurrence, accumulation and comparison for Ukraine and France [Text] / Y. Vystavna, F. Huneau, V. Grynko, Y. Vergeles, H. Celle – Jeanton, N. Tapie, H. Budzinski // Water, Air and Soil Pollution. – 2012. – Vol. 223, Issue 5. – P. 2111–2124. doi:10.1007/s11270-011-1008-1.
3. Feng, L. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review [Text] / L. Feng, E. D. van Hullebusch, M. A. Rodrigo, G. Esposito, M. A. Oturan // Chemical Engineering Journal. – 2013. – Vol. 228. – P. 944–964. doi:10.1016/j.cej.2013.05.061
4. Vystavna Y. Study of pharmaceuticals in a model urban river as potential molecular markers of wastewater effluents, their sources and socio-economic correlates (the city of Kharkiv, Ukraine) [Text] / Y. Vystavna, Y. Vergeles, F. Stolberg // Proceedings of a Polish-Swedish-Ukrainian seminar, Krakow-Poland. Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine, Sweden and Poland, (October 17-19, 2011). - E. Plaza, E. Levlin. - 2013
5. ДБН В.2.5 – 75: 2013. Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування [Текст] / Київ: Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2013.
6. СНиП 2.04.01-85. Строительные нормы и правила. Внутренний водопровод и канализация зданий [Текст] / Москва: Госстрой СССР, 1986.
7. Falås, P. Occurrence and reduction of pharmaceuticals in the water phase at Swedish wastewater treatment plants [Text] / P. Falås, H. R. Andersen, A. Ledin, J. la Cour Jansen // Water Science and Technology. – 2012. – Vol. 66, Issue 4. – P. 783–791. doi:10.2166/wst.2012.243
8. Fotadar, U. Growth of *Escherichia coli* at elevated temperatures [Text] / U. Fotadar, P. Zaveloff, L. Terracio // J. Basic Microbiol. – 2005. – Vol. 45, Issue 5. – P. 403–404. doi:10.1002/jobm.200410542
9. Small, P. Acid and base resistance in *Escherichia coli* and *Shigella flexneri*: role of *rpoS* and growth pH [Text] / P. Small, D. Blankenhorn, D. Welty E. Zinser, J. L. Slonczewski // J. Bacteriol. – 1994. – № 176 (6). – P. 1729–1737.
10. Vogt, R. L. *Escherichia coli* O157:H7 outbreak associated with consumption of ground beef [Text] / R. L. Vogt, L. Dippold // Public Health Rep. – 2005. – № 120 (2). – P. 174–178.
11. Подорожная, Е. С. Микробиологический мониторинг циркуляции условно-патогенной микрофлоры в лечебно-профилактических учреждениях Мелитополя [Текст] / Е. С. Подорожная, В. В. Ермак, Э. Н. Гукасян // Запорожский медицинский журнал. – 2011. – № 13 (5). – С. 43–46.
12. Методические рекомендации по определению дегидрогеназной активности при технологическом контроле за работой аэротенков [Текст] / Москва: Мин-во жилищно-коммунального хоз-ва РСФСР, Академия коммунального хоз-ва им. К. Д. Памфилова, 1978.
13. Sires, I. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review [Text] / I. Sires, E. Brillas // Environment International. – 2012. – Vol. 40. – P. 212–229. doi:10.1016/j.envint.2011.07.012