

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА

С.Э. Эрдни-Гаряев, И.Б. Дмитриева

ФГБОУ ВО СПХФУ Минздрава России

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

Аннотация. Данная научная статья посвящена исследованию процесса очистки сточных вод от известных лекарственных средств, таких как римантадин, атенолол, диклофенак натрия, бензилпенициллин натрия и ципрофлоксацина гидрохлорид, с использованием метода обратного осмоса. Основной целью исследования было определение степени очистки воды с использованием лабораторной установки, которую разработали, сконструировали и изготовили на основе обратноосмотической мембраны Asprinn TW40-1812-50 производства США.

Актуальность проведения таких исследований обусловлена рядом факторов. Во-первых, потребление лекарственных средств людьми постоянно растет, что приводит к увеличению количества лекарственных средств и их метаболитов, попадающих в окружающую среду через сточные воды. Доказано, что некоторые виды лекарственных средств обладают отрицательным влиянием на экосистемы водных объектов и здоровье человека. Во-вторых, использование лекарственных препаратов в сельском хозяйстве для профилактики и лечения животных также способствует загрязнению сточных вод.

Для проведения эксперимента были измерены концентрации растворов до и после прохождения через обратноосмотическую мембрану с помощью спектрофотометрического метода. Обратный осмос был изучен при температуре 20°C из водных растворов с pH=5.4-6.3. Анализ полученных результатов показал, что метод обратного осмоса обладает высокой эффективностью очистки воды от лекарственных средств. Для всех изученных систем степень очистки составила более 99%, что свидетельствует о высокой эффективности данного метода.

Исследование степени очистки сточных вод от лекарственных препаратов методом обратного осмоса имеет практическое значение для разработки эффективных систем очистки сточных вод и обеспечения безопасности водных ресурсов. Кроме того, результаты исследования могут быть использованы производителями лекарственных средств для улучшения производственных процессов с целью минимизации негативного влияния на окружающую среду.

Таким образом, данное исследование имеет значение для экологии, обеспечения безопасности водных ресурсов и развития экологически устойчивых подходов к очистке сточных вод от лекарственных средств.

Ключевые слова: обратный осмос, римантадин, атенолол, диклофенак натрия, бензилпенициллин натрия, ципрофлоксацина гидрохлорид, спектрофотометрия

Минувшее столетие характеризуется огромным ростом производства и потребления лекарственных средств, в связи с чем резко возросло содержание биологически активных веществ в бытовых сточных водах и отходах фармацевтических производств, что привело к ухудшению экологической ситуации во всем мире [1].

Во многих странах мира проводится обнаружение и оценка влияния загрязнений лекарственными средствами природных и сточных вод на жизнедеятельность животных и растительных ор-

ганизмов. Установлено негативное влияние этих загрязнений на экологию окружающей среды. Доказано, что большинство станций очистки сточных вод не обеспечивают достаточно эффективную очистку, что приводит к накоплению вредных продуктов фармацевтической промышленности в природных и сточных водах [2-5].

Россия относится к странам с быстроразвивающимся фармацевтическим рынком. Отечественная фармацевтическая отрасль показывает один из самых высоких темпов роста. За период с 2001 – 2021 гг. в Российской Федерации введено в экс-

плуатацию 60 фармацевтических предприятий по производству готовых лекарственных форм. Согласно реестру лицензий на производство лекарственных средств, действующими лицензиатами являются 526 юридических лиц, из них в соответствии с государственным реестром заключений о соответствии производителей лекарственных средств для медицинского применения требованиям правил надлежащей производственной практики (GMP), действующими сертификатами, обладают 132 фармацевтических производителей, которые осуществляют соответствующую деятельность на 221 производственной площадке [6].

Мембранные процессы являются основной технологией разделения, используемой при очистке и опреснении сточных вод, получении воды для фармацевтического применения. Эти технологии эффективны и действенны, но остаётся необходимым расширять и улучшать их возможности [7–10]. Промышленные сточные воды, солоноватые подземные воды и морская вода очищаются с использованием обратноосмотических мембран для производства сверхчистой воды для питьевой, сельскохозяйственной и промышленной целей [11–13].

Мембранные технологии включают процессы, в которых полупроницаемые мембраны, действующие как селективные физические барьеры, используются для разделения исходного потока на поток пермеата и поток концентрата, тем самым отделяя загрязнители, присутствующие в сточных водах [14]. Основные преимущества использования этих технологий включают удаление загрязняющих веществ, находящихся в низких концентрациях и (или) растворенных в коллоидной форме. Кроме того, использование мембранных технологий позволяет непрерывно работать при умеренных температурах с высокой селективностью удаления веществ. Мембранные системы имеют простую блок-схему, позволяют использовать модульные и компактные конструкции, легко сочетаются с другими видами обработки и не требуют использования дополнительных продуктов [15].

Целью работы является оценка степени очистки сточных вод обратноосмотическим методом от римантадина, атенолола, диклофенака натрия, бензилпенициллина натрия и ципрофлоксацина гидрохлорида.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили:

1. Атенолол: 4-[2-Гидрокси-3-[(1-метилэтил)амино]пропокси] бензолацетамид (в виде моногидрохло-

рида). – $C_{14}H_{23}N_2O_3Cl$, молекулярная масса 266.336, в виде лекарственной формы – таблетки «Атенолол» 100 мг №30 производства ОАО «Синтез»;

2. Натриевая соль диклофенака: натриевая соль 32-(2-(2,6-дихлорфениламино-)фенил-) уксусной кислоты, $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2Na$, молекулярная масса 319.15, в виде лекарственной формы – раствор для внутримышечного введения «Диклофенак натрия» 75 мг/3 см³ №10 производства ООО ФК «Славянская аптека»;

3. Бензилпенициллина натриевая соль: натриевая соль 3,3-диметил-7-оксо-6-фенилацетамидо-4-тиа-1-аза-бицикло-[3,2,0]-гептан-2-карбоновой кислоты, $C_{16}H_{17}N_2NaO_4S$, молекулярная масса 356.38, в виде лекарственной формы – порошок для приготовления раствора для инъекций «Бензилпенициллина натриевая соль» 1 г производства ОАО «Синтез»;

4. Ципрофлоксацина гидрохлорид: гидрохлорид 1-циклопропил 6-фтор-1,4-дигидро-4-оксо-7-(1-пиперазинил)-3-хинолинкарбоновой кислоты, $C_{17}H_{19}ClFN_3O_3$, молекулярная масса 331.35 в виде лекарственной формы – раствор для инфузий «Ципрофлоксацин» 2 мг/см³ 100 см³ производства ОАО «Синтез».

5. Римантадин: (альфа-Метилтрицикло[3.3.1.1^{3,7}] декан-1-метанамин (в виде гидрохлорида)) $C_{12}H_{22}NCl$, молекулярная масса 215.77 в виде фармацевтической субстанции «Римантадина гидрохлорид» производства ОАО «Усолъе-Сибирский химфармзавод».

Аппаратура. pH растворов определяли с использованием pH-метра Mettler Toledo FP20-standard со стеклянным комбинированным электродом. Электропроводность растворов измеряли с использованием кондуктометра Mettler Toledo F30-standard. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ 2000 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см. Для перемешивания растворов использовали магнитную мешалку с подогревом ПЭ-6110. В работе использовалась обратноосмотическая мембрана Asprinn TW40-1812-50 (США).

Растворы и реагенты.

Все растворы готовились на дистиллированной воде с удельной электропроводностью $1-2 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹.

Концентрации растворов измерялись аналитически, с использованием стандартных образцов.

Количество отфильтрованных веществ определялось по изменению концентрации растворов до и после прохождения через обратноосмотическую мембрану спектрофотометрическим мето-

дом, аналитические длины волн для водных растворов лекарственных препаратов найдены ранее в работах [16-19]. Электропроводность пермеата измерялась кондуктометрическим методом.

Для определения степени очистки воды обратноосмотическим методом была разработана, сконструирована и изготовлена лабораторная установка обратного осмоса.

Для определения степени очистки воды обратноосмотическим методом были приготовлены серии растворов 5 лекарственных средств по 1.0 л различной концентрации (атенолол – 4.5 ммоль/дм³; ципрофлоксацин – 0.6 ммоль/дм³; диклофенак натрия – 0.8 ммоль/дм³; бензилпенициллина натриевая соль – 5.6 ммоль/л; римантадин – 1.9 ммоль/дм³). Сосуд, емкостью 1.0 дм³ подключался к водопроводу для создания необходимого давления с одной стороны, с другой к установке обратного осмоса (рис. 1).

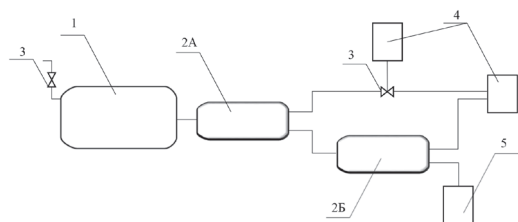


Рис. 1. Установка обратного осмоса. Обозначения: 1 – емкость для исходного раствора; 2А и 2Б – мембранный аппарат, состоящий из мембраны и корпуса; 3 – водопроводный вентиль; 4 – приемник для пермеата; 5 – приемник концентрата

Исходный раствор находится в емкости (1) и подается с помощью давления в системе водоснабжения. Далее раствор подается на мембранный аппарат (2А), на основе обратноосмотических рулонных элементов, где исходный поток разделяется на пермеат и концентрат. Концентрат направляется в мембранный аппарат (2Б). Далее, исходный поток разделяется вновь на пермеат и концентрат. Пермеат собирается в приемник для дальнейшего исследования, а концентрат – в приемник для концентрата с целью измерения расхода водопроводной воды.

После прохождения раствора через мембрану очищенная вода собирается в колбы емкостью 125 см³ и 250 см³, для определения концентрации веществ спектрофотометрическим методом. Пробы брались на отметках 125, 250, 500, 750 и 1000 см³.

Степень очистки рассчитывали по разности концентрации БАВ (начальной c_0 и в измеряемой пробе c), по формуле:

$$\eta = \frac{(c_0 - c)}{c_0} * 100\% \quad (1)$$

где - c_0 – концентрация исходного раствора (ммоль/дм³), c – концентрация раствора после адсорбции (ммоль/дм³).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Рассмотрим экспериментальные результаты определения степени очистки воды от атенолола, диклофенака, римантадина и ципрофлоксацина методом обратного осмоса. На рис. 2-6 показаны спектры поглощения исходных водных растворов, содержащих атенолол, диклофенак, бензилпенициллин, ципрофлоксацин и римантадин и после прохождения через мембрану. Из рисунков видно, что раствор после прохождения через мембрану практически не содержит лекарственных препаратов.

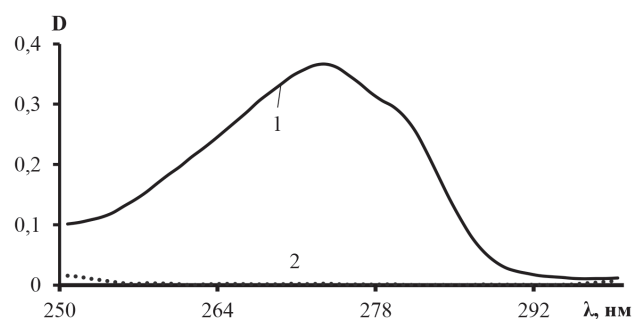


Рис. 2. D – λ раствора атенолола: 1-исходный раствор, 2 – прошедший через мембрану.

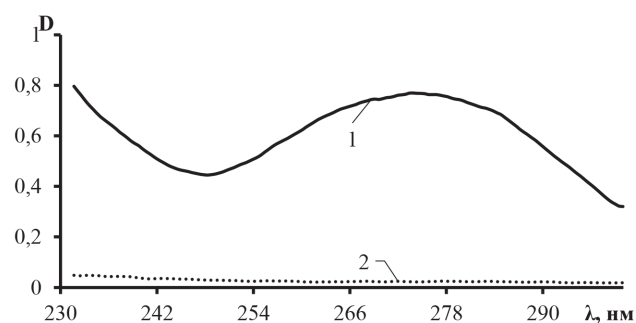


Рис. 3. D – λ раствора диклофенака натрия: 1-исходный раствор, 2 – прошедший через мембрану.

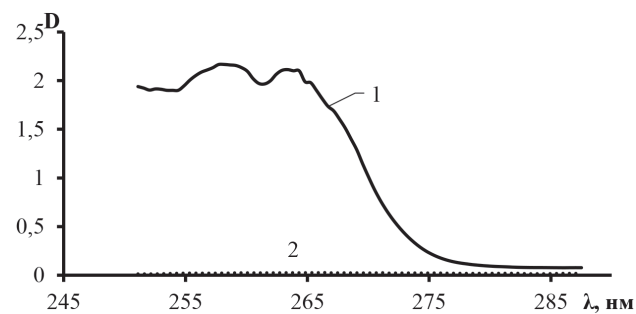


Рис. 4. D – λ раствора бензилпенициллина: 1-исходный раствор, 2 – прошедший через мембрану

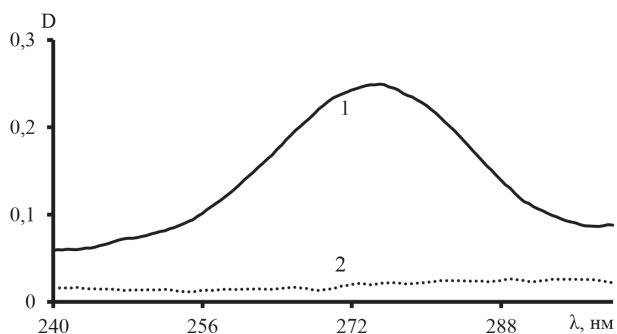


Рис. 5. D – λ раствора ципрофлоксацина: 1 – исходный раствор, 2 – прошедший через мембрану

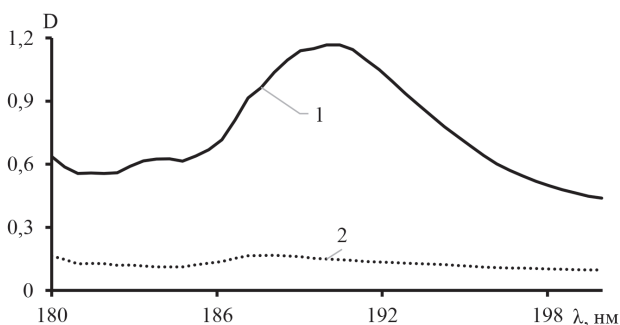


Рис. 6. D – λ раствора римантадина: 1 – исходный раствор, 2 – прошедший через мембрану

В таблице 1 приведены значения степени очистки воды методом обратного осмоса.

Как видно из данных таблицы степень очистки воды от лекарственных препаратов очень высокая, что соответствует литературным данным [19-21] для очистки воды от солей и органических соединений методом обратного осмоса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов очистки воды методом обратного осмоса показал, что для всех изученных систем степень очистки превышала 99 %. Существенным недостатком этого метода являются высокие экономические затраты, связанные с быстрым загрязнением обратноосмотических мембран, как правило не подлежащих регенерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., He B., Yan D., Hu X. // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 603, pp. 772-784.

2. Puckowski A., Mioduszevska K., Łukasiewicz P., Borecka M., Caban, M., Maszkowska J., Stepnowski P. // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2016. V. 127, pp. 232-255.

3. Wang C., Shi H., Adams C. D., Gamagedara S., Stayton I., Timmons T., Ma Y. // *Water research*. 2011. V. 45. No 4, pp. 1818-1828.

4. Wang L., Ying G. G., Zhao J. L., Yang X. B., Chen F., Tao R., Zhou L. J. // *Science of the Total Environment*. 2010. V. 408. No 16, pp. 3139-3147.

5. Wang J., Hu X. // *Indian journal of pharmacology*. 2014. V. 46. No. 1. P. 13.

6. Министерство промышленности и торговли Российской Федерации: официальный сайт. Москва. Обновляется в течение суток. URL: <https://minpromtorg.gov.ru> (дата обращения: 23.02.2022)

7. Ravanchi M. T., Kaghazchi T., Kargari A. // *Desalination*. 2009. V. 235. No. 1-3, pp. 199-244.

8. Bernardo P., Drioli E., Golemme G // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. No 10, pp. 4638-4663.

9. San Roman M. F., Bringas E., Ibanez R., Ortiz, I. // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2010. V. 85. No 1, pp. 2-10.

10. Ulbricht M. // *Polymer*. 2006. V. 47. No 7, pp. 2217-2262.

11. Goh P. S., Lau W. J., Othman M. H. D., Ismail A. F // *Desalination*. 2018. V. 425, pp. 130-155.

12. Burn S., Gray S. *Efficient Desalination by Reverse Osmosis: A guide to RO practice*. London, UK: IWA Publishing, 2016. 268 p.

13. Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T., Melin T. // *Desalination*. 2007. V. 216. No. 1-3, pp. 1-76.

14. De la Macorra García C., González M. T. D. // *Tecnología y desarrollo*. 2014. V. 12. P. 14.

15. Rodríguez A., Leton P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J. M. // *Deposito Legal: M-30985*. 2006. 137 p.

16. Дмитриева И. Б., Эрдни-Гаряев С. Э., Чухно А. С., Павлова Е. Ю., Коряковская М. О., Пюрбеева А. А. // *Бутлеровские сообщения*. – 2018. Т. 53. № 3. С. 136-141.

17. Подивилова Е. А., Савви К. И., Эрдни-Гаряев С. Э. // *Современные тенденции развития хи-*

Таблица 1.

Концентрации препаратов в растворах до прохождения (C_0) и после прохождения растворов через мембрану (C).

Наименование препарата	C_0 , ммоль/дм ³	$C \cdot 10^{-3}$, ммоль/дм ³	Степень очистки воды, %
Диклофенак натрия	0.8	2.65	99.69
Ципрофлоксацина гидрохлорид	0.6	0.56	99.91
Бензилпенициллина натриевая соль	5.6	8.84	99.84
Римантадин	1.9	7.32	99.61
Атенолол	4.5	1.11	99.98

мической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности. 2020. С. 208-211.

18. Одинцова Т. С., Мудрак Т. А., Эрдни-Гаряев С. Э. // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности. 2020. С. 193-196.

19. Эрдни-Гаряев С. Э., Дмитриева И. Б. // Вестник Воронежского государственного универ-

ситета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2022. №. 1. С. 22-27.

20. Kang G., Cao Y. // Water research. 2012. V. 46. No. 3, pp. 584-600.

21. Lee K. P., Arnot T. C., Mattia D. // Journal of Membrane Science. 2011. V. 370. No. 1-2, pp. 1-22.

22. Malaeb L., Ayoub G. M. // Desalination. 2011. VT. 267. No. 1, pp. 1-8.

ФГБОУ ВО СПХФУ Минздрава России

**Эрдни-Гаряев С. Э., ассистент кафедры физической и коллоидной химии*

E-mail: sergey.erdny-garyayev@pharminnotech.com

Saint-Petersburg State Chemical Pharmaceutical University

Erdni-Garyayev Sergey Eduardovich, Assistant of the Department of Physical and Colloidal Chemistry
E-mail: sergey.erdny-garyayev@pharminnotech.com

Дмитриева И. Б., д.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии

E-mail: irina.dmitrieva@pharminnotech.com

Dmitrieva I. B., PhD., DSci, Associate Professor of the Department of Physical and Colloidal Chemistry

E-mail: irina.dmitrieva@pharminnotech.com

INVESTIGATION OF THE DEGREE OF WASTEWATER TREATMENT FROM PHARMACEUTICAL DRUGS BY REVERSE OSMOSIS

S.E. Erdni-Garyayev, I.B. Dmitrieva

Saint-Petersburg State Chemical Pharmaceutical University

Abstract. This scientific article is devoted to the investigation of the process of wastewater treatment from commonly used pharmaceuticals such as rimantadine, atenolol, diclofenac sodium, benzylpenicillin sodium, and ciprofloxacin hydrochloride, using the reverse osmosis method. The main objective of the study was to determine the degree of water purification using a laboratory setup developed, designed, and manufactured based on the reverse osmosis membrane Asprinn TW40-1812-50 from the United States.

The relevance of conducting such research is driven by several factors. Firstly, the consumption of pharmaceuticals by humans is constantly increasing, leading to an accumulation of pharmaceuticals and their metabolites in the environment through wastewater. It has been proven that certain types of pharmaceuticals have a negative impact on aquatic ecosystems and human health. Secondly, the use of pharmaceuticals in agriculture for the prevention and treatment of animals also contributes to the contamination of wastewater.

To conduct the experiment, the concentrations of solutions before and after passing through the reverse osmosis membrane were measured using the spectrophotometric method. Reverse osmosis was studied at a temperature of 20°C from aqueous solutions with a pH range of 5.4-6.3. The analysis of the obtained results demonstrated that the reverse osmosis method has a high efficiency in purifying water from pharmaceuticals. The degree of purification exceeded 99% for all studied systems, indicating the effectiveness of this method.

The investigation of wastewater purification from pharmaceuticals using the reverse osmosis method holds practical significance for the development of efficient wastewater treatment systems and ensuring the safety of water resources. Additionally, the research findings can be utilized by pharmaceutical manufacturers to improve their production processes and minimize the negative impact on the environment.

In conclusion, this study has significant implications for ecology, the preservation of water resources, and the development of environmentally sustainable approaches to wastewater treatment from pharmaceuticals.

Keywords: reverse osmosis, rimantadine, atenolol, sodium diclofenac, sodium benzylpenicillin, ciprofloxacin hydrochloride, spectrophotometry

REFERENCES

1. Wang J., He B., Yan D., Hu X., *Science of the Total Environment*, 2017, Vol. 603, pp. 772-784.
2. Puckowski A., Mioduszevska K., Łukaszewicz P., Borecka M., Caban, M., Maszkowska J., Stepnowski P., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2016, Vol. 127, pp. 232-255.
3. Wang C., Shi H., Adams C. D., Gamagedara S., Stayton I., Timmons T., Ma Y., *Water research*, 2011, Vol. 45, No 4, pp. 1818-1828.
4. Wang L., Ying G. G., Zhao J. L., Yang X. B., Chen F., Tao R., Zhou L. J., *Science of the Total Environment*, 2010, Vol. 408, No 16, pp. 3139-3147.
5. Wang J., Hu X., *Indian journal of pharmacology*, 2014, Vol. 46, No. 1, pp. 13.
6. Ministerstvo promyshlennosti i torgovli Rossiiskoi Federatsii: ofitsial'nyi sait. Moskva. Obnovlyaetsya v techenie sutok. URL: <https://minpromtorg.gov.ru> (data obrashcheniya: 23.02.2022).
7. Ravanchi M. T., Kaghazchi T., Kargari A., *Desalination*, 2009, Vol. 235, No 1-3, pp. 199-244.
8. Bernardo P., Drioli E., Golemme G., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, Vol. 48, No 10, pp. 4638-4663.
9. San Roman M. F., Bringas E., Ibanez R., Ortiz, I., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, Vol. 85, No 1, pp. 2-10.
10. Ulbricht M., *Polymer*, 2006, Vol. 47, No 7, pp. 2217-2262.
11. Goh P. S., Lau W. J., Othman M. H. D., Ismail A. F., *Desalination*, 2018, Vol. 425, pp. 130-155.
12. Burn S., Gray S. *Efficient Desalination by Reverse Osmosis: A guide to RO practice*. London, UK: IWA Publishing, 2016, 268p.
13. Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T., Melin T., *Desalination*, 2007, Vol. 216, No 1-3, pp. 1-76.
14. De la Macorra García C., González M. T. D., *Tecnología y desarrollo*, 2014, Vol. 12, pp. 14.
15. Rodríguez A., Leton P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J. M., *Deposito Legal: M-30985*, 2006, 137 p.
16. Dmitrieva I. B., Erdni-Garyaev S. E., Chukhno A. S., Pavlova E. Yu., Koryakovskaya M. O., Pyurbeeva A. A., *Butlerovskie soobshcheniya*, 2018, Vol. 53, No 3, pp. 136-141.
17. Podivilova E. A., Savvi K. I., Erdni-Garyaev S. E., *Sovremennye tendentsii razvitiya khimicheskoi tekhnologii, promyshlennoi ekologii i tekhnosfernoi bezopasnosti*, 2020, pp. 208-211.
18. Odintsova T. S., Mudrak T. A., Erdni-Garyaev S. E., *Sovremennye tendentsii razvitiya khimicheskoi tekhnologii, promyshlennoi ekologii i tekhnosfernoi bezopasnosti*, 2020, pp. 193-196.
19. Erdni-Garyaev S. E., Dmitrieva I. B., *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2022, No. 1, pp. 22-27.
20. Kang G., Cao Y., *Water research*, 2012, Vol. 46, No 3, pp. 584-600.
21. Lee K. P., Arnot T. C., Mattia D., *Journal of Membrane Science*, 2011, Vol. 370, No 1-2, pp. 1-22.
22. Malaeb L., Ayoub G. M., *Desalination*, 2011, Vol. 267, No 1, pp. 1-8.