

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-50-55>

УДК 66.081

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Камал*, Д. Ныгметова, Б. Ергельдинов, А. Сатаева*, Дж. Ким, С. Поулопоулос, Е. Архангельски*

Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

**E-mail для контактов: arailym.kamal@nu.edu.kz; aliya.satayeva@nu.edu.kz; yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz*

В данном исследовании проведена оценка эффективности коммерческих керамических мембран (TAMI, Sterilitech, USA) удалять лекарственные вещества из воды. Изучение эффективности проводилось методом фильтрации модельных растворов на основе ультрачистой воды с добавлением сульфаметоксазола и аспирина в концентрации 3 мг/л в течение 3 часов. Данные вещества являются микрозагрязнителями и широко применяются как во всем мире, так и в Казахстане. Анализ остаточных количеств лекарственных веществ в растворе определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) до и после окончания эксперимента. Кроме этого, было изучено изменение скорости потока раствора, проходящего через мембрану. Результаты показали 100% удаление аспирина. Однако в отношении сульфаметоксазола выявлено неполное удаление лекарственного вещества (а именно 99,48%). Зафиксировано снижение потока раствора через мембрану с течением времени. Для сульфаметоксазола снижение скорости потока составило с 37 л/м²-ч до 19 л/м²-ч, т.е. почти в два раза. Для аспирина наблюдалось снижение потока с 53 л/м²-ч до 30 л/м²-ч. Это свидетельствует о том, что даже при снижении скорости потока при фильтрации модельного раствора мембрана сохраняет высокую эффективность удалять лекарственные вещества. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что керамические мембраны имеют потенциал для очистки воды от лекарственных загрязнений.

Ключевые слова: лекарственные вещества, аспирин, сульфаметоксазол, очистка воды, фильтрация, керамические мембраны.

ВВЕДЕНИЕ

Спрос на пресную воду является катастрофически растущей проблемой из-за быстрого роста населения, индустриализации, увеличения загрязнения воды и других причин [1, 2]. В этом отношении очистка воды, включая мембранную фильтрацию и повторное использование загрязненной воды являются ключевыми подходами [3–5].

В настоящее время весьма актуальной является проблема загрязнения воды лекарственными веществами и использование различных методов для их удаления. Детальный поиск и изучение научных публикаций показали, что основным путем загрязнения водных ресурсов фармацевтическими веществами являются бытовые и промышленные сточные воды [6–8]. Очищенные стоки сливаются в поверхностные воды и приносят с собой остатки лекарственных веществ, не удаленных системой очистки и процессами естественной деградации фармацевтических субстанций [9]. Многие лекарства являются ксенобиотиками, попадая в окружающую среду, способствуют развитию устойчивости у бактерий, способны накапливаться в овощах и рыбе [10–13].

Сульфаметоксазол (SMX), представляет собой фармацевтическое соединение, активно потребляемое при лечении различных инфекций, демонстрирует низкую биоразлагаемость и часто встречается в различных водных средах, может быть обнаружен в очень низких концентрациях в питьевой воде [14, 15]. Наряду с сульфаметоксазолом, ацетилсалициловая кислота (аспирин, ASP) также является ак-

тивно потребляемым препаратом, бесконтрольное использование которого также оказывает негативное воздействие на окружающую среду [16].

Мембранные технологии на данный момент известны как высокотехнологичные процессы очистки воды. Растущий интерес к этой технологии обусловлен несколькими факторами включая главный – поиск новых методов обработки воды, которые позволяют достичь высокого уровня очистки сточных и питьевых вод в соответствии с действующими нормативами. В промышленности существует четыре главных вида мембранной фильтрации, которые разделяются по размеру пор мембран: обратный осмос, который отфильтровывает загрязнения размером менее 1 нм; нанофильтрация, обрабатывающая частицы размером от 1 до 10 нм; ультрафильтрация, которая обрабатывает частицы размером от 10 до 100 нм; и микрофильтрация, нацеленная на частицы размером от 100 до 1000 нм [17]. Все четыре типа часто используются для производства питьевой воды, соответствующей рекомендации по качеству питьевой воды (международная норма Всемирная Организация Здравоохранения, ВОЗ). Кроме того, мембранной фильтрацией применяется для получения опресненной и сверхчистой воды для таких отраслей, как медицина и фармацевтика, пищевая промышленность, электроника и другие.

Использование мембран в целях очистки начало привлекать внимание только во второй половине 20 века. В Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе была впервые изготовлена мембрана обратного

осмоса высокого давления в 1962 году, и впоследствии стала коммерчески доступной в следующее десятилетие [18]. В процессе ультрафильтрации и микрофильтрации, вода полностью очищается от коллоидов и твердых частиц так как мембрана, независимо от вида или материала, выступает в качестве идеального фильтра. Стабильное качество очищенной воды мембраной гарантировано по причине устойчивой эффективности, которая не нарушается даже при внезапных скачках уровня загрязнений или изменений в водоснабжении. В отличие от традиционных методов фильтрации, мембраны препятствуют прохождению загрязняющих веществ на заключительном этапе очистки, сохраняя стабильно высокое качество очищенной воды независимо от изменения ее состава и температуры [19].

Мембранные технологии предлагают значительные преимущества, поскольку они также экономически выгодны. В настоящее время эта технология заменяет традиционные процессы как при новом строительстве, так и при реконструкции существующих систем обработки вод. Ключевые преимущества мембранной обработки включают превосходное качество очистки, простоту производства и обслуживание, меньшие требования к пространству и компактный дизайн. Следовательно, благодаря своим значительным техническим преимуществам и конкурентоспособной стоимости, мембранные технологии быстро заменяют устаревшие традиционные методы [20].

Керамические мембраны активно используются для производства питьевой воды [21–24], для очистки сточных вод от белка [25], минеральных суспензий [26], алюминия [27], алкоголя [28–29], соков [30], сывороток и еды [28–29], переработка сырья тростникового сахара и кукурузного крахмала [30]. В наши дни такие материалы как ацетат целлюлозы (АЦ), поливинилиденфторид (ПВДФ), полифенилсульфон (ПФСУ), и другие используются для синтеза мембран [4–5]. На данный момент, мембранные технологии являются одними из самых безопасных и экономичных с оптимальной производительностью системы очистки воды. Использование мембранных технологий, которые классифицируются как энергосберегающие и устойчивые, снижает уровень загрязнения в сбрасываемых сточных водах, минимизирует количество загрязняющих веществ, попадающих в водные объекты, а также сокращает добычу природных водных ресурсов за счет возможности повторного использования очищенных сточных вод в закрытых системах водоснабжения.

В связи с этим, основное внимание в этом исследовании будет уделено процессу ультрафильтрации с использованием керамических мембран для оценки их эффективности удалять сульфаметоксазол и аспирин, которые широко распространены и пользуются высоким спросом во многих странах мира, в том числе и в Казахстане [31–33].

МАТЕРИАЛЫ

Для исследования использовалась коммерчески доступная керамическая мембрана (рисунок 1) – TAMI Ceramic Membrane (Sterilitech, США) из ZrO_2 , размер пор 15 кДа, диаметр 47 мм, толщина 2,5 мм. В качестве лекарственных веществ использовали сульфаметоксазол (SMX) ($\geq 98\%$, аналитический стандарт, Sigma-Aldrich, США) и аспирин (ASP) (аналитический стандарт, Merck, США).



Рисунок 1. Керамическая коммерческая мембрана (производитель Sterilitech, США)

В качестве питательного раствора (Feed) были использованы модельные растворы на основе ультрачистой воды (Millipore Milli-Q Ultrapure Water Purification System, Германия) с добавлением лекарственного вещества в концентрации 3 мг/л.

МЕТОДЫ

Пробоподготовка осуществлялась методом фильтрации образцов воды через фильтры с размером пор 0.2 мкм (Thermo Scientific Nalgene, США).

Фильтрация воды осуществлялась с помощью лабораторной системы, которая включала перистальтический насос (диапазон оборотов 6–254 в минуту, MasterFlex L/S, Easy-load (США), Модель 77200-62), держатель для мембран (Ceramic Membrane Complete Disc-Holder, Sterilitech, США) с активной площадью в $(\pi \cdot 47^2)/4 \text{ мм}^2$. Эксперименты проводили путем подачи питательного раствора насосом в мембранный держатель и получали фильтрат (Permeate), который затем анализировали на содержание лекарственного вещества (рисунок 2).

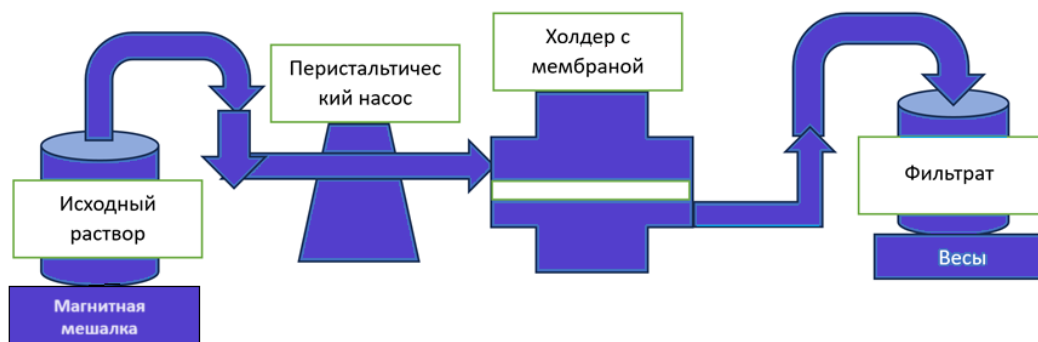


Рисунок 2. Схема фильтрации растворов

При мембранной фильтрации приготовленный питательный раствор заливали в пластиковый бак объемом 2 литра. Пластиковый бак устанавливали на магнитную мешалку с авторазмешиванием исходного раствора для создания однородной консистенции и соединяли с перистальтическим насосом. Керамическую мембрану помещали в держатель. Фильтрат поступал в пластиковый бак, помещенный на цифровых весах (Mettler Toledo, Швейцария). Значения объема фильтрата автоматически собирались каждые 10 минут с помощью весов, подключенных к компьютеру. Для получения сравнительных данных, также была проведена фильтрация ультрачистой воды через мембрану. Все условия экспериментов были идентичны и отображены в таблице 1.

Таблица 1. Условия эксперимента по фильтрации водных растворов

Условие	Исходные данные
Питательный исходный раствор	3 мг/л SMX или ASP
Материал мембраны	керамика
Размер пор мембраны	15 кГ/моль
Площадь мембранной фильтрации	$(\pi \cdot 47^2)/4 \text{ мм}^2$
Скорость подачи питательного раствора	60 об/мин
Температура	температура окружающей среды
Время эксперимента	180 минут
Режим фильтрации	туликовый поток

Концентрацию лекарственного вещества в растворе определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ, Agilent Technologies 1290 Infinity II) до и после окончания эксперимента.

Жидкостную хроматографию проводили на колонке Hypersil Gold C8 со смесью вода: ацетонитрил (60:40) в качестве подвижной фазы.

Интенсивность потока ($Flux$) через мембрану рассчитывали по формуле:

$$Flux = V/(A \cdot t), (\text{л/м}^2 \cdot \text{ч}) \quad (1)$$

где V – объем пермеата (л); A – площадь мембранной фильтрации (м^2); t – временной интервал (ч).

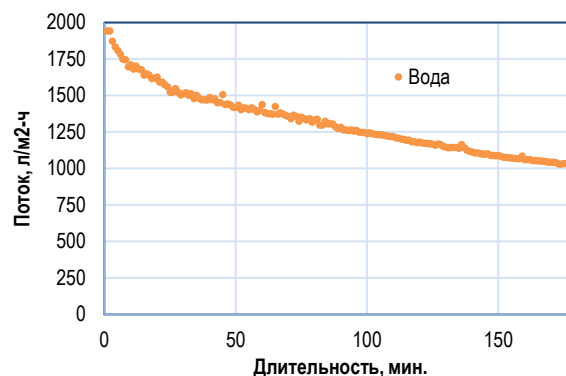
Процент удаления лекарственных веществ оценивали по формуле:

$$\text{Процент удаления} = (1 - C_{perm}/C_{feed}) \cdot 100\% \quad (2)$$

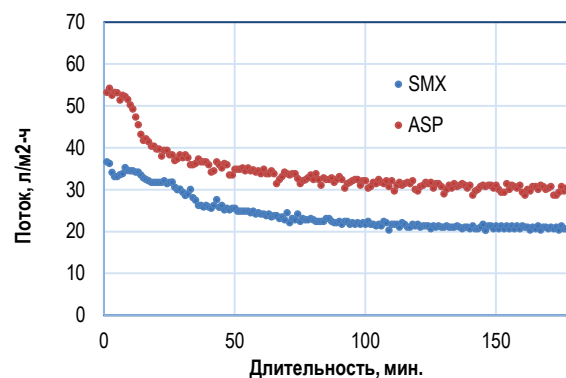
где C_{feed} – концентрация загрязняющего вещества в питательном растворе (мг/л); C_{perm} – концентрация загрязняющего вещества в пермеате (мг/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 3 представлены результаты фильтрации модельных растворов с использованием керамических мембран.



а)



б)

Рисунок 3. Интенсивность потока через керамические мембраны

Из рисунка 3 видно, что начальная интенсивность потока для воды значительно выше, чем для аспирина и сульфаметоксазола, а именно 1945 л/м²-ч против 53 и 37 л/м²-ч. С другой стороны, все три эксперимента демонстрируют снижение интенсивности потока со временем. После 180 минут фильтрации интенсивность потока составила 1029, 30 и 19 л/м²-ч для воды, аспирина, и сульфаметоксазола, соответственно. Полученные результаты указывают на взаимодействие лекарственных веществ с мембраной, и как результат интенсивность потока также подвергается воздействию.

Изучение остаточных концентраций лекарственных веществ в фильтрате показало удаление как сульфаметоксазола, так и аспирин из раствора. При этом, мембрана полностью задержала аспирин, что составило 100% удаления. В ситуации с сульфаметоксазолом в фильтрате было выявлено 0,0156 мг/л остаточного лекарственного вещества, что составило 99,48% удаления.

Результаты ВЭЖХ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты ВЭЖХ при фильтрации модельных растворов

Образец	Концентрация ЛВ, мг/л		Процент удаления, %
	Feed	Permeate	
Ультрочистая вода	–	–	–
Ультрочистая вода+ASP	2,780	0	100
Ультрочистая вода+SMX	3,005	0,0156	99,48

ОБСУЖДЕНИЕ

Целью данной работы было изучение функциональности коммерческой керамической мембраны при очистке вод от лекарственных веществ – сульфаметоксазола и аспирина. Результаты интенсивности потока, в первую очередь, его изначальное значение, в растворах сульфаметоксазола и аспирина значительно отличаются от полученных данных для чистой воды (1945 л/м²-ч против 53 и 37 л/м²-ч). Данное отличие может объясняться физико-химическим взаимодействием между мембраной и лекарственными веществами. Результаты также показали, что керамическая мембрана эффективна при фильтрации растворов для удаления лекарственных веществ, а именно аспирин и сульфаметоксазол (100% и 99,48% удаления соответственно). Исходя из полученных данных, можно заключить, что керамические мембраны демонстрируют потенциал в очистке вод от лекарственных веществ.

Финансирование

Работа выполнена в рамках грантового финансирования Проект Министерства науки и высшего образования РК ИРН АР14870633.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Gu Q. et al. Developing better ceramic membranes for water and wastewater Treatment: Where micro-structure integrates with chemistry and functionalities // Chem. Eng. J. – 2022. – Vol. 428. – P. 130456.
- Cai Y. et al. A self-cleaning heterostructured membrane for efficient oil-in-water emulsion separation with stable flux // Adv. Mater. – 2020. – Vol. 32. – P. 2001265.
- Wu P. et al. Towards sustainable saline agriculture: interfacial solar evaporation for simultaneous seawater desalination and saline soil remediation // Water Res. – 2022. Vol. 212. – P. 118099.
- Tong D., Song B. A high-efficient and ultra-strong interfacial solar evaporator based on carbon-fiber fabric for seawater and wastewater purification // Desalination. – 2022. – Vol. 527. – P. 115586.
- Seshasayee M. S. et al. Preparation of nanoclay embedded polymeric membranes for the filtration of natural organic matter (NOM) in a circular crossflow filtration system // J. Water Process. Eng. – 2020. – Vol. 37. – P. 101408.
- Daughton, C. G., Ruhoy, I. S. Environmental footprint of pharmaceuticals: The significance of factors beyond direct excretion to sewers // Environ. Toxicol. Chem. – 2009. – Vol. 28. – No. 12. – P. 2495–2521.
- Aus der Beek T. et al. Pharmaceuticals in the environment – Global occurrences and perspectives // Environ. Toxicol. Chem. – 2016. – Vol. 35. – No. 4. – P. 823–835.
- Patel, M. et al. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods // Chem. Rev. – 2019. – Vol. 119. – No. 6. – P. 3510–3673.
- Sándor Z. J. et al. Potential effects of pharmaceuticals and their residues in aquatic environment // Stud. Univ. Vasile Goldis Arad, Ser. Stiint. Vietii. – 2012. – Vol. 22. – P. 247–255.
- Praveena, S. M. et al. Pharmaceuticals residues in selected tropical surface water bodies from Selangor (Malaysia): Occurrence and potential risk assessments // Sci. Total Environ. – 2018. – Vol. 642. – P. 230–240.
- Ashton D., Hilton M., Thomas K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom // Sci. Total Environ. – 2004. – Vol. 333. – No. 1. – P. 167–184.
- Cleuvers M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects // Toxicol. Lett. – 2003. – Vol. 142. – No. 3. – P. 185–194.
- Brausch J. M. et al. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review of Recent Toxicological Studies and Considerations for Toxicity

- Testing // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. – 2012. – Vol. 218 – P. 1–99).
14. Bizi M. Sulfamethoxazole Removal from Drinking Water by Activated Carbon: Kinetics and Diffusion Process // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – No. 20. – P. 4656.
15. Liu S. et al. Removal of sulfamethoxazole in water by electro-enhanced Co²⁺/peroxydisulfate system with activated carbon fiber-cathode // Chemosphere. – 2020. – Vol. 245. – P. 125644.
16. Boushara R. S. et al. Removal of aspirin from aqueous solution using phosphoric acid modified coffee waste adsorbent // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 65. – P. 2960–2969.
17. Van Der Horst H. C. Microfiltration in whey processing // Proc. 1st Intl. Conf. Inorganic Membranes. – 1990. – P. 3–6.
18. Френкель В. С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее (на примере Северной Америки) // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – № 8. – С. 48–54. [Frenkel' V. S. Membrannyye tekhnologii: proshloe, nastoyashcheye i budushcheye (na primere Severnoy Ameriki) // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika. – 2010. – No. 8. – P. 48–54. (In Russ.)]
19. Waeger F., Delhay T., Fuchs W. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents // Separation and Purification Technology. – 2010. – Vol. 73. – No. 2. – P. 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.013>
20. Wnuk R., Stroh N., Chmiel H. Inorganic membranes in the food and biotechnology industries; A study on fouling inorganic membranes // Proceeding of the First International Conference on Inorganic Membranes (ICIM), Montpellier (France), July. – 1989. – P. 619–639.
21. Pouet M. F., Persin F., Rumeau M. Etude du couplage electrocoagulation-flottation pour limiter le colmatage des membranes en traitement des eaux // Key Engineering Materials. – 1992. – Vol. 61. – P. 237–242.
22. Bauer J. M. et al. New developments and applications of carbon membranes // Key Engineering Materials. – 1992. – Vol. 61. – P. 207–212.
23. Pouet M. F. et al. Etude de pretraitements avant ultra ou microfiltration tangentielle // Key Engineering Materials. – 1992. – Vol. 61. – P. 549–552.
24. G. Moncorgé, G. Pascal. Neueste Entwicklung an Kohlefaser-Kohlenstoff Mikrofiltrationsmembranen und deren Anwendung // Filtrieren Separieren. – 1992. – Vol. 6. – P. 156–160.
25. Moulin C., Bourbigot M. M., Faivre M. Interest of the ozone/coagulant combination for the potabilization of surface waters by crossflow microfiltration on mineral membranes // Key Engineering Materials. – 1992. – Vol. 61. – P. 229–236.
26. Rhone P., Der E. von K. Membranen in der Wasser- und Abwasserbehandlung // Filtrieren Separieren. – 1993. – Vol. 7. – P. 267–268.
27. Bonneau D., Brinkmann G. E., Guibaud J. Nouveaux produits et développements dans la gamme Membralox // Key Engineering Materials. – 1992. – Vol. 61. – P. 313–318.
28. Hoogland M. R., Fane A. G., Fell C. J. D. The effect of pH on the crossflow filtration of mineral slurries using ceramic membranes // Trans. Tech. Publications, Montpellier. – 1990.
29. Bauer J. M. et al. New developments and applications of carbon membranes // Key Engineering Materials. – 1992. – Vol. 61. – P. 207–212.
30. Merin U., Daufin G. Separation processes using inorganic membranes in the food industry // Proceeding of the First International Conference on Inorganic Membranes (ICIM), Montpellier (France), July. – 1989. – Vol. 3. – No. 6. – C. 271–281.
31. Pharmaceutical industry of the Republic of Kazakhstan: volumes, needs and security. 2021. [Electronic resource]. – P. 1.
32. N.N. Cherednichenko. Results of the pharmaceutical market for state medicines for 2020 [Electronic resource]. – URL: https://pharmnews.kz/ru/analytic/itogi-farmaceuticheskogo-rynka-gls-za-2020-god_17876/ // Kazakhstan pharmaceutical bulletin. – No. 4 (603). – P. 1.
33. The Ministry of Health has expanded the list of medicines sold without a prescription. 2019 [Electronic resource]. – URL: <https://informburo.kz/novosti/minzdrav-rasshiril-perechen-lekarstv-prodavaemyh-bez-recepta.html/> P. 1.

КЕРАМИКАЛЫҚ ЖЕРГІЛЕРДІ СҮЗГЕН ДӘРІЛЕРДІҢ ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

А. Камал*, Д. Ныгметова, Б. Ергельдинов, А. Сатаева*, Дж. Ким, С. Поулопулос³, Е. Архангельски*

Назарбаев Университеті, Астана, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: arailym.kamal@nu.edu.kz; aliya.satayeva@nu.edu.kz; yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz*

Бұл зерттеу керамикалық мембраналардың судан дәрілік заттарды кетірудегі тиімділігін бағалады. Тиімділік 3 мг/л концентрацияда сульфаметоксазол мен аспирин қосылған үлгілік ерітінділерді сүзу арқылы бағаланды. Дәрілік заттардың концентрациясын зерттеу жоғары өнімді сұйық хроматография (HPLC) көмегімен жүргізілді. Нәтижелер ерітіндіден аспирин мен сульфаметоксазолдың сәйкесінше 100% және 99,48% жойылғанын көрсетті. Дәрілік заттар қосылған үлгілік ерітінділерді сүзу кезінде уақыт өте келе ерітінділер ағынының төмендеуі байқалды және сәйкесінше сульфаметоксазол үшін 19 л/м²-сағ және аспирин үшін 30 л/м²-сағ құрады. Жалпы алғанда, алынған нәтижелер керамикалық мембраналардың суды дәрілік ластаушы заттардан тазарту мүмкіндігіне ие екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: дәрілік заттар, аспирин, сульфаметоксазол, суды тазарту, фильтрация, керамикалық мембраналар.

STUDYING THE EFFECTIVENESS OF CERAMIC MEMBRANES IN FILTERING PHARMACEUTICALS

A. Kamal*, D. Nygmetova, B. Yergeldinov, A. Satayeva*, J. Kim, S. Pouloupoulos, E. Arkhangelsky*

Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

**E-mail for contacts: arailym.kamal@nu.edu.kz; aliya.satayeva@nu.edu.kz; yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz*

This study assessed the effectiveness of ceramic membranes in removing drugs from water. The effectiveness was assessed by filtration of model solutions with the addition of sulfamethoxazole and aspirin at a concentration of 3 mg/l. The study of drug concentrations was carried out using high-performance liquid chromatography (HPLC). The results showed 100% and 99.48% removal of aspirin and sulfamethoxazole from the solution, respectively. When filtering model solutions with the addition of medicinal substances, a decrease in the flow of solutions was observed over time and amounted to 19 l/m²-h for sulfamethoxazole and 30 l/m²-h for aspirin, respectively. Overall, the results obtained indicate that ceramic membranes have the potential to purify water from medicinal contaminants.

Keywords: medicinal substances, aspirin, sulfamethoxazole, water purification, filtration, ceramic membranes.