

Anna Węgrzyn, Monika Machura, Sebastian Żabczyński

Możliwości usuwania środków cieniujących ze ścieków

Postęp medycyny, tworzenie coraz nowszych i skuteczniejszych generacji leków oraz powszechność ich stosowania doprowadziły w ciągu ostatnich 20 lat do znaczącego wzrostu zanieczyszczenia środowiska substancjami farmakologicznymi i ich metabolitami [1]. Dzięki rozwojowi nowych technik analitycznych stało się możliwe wykrywanie oraz oznaczanie coraz mniejszych ilości farmaceutyków w próbkach środowiskowych. Obecnie prowadzone są badania m.in. w kierunku poznania źródeł zanieczyszczenia substancjami farmakologicznymi, dróg przedostawania się farmaceutyków do środowiska naturalnego, metod usuwania tych związków ze ścieków oraz ich oddziaływania na ekosystem i człowieka.

Badania wykazały, że leki, które w organizmie nie uległy pełnemu zmetabolizowaniu, a także produkty ich metabolizmu, wprowadzane są do miejskiej sieci kanalizacyjnej, a następnie kierowane są do oczyszczalni ścieków. Dopływające wraz ze ściekami farmaceutyki nie są dostatecznie usuwane w konwencjonalnych systemach oczyszczania, w związku z czym przedostają się do wód powierzchniowych i podziemnych [2]. Mimo że substancje farmakologiczne i produkty ich przemian metabolicznych w organizmach żywych są wprowadzane w małych ilościach (rzędu ppb i ppt), to narażenie nawet na niewielką ilość tych związków przez długi czas może wywoływać niekorzystne zmiany w komórkach mikroorganizmów, organizmach wodnych oraz u ludzi. W wyniku zmian materiału genetycznego mikroorganizmy mogą nabywać oporność na niektóre substancje lecznicze, w związku z czym ich funkcje farmakologiczne zostają zaburzone [3]. Ponadto nie bez znaczenia jest długi czas rozkładu większości farmaceutyków w środowisku oraz ich zdolność do kumulacji w tkankach organizmów żywych [2].

Testy mające na celu oszacowanie wpływu jodowanych środków kontrastujących na organizmy żywe przeprowadzono między innymi w pracach [4, 5]. Krótkoterminowe obserwacje prowadzone na bakteriiach (*Vibrio fischeri*, *Pseudomonas putida*), glonach (*Scenedesmus subspicatus*), skorupiakach (*Daphnia magna*) oraz rybach (*Danio rerio*, *Leuciscus idus*) nie dowiodły toksyczności badanych substancji, nawet przy zastosowaniu stężenia 10 g/dm^3 . Podobne wyniki uzyskano także podczas chronicznych, trwających około miesiąca badań toksykologicznych z zastosowaniem *Daphnia magna* [4]. Zastosowanie związku

cieniującego – jopromidu w ilości 1 g/dm^3 nie stanowiło zagrożenia dla testowanych organizmów. Przeprowadzona ocena ryzyka środowiska naturalnego wykazała, że obliczony stosunek PEC/PNEC wyniósł zaledwie 0,0002, dlatego też autorzy pracy [4] stwierdzili, że występuje jedynie minimalne zagrożenie ze strony jodowanych środków cieniujących wobec ekosystemów wodnych. Pamiętać jednak należy, że powstające w wyniku rozkładu jodowanych związków kontrastujących produkty mogą charakteryzować się silniejszym efektem toksykologicznym – na przykład w wyniku rozkładu diatrizoatu powstaje kwas 5-acetamidoo-3-amino-2,4,6-trijodobenzoesowy, wykazujący wysokie działanie mutagenne [5]. Z tego powodu niezbędne jest dalsze prowadzenie testów toksykologicznych potwierdzających wpływ powstających produktów transformacji na organizmy żywe, ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości mutagennych, rakotwórczych i teratogennych.

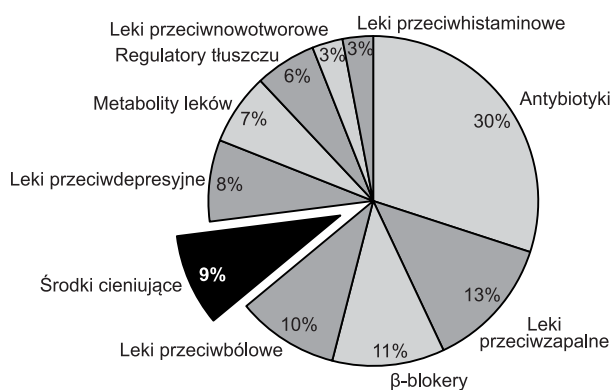
Charakterystyka wybranych farmaceutyków

Produkty farmaceutyczne stanowią zróżnicowany zestaw tysięcy związków chemicznych o specyficznych właściwościach biologicznych i fizykochemicznych [6, 7]. Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2001/83/WE z 6 listopada 2001 r., produktem leczniczym jest każda substancja lub mieszanina substancji przeznaczona do leczenia lub zapobiegania chorobom u ludzi i zwierząt oraz każda substancja lub mieszanina substancji, która może być podawana ludziom lub zwierzętom w celu postawienia diagnozy lub w celu przywracania, poprawiania lub modyfikacji funkcji fizjologicznych [8].

Substancje pochodzenia farmaceutycznego są obecne w środowisku od momentu, gdy zaczęły być stosowane przez ludzi. Mimo to do połowy lat 90. XX w. nie poświęcano tym substancjom wiele uwagi i nie prowadzono badań nad występowaniem leków w środowisku [9]. Pierwsze doniesienia na temat obecności substancji farmaceutycznych w środowisku pojawiły się w Stanach Zjednoczonych w 1976 r., kiedy po raz pierwszy stwierdzono obecność kwasu klobfibrowego w próbkach środowiskowych [10]. W 1981 r. oznaczono pozostałości farmaceutyków w ściekach oczyszczonych oraz w wodach powierzchniowych na terenie Wielkiej Brytanii [11], a w 1986 r. w Kanadzie potwierdzono obecność ibuprofenu i naproksenu w ściekach [12]. W 1997 r. oznaczono pozostałości farmaceutyków w ściekach szpitalnych w Niemczech, a rok później opublikowano wyniki monitoringu niemieckich rzek i strumieni pod względem zawartości pozostałości farmaceutycznych,

w których stwierdzono obecność 32 farmaceutyków i ich metabolitów [1]. W Polsce do 1999 r. nie były dostępne żadne dane na temat obecności leków w środowisku wodnym [3]. Pierwsze odkrycia zapoczątkowały szereg badań dotyczących obecności farmaceutyków w środowisku wodnym i na całym świecie zaczęto publikować wyniki analiz potwierdzających obecność leków w ściekach, wodach powierzchniowych, podziemnych, a nawet w wodzie wodociągowej [13].

Na podstawie badań licznych próbek środowiskowych oszacowano, że w największych ilościach w środowisku naturalnym występują antybiotyki (30%), leki przeciwbólowe (13%) oraz β -blokery (11%). Wykazano, że znaczący udział w ogólnej puli farmaceutyków obecnych w środowisku stanowią także środki cieniujące (9%) [14] (rys. 1).



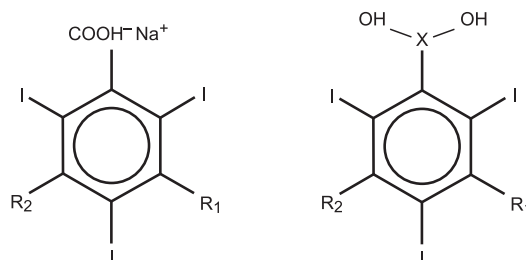
Rys. 1. Podział ilościowy farmaceutyków obecnych w próbkach środowiskowych [14]

Fig. 1. Quantitative distribution of pharmaceuticals in environmental samples [14]

W terminologii medycznej pod pojęciem środka cieniującego (nazywanego potocznie kontrastem) rozumie się pomocniczy środek diagnostyczny pochłaniający promieniowanie rentgenowskie w stopniu mniejszym lub większym niż otaczające tkanki badanego ciała. Głównym celem jego stosowania jest uwidocznienie nawet najmniejszych zmian w narządach wewnętrznych, tkankach miękkich czy

naczyniach krwionośnych. We współczesnej medycynie jodowane środki cieniujące (Iodinated X-ray Contrast Media – ICM) stały się ważnym narzędziem wykorzystywanym zarówno w diagnostyce obrazowej, jak i procedurach zabiegowych [15]. Środki cieniujące są obecnie wykorzystywane między innymi do wykonywania badań obrazowych w tomografii komputerowej (TK), magnetycznym rezonansie jądrowym (MRI) i nieco rzadziej w ultrasonografii (USG). Podanie środka cieniującego stanowi także niezbędny element badania radiologicznego, przykładowo w angiografii czy urografii. W rentgenodiagnostyce środki cieniujące są wykorzystywane do badań przewodu pokarmowego, pęcherzyka żółciowego i dróg żółciowych, oskrzeli, nerek i dróg moczowych, stawów, wątroby oraz układu naczyniowego [16]. Wszystkie obecnie używane w diagnostyce rentgenowskiej środki cieniujące, z wyjątkiem siarczynu baru, są organicznymi związkami jodu [17]. Charakterystykę wybranych jodowych środków cieniujących przedstawiono w tabeli 1.

Rozpuszczalne w wodzie jodowe środki cieniujące można podzielić na związki jonowe (np. diatrizoat), zawierające wolną grupę karboksylową i niejonowe (np. jopromid, jomeprol, jopamidol), w których wszystkie ugrupowania karboksylowe są pochodnymi amidowymi [18] (rys. 2). Pod względem budowy cząsteczkowej zarówno jonowe, jak i niejonowe środki cieniujące dzielą się na związki monomeryczne oraz dimeryczne [18].



Rys. 2. Struktura jonowego (z lewej) i niejonowego (z prawej) środka cieniującego

Fig. 2. Chemical structure of ionic (left) and non-ionic (right) contrast agent

Tabela 1. Jodowane środki cieniujące stosowane w diagnostyce medycznej [19,20]

Table 1. Iodinated contrast media used for medical diagnosis [19,20]

Środek cieniujący	Diatrizoat	Jodipamid	Joheksol	Jopromid
Nazwa IUPAC	3,5-diacetamido-2,4,6-triiodobenzoid acid	3-[5-[(3-carboxy-2,4,6-triiodophenyl)carbamoyl]pentanamido]-2,4,6-triiodobenzoid acid	1-N,3-N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-5-[N-(2,3-dihydroxypropyl)acetamido]-2,4,6-triiodobenzene-1,3-dicarboxamide	1-N,3-N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-2,4,6-triiodo-5-(2-methoxyacetamido)-1-N-methylbenzene-1,3-dicarboxamide
Wzór chemiczny	$C_{11}H_{9}I_3N_2O_4$	$C_{20}H_{14}I_6N_2O_6$	$C_{19}H_{26}I_3N_3O_9$	$C_{18}H_{24}I_3N_3O_8$
Wzór strukturalny				
Masa cząsteczkowa	613,92	1139,76	821,14	791,11
Osmolalność mOsm/kgH ₂ O	1500÷2000	664	322÷844	300
Przykład wykorzystania medycznego	angiografia, urografia, tomografia komputerowa	cholangiografia, cholecystografia	mielografia, artrografia, nefroangiografia, arteriografia	tomografia komputerowa, angiografia

Środki cieniujące, głównie monomery, charakteryzują się wysoką osmolalnością i lepkością, natomiast niejonowe środki cieniujące są niskoosmolalne, a niektóre z nich nawet izotoniczne (np. dimeryczne środki cieniujące). Związki te mają często taką samą osmolalność jak osocze krwi, wynoszącą około $300 \text{ mOsm/kgH}_2\text{O}$ [18]. Mała osmolalność wpływa na dobrą tolerancję środka cieniującego przez organizm pacjenta, a mała lepkość umożliwia sprawne podanie kontrastu z odpowiednią szybkością, która pozwala na uzyskanie obrazów o wysokiej jakości [18]. Związki niskoosmolalne i o małej lepkości rzadziej powodują powikłania, są bezpieczniejsze i lepiej tolerowane przez organizm człowieka [18, 19]. Obecnie większość środków cieniujących dostępnych na światowym rynku farmaceutycznym to jodowe monomery niejonowe. Wykazano, że niejonowe substancje kontrastujące są co najmniej pięćkrotnie mniej toksyczne niż jonowe [4, 21].

Źródła środków cieniujących w środowisku

Środki cieniujące w dużych ilościach są powszechnie stosowane w szpitalach, gabinetach diagnostycznych oraz klinikach radiologicznych [22]. Roczne zużycie jodowych środków cieniujących w placówkach medycznych na całym świecie szacuje się na około $3,5 \cdot 10^6 \text{ kg}$ [2]. W samych Niemczech zużycie jomeprolu, jopromidu, diatrizoatu oraz jopamidolu wynosi odpowiednio około 83 tys. kg/a, 64 tys. kg/a, 60 tys. kg/a i 43 tys. kg/a [23]. Wysokie zużycie substancji cieniujących wiąże się z faktem, że podczas jednego badania pacjentowi podaje się blisko 200 g danego środka. Światowy rynek środków cieniujących wyceniono w 2012 r. na 6,2 mld dolarów, a na podstawie danych szacunkowych w 2017 r. rynek ten ma osiągnąć wartość około 8,6 mld dolarów [24].

W organizmie człowieka substancje cieniujące nie ulegają zmetabolizowaniu i są z niego usuwane w niezmięnionej formie. Dane literaturowe wskazują, że w większości przypadków ponad 90% podanej dawki związku cieniującego jest wydalana w ciągu 24 godzin wraz z moczem i/lub kałem pacjenta i trafia do kanalizacji [25]. W ten sposób substancje cieniujące są wraz ze ściekami wprowadzane do miejskiej oczyszczalni, w której nie ulegają pełnej degradacji w trakcie konwencjonalnych procesów oczyszczania i następnie wraz ze ściekami oczyszczonymi przedostają się do środowiska wodnego [2, 3, 6, 7, 13, 26, 27]. Farmaceutyki, w tym substancje cieniujące, oprócz negatywnego wpływu na środowisko wodne, oddziałują także toksycznie na mikroorganizmy osadu czynnego, które są odpowiedzialne za przebieg biologicznego oczyszczania ścieków, co w znacznym stopniu zmniejsza ich skuteczność. Część trudno rozkładalnych farmaceutyków i ich metabolitów zatrzymywana jest w osadach ściekowych, które w przypadku ich wykorzystywania do rekultywacji terenów lub nawożenia pól uprawnych mogą stanowić zanieczyszczenie gleby oraz wód podziemnych [6, 7]. Również składowane osady ściekowe, w przypadku nieodpowiedniego zabezpieczenia danego składowiska, mogą być źródłem infiltracji tych substancji do gleby oraz wód podziemnych [4, 5]. Ze względu na wysoką hydrofilowość jodowanych środków cieniujących związki te długo utrzymują się w środowisku, głównie w fazie wodnej [28]. Są także łatwo wymywane do wód gruntowych [22].

W niektórych krajach (Japonia, Chiny, Grecja) ścieki z dużych szpitali są wstępnie oczyszczane w przyszpitalnych oczyszczalniach, natomiast w większości krajów

na świecie ścieki szpitalne wprowadzane są bezpośrednio do systemu kanalizacji miejskiej, a następnie trafiają do oczyszczalni ścieków [28, 29]. Wykazano, że jodowane środki cieniujące w ściekach szpitalnych występują w ilościach ponad 1 g/m^3 [29]. Dla porównania w ściekach dopływających do miejskiej oczyszczalni „Zabrze-Śródmieście” zawartość substancji cieniujących była znacznie mniejsza – największą ilość odnotowano w przypadku jodopromidu ($27,0 \text{ mg/m}^3$), natomiast pozostałe środki, takie jak jomeprol, diatrizoat, joheksol oraz jopamidol były obecne w ściekach w maksymalnych ilościach wynoszących odpowiednio $13,0 \text{ mg/m}^3$, $6,9 \text{ mg/m}^3$, $5,8 \text{ mg/m}^3$ i $2,2 \text{ mg/m}^3$ [3]. Zaobserwowano również, że zawartość związków cieniujących w próbkach pochodzących ze ścieków dopływających do oczyszczalni była zdecydowanie większa w dniach roboczych, natomiast malała w dni wolne od pracy, co wynikało z faktu, że większość badań radiologicznych przeprowadza się od poniedziałku do piątku [3, 30].

Stwierdzono także, że substancje cieniujące, jako związki chlorowcopochodne, przyczyniają się do zwiększenia zawartości adsorbowalnych halogenów organicznych (AOX) [30, 31]. Związki te trudno ulegają procesom biodegradacji i kumulują się w organizmach stanowiących kolejne ogniwa łańcucha pokarmowego [32]. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że w dopływie do miejskiej oczyszczalni w Berlinie zawartość organicznych związków jodu wynosiła 130 mg/l , a w ściekach szpitalnych sięgnęła aż 10 g/l [22]. W zależności od typu szpitala, zawartość adsorbowalnych organicznych związków jodu w ściekach może wynosić nawet $14,2 \text{ g/m}^3$ [33].

Metody usuwania środków cieniujących

Usuwanie substancji pochodzenia farmaceutycznego w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków z wykorzystaniem osadu czynnego jest z reguły niepełne [26, 34], przy czym tradycyjne technologie oczyszczania ścieków nie są zaprojektowane w celu eliminacji tych zanieczyszczeń [2, 25]. Alternatywę dla konwencjonalnych metod oczyszczania mogą stanowić ozonowanie oraz zaawansowane procesy utleniania (AOPs) [35].

Ozonowanie

Proces ozonowania należy do zaawansowanych technik oczyszczania ścieków i w ostatnich latach jest przedmiotem wielu badań [34–36]. Ozon był pierwotnie wykorzystywany do dezynfekcji, obok promieni nadfioletowych i nadtlenu wodoru [37]. Dziś ozon jest szeroko stosowany w oczyszczaniu wody, głównie w procesie adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na węglu aktywnym. Procesy określane mianem zaawansowanych technologii, takie jak ozonowanie, są także wykorzystywane w końcowym etapie oczyszczania ścieków [38].

Główny mechanizm ozonowania polega na wytworzeniu rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$), które jest spowodowane rozkładem ozonu w wodzie, co w efekcie zwiększa zdolność utleniania [38]. Utlenianie substancji może nastąpić w wyniku bezpośredniej reakcji z ozonem lub poprzez rodniki $\cdot\text{OH}$, powstałe w wyniku samoistnego rozpadu ozonu. Różnica polega na tym, że ozon jest wysoko selektywnym utleniaczem, podczas gdy rodniki hydroksylowe reagują z szeroką grupą substancji organicznych i nieorganicznych, co stwarza niebezpieczeństwo powstania nieokreślonej ilości produktów pośrednich, które mogą wywołać efekty toksyczne w środowisku [39].

Dotychczasowe badania przeprowadzone z użyciem różnych farmaceutyków wykazały, że zastosowanie ozonu w znacznym stopniu zmniejsza aktywność farmakologiczną i toksyczną tych substancji, w wyniku modyfikacji grup odpowiedzialnych za ich efekt biochemiczny. Niektóre leki są bardzo reaktywne w stosunku do ozonu cząsteczkowego, inne natomiast są stosunkowo odporne na ozonowanie. Środki cieniujące są na ogół szczególnie mało podatne na ozonowanie [29]. Główne rozbieżności uzyskiwanych wyników związane są z dawką ozonu wykorzystywaną do usunięcia substancji farmaceutycznych [40]. W pracy [35] wykazano, że w przypadku ścieków biologicznie oczyszczonych (zawartość rozpuszczonego węgla organicznego poniżej 8 gC/m^3) dawka ozonu w zakresie $2\text{--}5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ była wystarczająca do usunięcia $90\text{--}99\%$ farmaceutyków, a przy zawartości RWO do 25 gC/m^3 potrzebna dawka ozonu wynosiła już $5\text{--}10 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Aby osiągnąć taką skuteczność niezbędny był duży nakład energetyczny ($15\text{--}20 \text{ kWh/kgO}_3$) co sprawia, że doczyszczanie ścieków za pomocą ozonu jest procesem kosztownym. Jednocześnie wyniki pracy [40] wskazują, że podczas ozonowania ścieków zapotrzebowanie na energię wzrasta o $40\text{--}50\%$.

Autorzy pracy [35] podają, że dawka $10\text{--}15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ pozwala na niemal całkowite usunięcie farmaceutyków w miejskich oczyszczalniach ścieków. Jedynie środki cieniujące nie zostają w takich warunkach całkowicie usunięte i wciąż są wykrywane w znacznych ilościach. W porównaniu z innymi substancjami farmaceutycznymi, szczególnie odporny na utlenianie jest jonowy środek cieniujący – diatrizoat. Stosując największą zastosowaną dawkę ozonu związek ten usunięto jedynie w 14% , natomiast niejonowe środki cieniujące utleniano podczas tego badania w zdecydowanie większym stopniu. Skuteczność usuwania jopamidolu, jopromidu oraz jomeprolu z zastosowaniem dawki $10 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ wynosiła odpowiednio 57% , 80% i 73% , a z dawką $15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ – 84% , 91% i 90% .

Badania omówione w pracy [33] wskazują, że rentgenowskie środki cieniujące ulegają jedynie częściowemu utlenieniu podczas ozonowania. Skuteczność usuwania jopromidu, nawet przy największej dawce ozonu, nie przekraczała 40% , mimo że inne substancje farmaceutyczne były usuwane w znacznie większym stopniu. Podobnie w pracy [41] wykazano, że w procesach oczyszczania wody podczas ozonowania można usunąć jodowane środki cieniujące tylko częściowo – $35\text{--}55\%$ w przypadku związków niejonowych i poniżej 20% w przypadku jonowego diatrizoatu.

Zaawansowane procesy utleniania

Zazwyczaj zaawansowane procesy utleniania, ze względu na większą ilość rodników hydroksylowych, są bardziej skuteczne niż samo ozonowanie i zaleca się ich stosowanie do usuwania substancji trudno rozkładalnych, takich jak środki cieniujące [37]. Do zaawansowanych procesów utleniania zaliczane są kombinacje procesów, w których powstają wysokoreaktywne rodniki hydroksylowe, zdolne do utleniania trudno rozkładalnych związków organicznych w bardzo krótkim czasie [37]. Zaawansowane metody utleniania pozwalają na rozkład toksycznych i trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń (poprzez produkty pośrednie – alkohole, aldehydy, kwasy karboksylowe) do dwutlenku węgla i wody [42]. Wadą tych procesów jest natomiast niekontrolowane powstawanie szerokiej grupy produktów utleniania, których działanie toksyczne może być większe niż podczas na przykład ozonowania.

W przypadku zaawansowanych procesów utleniania pojawia się także niebezpieczeństwo tworzenia produktów ubocznych o niewiadomej aktywności biologicznej.

Zaawansowane technologie oczyszczania wykorzystujące proces ozonowania pozwalają na częściowe usunięcie środków cieniujących ze ścieków. Jednak badania wskazują, że to kombinacje różnych procesów zwiększają skuteczność usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń. Najlepszym rozwiązaniem wydają się być zaawansowane procesy utleniania łączące ozon z innym utleniaczem. W zaawansowanych metodach utleniania stosuje się różne układy utleniające. Szczególnie interesujące są układy stosujące dwa – O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ lub trzy czynniki – $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ [43]. Stwierdzono, że stosowanie jednocześnie kilku czynników utleniających daje znacznie lepszą skuteczność usuwania zanieczyszczeń, niż wykorzystywanie pojedynczego reagenta, co może wskazywać na występowanie efektu synergicznego w tych procesach [44].

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody lub ścieków zaawansowanymi metodami utleniania zależy głównie od rodzaju i ilości związków organicznych ulegających utlenianiu oraz obecności związków organicznych i mineralnych, które stymulują lub hamują powstawanie rodników $\cdot\text{OH}$, rodzaju i dawek reagentów, a także długości fali i intensywności promieniowania nadfioletowego oraz miejsca stosowania zaawansowanego utleniania w układzie technologicznym oczyszczania wody lub ścieków [45]. W pracy [35] wykazano, że procesy łączące zastosowanie ozonu i nadtlenu wodoru ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) zwiększają wydajność utleniania środków cieniujących. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że skuteczność usuwania jopamidolu wzrosła z 57% do 80% , jopromidu z 80% do 89% , a jomeprolu z 73% do 85% , w porównaniu z samym ozonowaniem. Usunięcie jonowego diatrizoatu podczas samego ozonowania wynosiło 10% , a w procesie łączonym z nadtlaniem wodoru wzrosło do 25% . Inną kombinacją było połączenie ozonu z promieniowaniem nadfioletowym (O_3/UV). W tym przypadku nie zauważono znaczących różnic w usuwaniu jonowych środków cieniujących, natomiast skuteczność usuwania diatrizoatu wzrosła z 14% aż do 36% .

Fotoliza

Promieniowanie nadfioletowe stosowane jest najczęściej na ostatnim etapie oczyszczania wody lub niektórych ścieków w celu dezynfekcji [46]. Promienie nadfioletowe powodują fotolizę związków organicznych oraz powstawanie ozonu. Fotolizę wykorzystuje się do utleniania zarówno związków aromatycznych z podstawnikami chlorowymi, nitrowymi i hydroksyloowymi, jak i halogenowych związków alifatycznych [47]. W porównaniu do innych metod fotochemicznych, w których wytwarzane są rodniki hydroksylowe, proces fotolizy jest mało skuteczny [46].

Jedną z metod pozwalających na usuwanie mikrozanieczyszczeń występujących w wodach powierzchniowych oraz w ściekach jest proces utleniania fotokatalizacyjnego (fotodegradacji), przebiegający przy udziale promieniowania nadfioletowego lub światła słonecznego i w obecności półprzewodników (fotokatalizatorów) [48]. Mechanizm tego procesu jest najprawdopodobniej rodnikowy i polega na powstawaniu wysoce reaktywnych, a przy tym mało selektywnych, rodników hydroksylowych należących do jednych z najsilniejszych utleniaczy [49]. Mogą one dokonać rozkładu niemal wszystkich substancji organicznych,

z utworzeniem łatwiej degradowalnych produktów przejściowych lub doprowadzić do powstania CO_2 , H_2O i związków nieorganicznych (całkowita mineralizacja) [48]. Jako katalizatory powszechnie stosuje się tlenki metali (TiO_2 , ZnO , SnO_2) oraz siarczki (ZnS , CdS) [49]. Spośród badanych katalizatorów największe zastosowanie ma tlenek tytanu(IV) (TiO_2) [50]. Jest on tani i nietoksyczny, a ponadto wyjątkowo aktywny, obojętny biologicznie oraz stabilny chemicznie w szerokim zakresie pH, jest także bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie i nie podlega fotokorozji [51].

Zastosowanie procesów fotokatalitycznych, takich jak UV/ H_2O_2 lub UV/ TiO_2 , znalazło potwierdzenie w licznych badaniach dotyczących usuwania farmaceutyków z wody i ścieków [52]. Procesy fotokatalityczne wykorzystujące takie katalizatory jak TiO_2 , są bardziej selektywne niż ozonowanie, tak więc mogą być dobrą metodą usuwania środków cieniujących i innych wysoce opornych na degradację mikrozanieczyszczeń obecnych w ściekach [53]. W pracy [22], na przykładzie jomeprolu i jopromidu, omówiono podatność niejonowych środków cieniujących na degradację fotokatalityczną. Wykazano, że procesy te mogą być szczególnie przydatne do przekształcania środków cieniujących w produkty łatwiej biodegradowalne. Proces fotokatalityczny UV/ TiO_2 jest skuteczną metodą usuwania diatrizoatu w natlenionych oraz beztlenowych roztworach wodnych – wykazano ponad 95% degradację fotokatalityczną tego związku w ciągu godziny. Autorzy pracy [54] zaproponowali natomiast metodę łączącą promieniowanie nadfioletowe i nadsiarczan potasu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Badania przeprowadzone w skali laboratoryjnej miały na celu degradację niejonowego środka cieniującego – jopromidu. Badano wpływ różnych parametrów na wydajność procesu, między innymi intensywność światła nadfioletowego, początkową zawartość jopromidu i nadsiarczanu potasu oraz początkowe pH roztworu. Wykazano, że szybkość degradacji jopromidu wzrastała wraz ze wzrostem natężenia światła. Osiągnięto do 90% degradacji obu izomerów w czasie 30 min. Wyniki badań laboratoryjnych wykazały, że w odpowiednich warunkach całkowite usunięcie jopromidu można osiągnąć w ciągu 30 min, a prawie całkowitą mineralizację w ciągu 80 min.

Reakcja Fentona

Utlenianie metodą Fentona ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) jest jedną z najbardziej skutecznych metod służących do usuwania mikrozanieczyszczeń ze ścieków [55]. Dotychczas jest to jeden z najlepiej poznanych procesów utleniania katalizowanych przez metal [56]. Połączenie kompleksu zawierającego żelazo Fe^{2+} i reagent Fentona (H_2O_2) w zakresie pH od 2 do 4 daje katalityczny rozkład H_2O_2 z wytworzeniem rodników $\cdot\text{OH}$ [57]. Utlenianie związków organicznych w tej metodzie zachodzi najskuteczniej przy małych wartościach pH [58]. Mechanizm reakcji Fentona obejmuje wiele etapów i są to głównie reakcje rodnikowe [59]. Reagent Fentona (H_2O_2), oprócz właściwości utleniających, działa również jako koagulant [60]. Autorzy pracy [61] udowodnili, że utlenianie odczynnikiem Fentona, zastosowane jako proces podczyszczania ścieków, zwiększa biodegradowalność substancji farmaceutycznych i zmniejsza ich toksyczność.

Modyfikacje metody Fentona polegają najczęściej na wprowadzeniu do środowiska reakcji jonów Fe^{3+} zamiast Fe^{2+} oraz wprowadzenia nadmiaru H_2O_2 w stosunku do dawki żelaza. W układzie $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ odtwarzane są jony

Fe^{2+} oraz rodniki $\cdot\text{OH}$, jak również inne rodniki, które biorą udział w reakcjach utleniania i redukcji związków organicznych. Reaktywność zanieczyszczeń zarówno z utleniaczami, jak i reduktorami wytwarzanymi w reakcjach inicjowanych w układzie $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ warunkuje skuteczność tego procesu [62]. Utlenianie metodą Fentona wydaje się być najbardziej obiecującą metodą pod względem opłacalności, łatwości obsługi i skuteczności w usuwaniu wielu niebezpiecznych zanieczyszczeń, takich jak substancje farmaceutyczne [63].

Produkty zaawansowanego utleniania

Wykorzystanie wysokiego potencjału utleniającego rodników hydroksylowych (2,8 V) z jednej strony pozwala na degradację substancji nierozkładalnych na drodze biologicznej, z drugiej jednak strony stwarza niebezpieczeństwo powstania nieokreślonej ilości stabilnych produktów pośrednich, które mogą wywołać efekt toksyczny w środowisku. Przykładowo, w badaniach przeprowadzonych w pracy [64] przedstawiono ścieżkę rozkładu diatrizoatu w procesie fotolizy. Uzyskano w nich usunięcie tej substancji na poziomie 65% po 32 min procesu, a po kolejnych 96 min usunięcie sięgało 99%. Na podstawie tych danych, obliczeń kinetyki rozkładu diatrizoatu i danych literaturowych zaproponowano schemat rozkładu tej substancji cieniującej składający się z 31 produktów transformacji. Podzielono je na dwie grupy – 15 substancji zaliczono do grupy pierwotnych produktów transformacji, a pozostałe 16 do grupy wtórnych produktów transformacji. Według autorów, najbardziej istotnymi przemianami zachodzącymi podczas fotolizy i prowadzącymi do powstania takiej grupy produktów transformacji są atak rodników na miejsce wiązania jodu lub grupy karboksylowej, a także odszczepienie atomu jodu. W ten sposób, po przyłączeniu grupy hydroksylowej, mogą powstać stabilne katecholowe i hydrochinonowe pochodne diatrizoatu. Należy podkreślić, że właściwości toksykologiczne produktów transformacji są nieznanne, a ich poznanie wymaga dalszych badań [41, 64, 65].

Metody biologiczne

Jodowane środki cieniujące są niezwykle trudne do usunięcia w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków [33]. Ze względu na wysoką polarność trudno ulegają adsorpcji na powierzchni kłaczków osadu czynnego, a w procesie biodegradacji nie zaobserwowano ich pełnej mineralizacji [66]. W testach biodegradacji (wg wytycznych OECD) związki z tej grupy są degradowane w mniej niż 20% [24]. W szczególności jonowy diatrizoat został uznany za najbardziej oporny związek na degradację [67]. Ze względu na niecałkowitą eliminację środków cieniujących w procesach biologicznej transformacji, proponuje się liczne modyfikacje konwencjonalnych procesów oczyszczania.

Przeprowadzono wiele badań w celu sprawdzenia skuteczności konwencjonalnych procesów wykorzystujących osad czynny do usuwania substancji farmaceutycznych [28]. W pracy [68] stwierdzono, że osad czynny jest nieskuteczną metodą usuwania jonowych środków cieniujących. Wykazano, że metoda osadu czynnego pozwala na eliminację różnych środków farmaceutycznych z wyłączeniem jopromidu, który pozostaje w fazie wodnej. W pracach [27, 66] zaobserwowano częściową biodegradację jopromidu i diatrizoatu oraz powstawanie stabilnych produktów ich przemiany. Degradacja jonowego diatrizoatu była bardzo

nieznaczna, co sugeruje, że substancja ta jest rzadko usuwana w oczyszczalniach ścieków. Około 85% jopromidu zostało przekształcone w trwałe metabolity. Nie zaobserwowano mineralizacji środków cieniujących lub ich metabolitów do dwutlenku węgla i wody. Nawet większa wartość wieku osadu (powyżej 20 d) nie gwarantowała pełnej biodegradacji jodowanych środków cieniujących [28]. Obserwowano natomiast powstawanie metabolitów bardzo opornych na dalsze przekształcenia. W porównaniu do innych związków należących do grupy środków cieniujących, szczególnie trudny w biodegradacji za pomocą osadu czynnego był jonowy diatrizoat [67].

Sekwencyjny reaktor porcjowy (SBR) jest jedną z najbardziej skutecznych metod oczyszczania ścieków z wykorzystaniem osadu czynnego [69]. Z danych literaturowych wynika, że skuteczność usuwania środków cieniujących w reaktorach tego typu wynosi 40÷60% [13,14]. Autorzy pracy [70] przeprowadzili badania nad usuwaniem jopromidu i jopamidolu ze ścieków surowych przy zastosowaniu reaktorów SBR o różnej wartości wieku osadu. Wykazano, że jopromid był lepiej usuwany ze ścieków w warunkach letnich, w których zaobserwowano do 90% usunięcia przy wieku osadu 20 d i do 84% w przy wieku osadu 10 d, natomiast w warunkach zimowych jopromid był lepiej usuwany w reaktorze o mniejszym wieku osadu. W warunkach letnich ilość środków cieniujących w ściekach była zdecydowanie większa niż w warunkach zimowych, co można wyjaśnić zwiększoną liczbą prześwietleń wykonywanych latem. W okresie zimowym zawartość jopamidolu w ściekach nieoczyszczonych była mniejsza niż w ściekach oczyszczonych. Można zatem sądzić, że doszło do desorpcji tego związku z osadu czynnego, na którym zaadsorbował się on w czasie, gdy jego ilość w ściekach była większa. Zaobserwowano również, że skuteczność usuwania jopromidu ze ścieków wzrastała wraz ze wzrostem temperatury procesu, a proces ten był bardziej wydajny przy większej wartości wieku osadu czynnego. Jopamidol natomiast był usuwany ze ścieków tylko w okresie letnim i – podobnie jak w przypadku jopromidu – proces ten był bardziej skuteczny przy większej wartości wieku osadu czynnego. Pomimo zintensyfikowania procesu oczyszczania ścieków miejskich przez zastosowanie reaktorów o zróżnicowanym wieku osadu przy różnych temperaturach, nie udało się uzyskać całkowitego usunięcia substancji cieniujących ze ścieków. W pracy [71] przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości usuwania farmaceutyków, w tym środków cieniujących, ze ścieków przy użyciu reaktora typu SBR w temperaturze 10°C i 20°C oraz wieku osadu czynnego wynoszącym 10 d i 20 d. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że zarówno temperatura, jak i wiek osadu czynnego miały znaczący wpływ na skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieków. Zaobserwowano również, że najlepiej były usuwane substancje o charakterze kwasowym. Skuteczność usuwania środków cieniujących wzrastała wraz ze wzrostem wieku osadu oraz temperatury. Skuteczność usuwania powyżej 90% otrzymano w temperaturze 20°C i wieku osadu wynoszącym 20 d. W tym przypadku również nie osiągnięto całkowitego usunięcia wszystkich substancji należących do grupy środków cieniujących.

Coraz częściej do oczyszczania ścieków stosuje się membranowe reaktory biologiczne (MBR), które charakteryzują się wysoką sprawnością rozdziału ścieków oczyszczonych od osadu czynnego, mniejszą produkcją osadu nadmiernego nawet o 60%, obecnością większej liczby organizmów

wyższych i dużym wiekiem osadu czynnego [72]. Różne badania potwierdzają skuteczność układów typu MBR w usuwaniu substancji farmaceutycznych [73,74]. Pierwsze wyniki badań pochodzących z komunalnych oczyszczalni ścieków stosujących bioreaktory membranowe zawierające membrany mikro- i ultrafiltracyjne wskazywały, że skuteczność usuwania śladowych zanieczyszczeń organicznych była podobna jak w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków. Jednak większa wartość wieku osadu i wydłużony czas kontaktu, często osiągnięty w MBR, poprawiają degradację biologiczną i usunięcie poszczególnych środków farmaceutycznych [75]. W pracy [76] wykazano, że w porównaniu do systemu konwencjonalnego, bioreaktor membranowy z większą skutecznością (powyżej 80%) eliminował takie substancje farmaceutyczne, jak diklofenak, ketoprofen, ranitydyna, gemfibrozyl, bezafibrat, prawastatyna oraz ofloksacyna. W kolejnej pracy [77], przy zastosowaniu MBR, uzyskano 31% usunięcia jopromidu ze ścieków szpitalnych. Wykazano także, że bioreaktor membranowy o wieku osadu 40 d z większą skutecznością eliminował substancje cieniujące z modelowych ścieków szpitalnych – usunięcie tych związków sięgało 70% w przypadku diatrizoatu i 60% w przypadku joheksolu i jodipamidu [78]. W bioreaktorze membranowym o wieku osadu 24 d uzyskano odpowiednio 35%, 60% i 30% eliminację tych substancji. Autorzy pracy [79] przeprowadzili badania bioreaktorów membranowych w skali laboratoryjnej, w których wykorzystali biologicznie produkowane tlenki manganu (BioMnOx) oraz palladu (Bio-Pd) jako technologie utleniające i redukujące, w celu eliminacji różnego rodzaju mikrozanieczyszczeń organicznych ze ścieków. W układzie BioMnOx-MBR (czas przetrzymania 24 h) usunięcie jomeprolu, jopromidu i joheksolu wynosiło odpowiednio 63%, 69% i 72%, natomiast diatrizoat nie został usunięty. Jodowane środki cieniujące odporne na rozkład technikami utleniającymi uległy dehalogenacji z zastosowaniem nowej techniki redukcyjnej wykorzystującej Bio-Pd w MBR. Jomeprol, jopromid i joheksol usunięto powyżej 97%, a bardziej oporny diatrizoat w 90%. Innowacyjny proces degradacji diatrizoatu przedstawiono w pracy [80] wykorzystując mikrobiologicznie produkowane nanocząstki palladu (Bio-Pd) unieruchomione na membranach. W badaniu nanocząstki Bio-Pd zostały zamknięte w katalitycznie aktywnych membranach, które wykorzystano w kontaktorze membranowym do usuwania diatrizoatu z wody. Skuteczność tego procesu po 48 h wynosiła 77%.

Podsumowanie

Środki cieniujące należą do grupy farmaceutyków szczególnie trudnych do usunięcia w procesach oczyszczania ścieków. Mimo że w badaniach toksykologicznych nie wykazano ich wysokiej szkodliwości wobec testowanych organizmów, to produkty transformacji substancji cieniujących powstające w środowisku mogą charakteryzować się znacznie silniejszym efektem toksykologicznym, wykazując działanie mutagenne. Wyniki omówionych badań wskazują, że żadna z obecnie wykorzystywanych technik oczyszczania nie pozwala na wyeliminowanie wszystkich zanieczyszczeń farmaceutycznych. Największą skutecznością usuwania jodowanych substancji cieniujących, sięgającą powyżej 80%, charakteryzują się zaawansowane procesy utleniania (O_3/H_2O_2 , reakcja Fentona, TiO_2/H_2O_2). W ich przypadku niebezpieczeństwo stanowi jednak niekontrolowane powstawanie szerokiej grupy produktów

utleniania, których działanie toksyczne może okazać się większe niż tych, które powstają podczas biologicznego oczyszczania ścieków. Ponadto zastosowanie zaawansowanych procesów utleniania w skali technicznej związane jest ze znacznymi nakładami finansowymi. Skuteczność usuwania jodowanych substancji cieniujących z wykorzystaniem technologii osadu czynnego jest mniejsza niż zaawansowanych metod utleniania i mieści się w zakresie 40÷80%. W związku z tym bardzo ważne jest poszukiwanie i wdrażanie nowych metod, które pozwolą na skuteczne usunięcie i degradację tej grupy substancji farmaceutycznych. Stąd też wynika rosnąca w ostatnich latach liczba badań dotyczących wykorzystania nowych technologii w celu zwiększenia skuteczności usuwania farmaceutyków ze ścieków (biologicznie produkowane tlenki manganu BioMnOx czy nanocząstki palladu Bio-Pd). Integracja biologicznych metod oczyszczania z metodami fizyczno-chemicznymi jest obiecującym kierunkiem rozwiązania problemu obecności substancji farmaceutycznych w ściekach.

Opracowanie wykonano w ramach badań finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekty nr N N523 746340 oraz nr BK-282/RIE-8/2014.

LITERATURA

1. T. TERNES, M. STUMPF, B. SCHUPPERT, K. HEBERER: Simultaneous determination of antiseptics and acidic drugs in sewage and river water. *Vom Wasser* 1998, No. 90, pp. 295–309.
2. S. PÉREZ, D. BARCELÓ: Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007, Vol. 387, No. 4, pp. 1235–1246.
3. E. FELIS, K. MIKSCHE, J. SURMACZ-GÓRSKA, T.A. TERNES: Presence of pharmaceuticals in wastewater from waste water treatment plant Zabrze-Śródmieście in Poland. *Archives of Environmental Protection* 2005, Vol. 31, No. 3, pp. 49–58.
4. T. STEGER-HARTMANN, R. LÄNGE, H. SCHWEINFURTH, M. TSCHAMPEL, I. REHMANN: Investigations into the environmental fate and effects of iopromide (ultraviolet), a widely used iodinated X-ray contrast medium. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 1, pp. 266–274.
5. E.M. CHELLQUIST, W.O. NELSON, H.L. STORFLOR: Assay and purity analysis of diatrizoate sodium in drug product by LC. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 1997, Vol. 16, No. 1, pp. 39–45.
6. K. KÜMMERER, M. HEMPEL: *Green and Sustainable Pharmacy*. Springer, Berlin-Heidelberg 2010.
7. K. KÜMMERER: *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. Springer, Berlin-Heidelberg 2001.
8. Dyrektywa 2001/83/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 6 listopada 2001 r. w sprawie wspólnotowego kodeksu odnoszącego się do produktów leczniczych stosowanych u ludzi. Dz. U. L 311 z 28-11-2001, s. 67.
9. G. NAŁĘCZ-JAWECKI: Farmaceutyki – nowe zanieczyszczenie środowiska. *Przegląd Komunalny* 2007, nr 9, ss. 20–22.
10. K. FENT, A.A. WESTON, D. CAMINADA: Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 2006, No. 76, pp. 122–159.
11. M.L. RICHARDSON, J.M. BOWRON: The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 1985, No. 37, pp. 1–12.
12. I.H. ROGERS, I.K. BIRTWELL, G.M. KRZYŃSKI: Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver, British Columbia. *Water Pollution Research Journal of Canada* 1986, No. 21, pp. 187–204.
13. D. BUNTNER, S. ŻABCZYŃSKI, K. MIKSCHE: Usuwanie farmaceutyków ze ścieków. *Chemik* 2007, vol. 60, nr 2, ss. 120–124.
14. KNAPPE FINAL REPORT (http://environmentalhealthcollaborative.org/images/KNAPPE_REPORT_FINAL.pdf), 22-01-2014.
15. R. DUSAJ, J.S. REINER: Iodinated contrast media – a safety review. *Interventional Cardiology Review* 2009, Vol. 4, No. 1, pp. 22–25.
16. C. CHRISTIANSEN: X-ray contrast media – an overview. *Toxicology* 2005, Vol. 209, No. 2, pp. 185–187.
17. W. KRAUSE, P.W. SCHNEIDER: Chemistry of X-Ray contrast agents. *Topics in Current Chemistry* 2002, Vol. 222, pp. 107–150.
18. F. STACUL: Current iodinated contrast media. *European Radiology* 2001, Vol. 11, No. 4, pp. 690–697.
19. J. SINGH, A. DAFTARY: Iodinated contrast media and their adverse reactions. *Journal of Nuclear Medicine Technology* 2008, Vol. 36, No. 2, pp. 69–74.
20. The DrugBank database (www.drugbank.ca), 22-01-2014.
21. T. HEBERER: Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 2002, Vol. 131, No. 1–2, pp. 5–17.
22. T.E. DOLL, F.H. FRIMMEL: Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catalysis Today* 2005, Vol. 101, No. 3–4, pp. 195–202.
23. M. SCHULZ, D. LÖFFLER, M. WAGNER, T.A. TERNES: Transformation of the X-ray contrast medium iopromide in soil and biological wastewater treatment. *Environmental Science Technology* 2008, Vol. 42, No. 19, pp. 7207–7217.
24. A. HAISS, K. KÜMMERER, Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge microorganisms. *Chemosphere* 2006, Vol. 62, No. 2, pp. 294–302.
25. A. PUTSCHEW, S. WISCHNACK, M. JEKEL: Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment* 2000, Vol. 255, No. 1, pp. 129–134.
26. A. NIKOLAOU, S. MERIC, D. FATTA: Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007, Vol. 387, No. 4, pp. 1225–1234.
27. B. PAUWELS, W. VERSTRAETE: The treatment of hospital wastewater: An appraisal. *Journal of Water and Health* 2006, Vol. 4, No. 4, pp. 405–416.
28. P. VERLICCHI, A. GALLETI, M. PETROVIC, D. BARCELÓ: Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* 2010, Vol. 389, No. 3–4, pp. 416–428.
29. S. GARTISER, L. BRINKER, T. ERBE, K. KÜMMERER, R. WILLMUND: Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 1996, Vol. 24, No. 2, pp. 90–97.
30. E. EMMANUEL, Y. PERRODIN, G. KECK, J.M. BLANCHARD, P. VERMANDE: Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network. *Journal of Hazardous Materials* 2005, Vol. 117, No. 1, pp. 1–11.
31. K. KÜMMERER, T. ERBE, S. GARTISER, L. BRINKER: AOX – emissions from hospitals into municipal waste water. *Chemosphere* 1998, Vol. 36, No. 11, pp. 2437–2445.
32. J. KNODEL, S.U. GEISSEN, J. BROLL, U. DÜNNBIER: Simulation and source identification of X-ray contrast media in the water cycle of Berlin. *Journal of Environmental Management* 2011, Vol. 92, No. 11, pp. 2913–2923.
33. M.M. HUBER, A. GÖBEL, A. JOSS, N. HERMANN, D. LÖFFLER, C.S. MCARDLELL, A. RIED, H. SIEGRIST, T.A. TERNES, U. von GUTEN: Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science Technology* 2005, Vol. 39, No. 11, pp. 4290–4299.
34. J. JEONG, J. JUNG, W.J. COOPER, W. SONG: Degradation mechanisms and kinetic studies for the treatment of

- X-ray contrast media compounds by advanced oxidation/reduction processes. *Water Research* 2010, Vol. 44, No. 15, pp. 4391–4498.
35. T.A. TERNES, J. STÜBER, N. HERRMANN, D. MCDOWELL, A. RIED, M. KAMPMANN, B. TEISER: Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 2003, Vol. 37, No. 8, pp. 1976–1982.
 36. P. XU, M.L. JANEX, P. SAVOYE, A. COCKX, V. LAZAROVA: Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 4, pp. 1043–1055.
 37. C. COMNINELLIS, A. KAPALKA, S. MALATO, S.A. PARSONS, I. POULIOS, D. MANTZAVINOS: Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008, Vol. 83, No. 6, pp. 769–776.
 38. K. IKEHATA, N.J. NAGHASHKAR, M.G. EL-DIN: Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science and Engineering: The Journal of the International Ozone Association* 2007, Vol. 28, No. 6, pp. 353–414.
 39. T. NÖTHE, H. FAHLENKAMP, C. von SONNTAG: Ozonation of wastewater: Rate of ozone consumption and hydroxyl radical yield. *Environmental Science and Technology* 2009, Vol. 43, No. 15, pp. 5990–5995.
 40. T.A. LARSEN, J. LIENERT, A. JOSS, H. SIEGRIST: How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology* 2004, Vol. 113, No. 1–3, pp. 295–304.
 41. W. SEITZ, J.Q. JIANG, W. SCHULZ, W.H. WEBER, D. MAIER, M. MAIER: Formation of oxidation by-products of the iodinated X-ray contrast medium iomeprol during ozonation. *Chemosphere* 2008, Vol. 70, No. 7, pp. 1238–1246.
 42. S. ESPLUGAS, D.M. BILA, L.G.T. KRAUSE, M. DEZOTTI: Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 149, No. 3, pp. 631–642.
 43. F. WANG, D.W. SMITH, M.G. EL-DIN: Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – a review. *Journal of Environmental Engineering and Science* 2003, Vol. 2, No. 6, pp. 413–427.
 44. T.E. AGUSTINA, H.M. ANG, V.K. VAREEK: A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2005, Vol. 6, No. 4, pp. 264–273.
 45. A. CESARO, V. NADDEO, V. BELGIORNO: Wastewater treatment by combination of advanced oxidation processes and conventional biological systems. *Bioremediation and Biodegradation* 2013, Vol. 4, No. 8, pp. 1–8.
 46. O. LEGRINI, E. OLIVEROS, A.M. BRAUN: Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 1993, Vol. 93, No. 2, pp. 671–698.
 47. M.P. FASNACHT, N.V. BLOUGH: Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 2002, Vol. 36, No. 20, pp. 4364–4369.
 48. J.-M. HERRMANN: Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 1999, Vol. 53, No. 1, pp. 115–129.
 49. E. ADAMEK, J. JAKUBCZYK, W. BARAN, A. MAKOWSKI, I. LIPSKA, J. ZIEMIAŃSKA, A. SOBCZAK: Fotedegradacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym. *Proceedings of ECOpole* 2011, vol. 5, nr 1, ss. 147–153.
 50. M.A. LAZAR, S. VARGHESE, S.S. NAIR: Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates. *Catalysts* 2012, Vol. 2, pp. 572–601.
 51. O. CARPA, C.L. HUISMANB, A. RELLERB: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 2004, Vol. 32, No. 1–2, pp. 33–177.
 52. C. PABLOS, J. MARUGAN, R.V. GRIEKEN, E. SER-RANO: Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-A/TiO₂ and UV-A/TiO₂/H₂O₂. *Water Research* 2013, Vol. 47, No. 3, pp. 1237–1245.
 53. O. AUTIN, J. HART, P. JARVIS, J. MACADAM, S.A. PARSONS, B. JEFFERSON: Comparison of UV/H₂O₂ and UV/TiO₂ for the degradation of metaldehyde: Kinetics and the impact of background organics. *Water Research* 2012, Vol. 46, No. 17, pp. 5655–5662.
 54. T.W. CHAN, N.J. GRAHAM, W. CHU: Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 181, No. 1–3, pp. 508–513.
 55. C. COMNINELLIS, A. KAPALKA, S. MALATO, S.A. PARSONS, I. POULIOS, D. MANTZAVINOS: Perspective advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008, Vol. 83, No. 6, pp. 769–776.
 56. J. YOON, Y. LEE, S. KIM: Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Science and Technology* 2001, Vol. 44, No. 5, pp. 15–21.
 57. E. NEYENS, J. BAEYENS: A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 2003, Vol. 98, No. 1–3, pp. 33–50.
 58. J. WĄSOWSKI, A. PIOTRKOWSKA: Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania. *Ochrona Środowiska* 2002, vol. 85, nr 2, ss. 27–32.
 59. K. BARBUSIŃSKI: Fenton reaction – controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering S* 2009, Vol. 16, No. 3, pp. 347–358.
 60. M.Y. XING, D. CAN, B. GODEFROID, J. YANG: Treatment of pharmaceutical wastewater containing recalcitrant compounds in a Fenton-coagulation process. *Journal of Environmental Sciences (China)* 2006, Vol. 18, No. 3, pp. 459–463.
 61. H. TEKIN, O. BILKAY, S.S. ATABERK, T.H. BALTA, I.H. CERIBASI, F.D. SANIN, F.B. DILEK, U. YETIS: Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol. 136, No. 2, pp. 258–265.
 62. M.A. TARR: Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. *Environmental Science and Pollution Control Series* 2003, pp. 165–200.
 63. R. ANDREOZZI, V. CAPRIO, A. INSOLA, R. MAROTTA: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 1999, Vol. 53, No. 1, pp. 51–59.
 64. T. RASTOGI, C. LEDER, K. KUEMMER: Qualitative environmental risk assessment of photolytic transformation products of iodinated X-ray contrast agent diatrizoic acid. *Science of the Total Environment* 2014, Vol. 482–483, pp. 378–388.
 65. W. SEITZ, W.H. WEBER, J.-Q. JIANG, B.J. LLOYD, M. MAIER, D. MAIER, W. SCHULZ: Monitoring of iodinated X-ray contrast media in surface water. *Chemosphere* 2006, Vol. 64, No. 8, pp. 1318–1324.
 66. W. KALSCH: Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. *Science of the Total Environment* 1999, Vol. 225, No. 1–2, pp. 143–153.
 67. B. NING, N.J. GRAHAM, P.D. LICKISS: Degradation of X-Ray contrast media compounds by combined ozone and ultrasound. *Water Environment Research* 2007, Vol. 79, No. 12, pp. 2427–2436.
 68. M. CARBALLA, F. OMIL, J.M. LEMA, M. LOMPART, C. GARCÍA-JARES, I. RODRÍGUEZ, M. GÓMEZ, T.A. TERNES: Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 12, pp. 2918–2926.
 69. H. STEINMETZ, J. WIESE, T.G. SCHMITT: Efficiency of SBR technology in municipal wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 2002, Vol. 46, No. 4–5, pp. 293–299.

70. E. FELIS, K. MIKSCH, J. SIKORA: Występowanie i możliwości usuwania farmaceutyków w Polsce, Mat. VII ogólnopolskiej sesji popularnonaukowej „Środowisko a zdrowie – 2005”, IETU, Katowice 2005.
71. S. ŻABCZYŃSKI, E. FELIS, J. SURMACZ-GÓRSKA, K. MIKSCH, T.A. TERNES: Fate of PPCPs in sequencing batch reactor (SBR). *Architecture Civil Engineering Environment* 2009, Vol. 2, No. 3, pp. 127–132.
72. S. JUDD: *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier, Oxford 2011.
73. J. SIPMA, B. OSUNA, N. COLLADO, H. MONCLÚS, G. FERRERO, J. COMAS, I. RODRIGUEZ-RODA: Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination* 2010, Vol. 250, No. 2, pp. 653–659.
74. M. CLARA, B. STRENN, O. GANS, E. MARTINEZ, N. KREUZINGER, H. KROISS: Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 4797–4807.
75. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia. Cz. I. Usuwanie związków nieorganicznych. *Technologia Wody* 2010, vol. 1, nr 3, ss. 9–21.
76. J. RADJENOVIC, M. PETROVIC, D. BARCELÓ: Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007, Vol. 387, No. 4, pp. 1365–1377.
77. L. KOVALOVA, H. SIEGRIST, H. SINGER, A. WITTMER, C.S. MCARDELL: Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. *Environmental Science and Technology* 2012, Vol. 46, No. 3, pp. 1536–1545.
78. S. ŻABCZYŃSKI, R. BUCZYŃSKI, A. ZIEMBIŃSKA: X-ray contrast media removal in membrane bioreactors, Low Carbon Earth Summit 2011. BIT's 1st World Congress of Environmental Biotechnology, China 2011, p. 105.
79. I. FORREZ, M. CARBALLA, G. FINK, A. WICK, T. HENNEBEL, L. VANHAECKE, T.A. TERNES, N. BOON, W. VERSTRAETE: Biogenic metals for the oxidative and reductive removal of pharmaceuticals, biocides and iodinated contrast media in a polishing membrane bioreactor. *Water Research* 2011, Vol. 45, No. 4, pp. 1763–1773.
80. T. HENNEBEL, S. de CORTE, L. VANHAECKE, K. VANHERCK, I. FORREZ, B. de GUSSEME, P. VERHAGEN, K. VERBEKEN, B. van der BRUGGEN, I. VANKELECOM, N. BOON, W. VERSTRAETE: Removal of diatrizoate with catalytically active membranes incorporating microbially produced palladium nanoparticles. *Water Research* 2010, Vol. 44, No. 5, pp. 1498–1506.

Wegrzyn, A., Machura, M., Zabczynski, S. Possibilities for Removal of Contrast Agents from Wastewater. *Ochrona Srodowiska* 2015, Vol. 37, No. 1, pp. 55–63.

Abstract: Scientific studies indicate presence of contrast agents, used for X-ray imaging of soft tissues, in wastewater. Unmetabolized drugs as well as their metabolites enter municipal sewage system and then are discharged into the wastewater treatment plant. Contrast agents are not fully mineralized in conventional treatment processes and enter surface waters with treated wastewater. It was demonstrated that the highest efficacy of contrast media removal (above 80%) was obtained in advanced oxidation processes

(AOPs: O_3/H_2O_2 , Fenton's reaction, TiO_2/H_2O_2). The efficacy of contrast media removal using the activated sludge process is lower than in AOPs and ranges from 40 to 80%. As none of the treatment techniques currently used is sufficient to eliminate all the pharmaceutical contaminants, new solutions are tested (biologically produced nanoparticles of manganese oxide, BioMnOx or palladium, Bio-Pd) and a combined approach of physicochemical and biological methods for the effective removal of pharmaceuticals from wastewater is taken into consideration.

Keywords: Pharmaceuticals, sewage treatment, biodegradation, photolysis, AOPs, Fenton's reaction.