

שאריות של תרכובות ממקור תרופתי במכוני טיהור שפכים

דרור אבישר

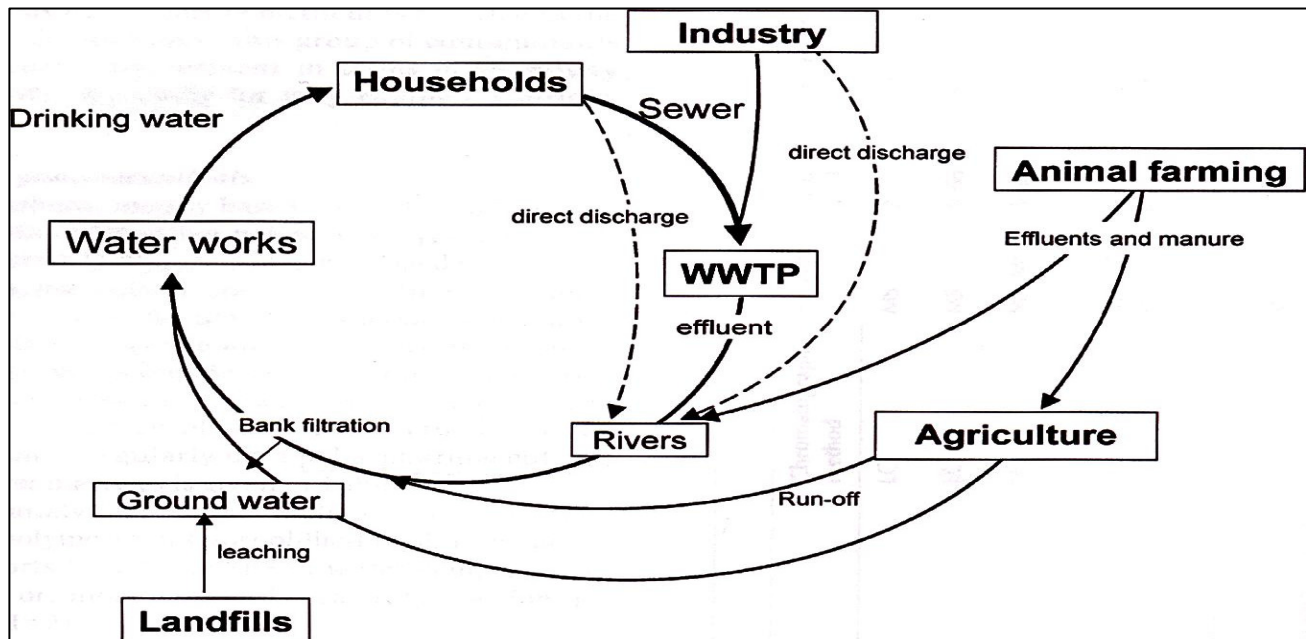
המעבדה להידרוכימיה, אוניברסיטת תל-אביב

מים שפירים הם משאב טבעי הנמצא במחסור בישראל, אשר ילך ויחמיר כתוצאה מגידול האוכלוסייה ועליה ברמת החיים בארץ. האוכלוסייה הגדלה במהירות רבה מייצרת כמויות עצומות של מי שפכים (כ-2\3 מצריכת המים השנתית לאדם), המגיעות, במקרה הטוב, למכוני טיהור השפכים (מט"שים) כביוב גולמי. מט"שים הם לא הפתרון היחיד למיחזור מים, אך הם מהווים את הטכנולוגיה ההנדסית הקונבנציונאלית הנפוצה ביותר בעולם המתועש, ומתפקדים כיחידות עצמאיות לטיהור ולמיחזור מים.

בתהליך טיהור השפכים מושם דגש רב על איכות המים, אשר מאופיינת בעזרת המרכיבים (להלן מזהמים) הכימיים, הפיסיקליים והמיקרוביולוגיים המצויים בהם. מזהמים אלו מוסרים ברובם במהלך שלבי הטיהור השונים במט"ש, כך שאיכות הקולחים המיוצרים הינה ברמה מספקת לשימוש חוזר בסביבה, כגון: השקיית שדות חקלאיים ופארקים ציבוריים, החזרה מלאכותית למי תהום ושיקום נחלים. השאלה העיקרית הנשאלת בנוגע לאיכות הקולחים, המיועדים להשקיה חקלאית (מזון) ולהחזרה למי תהום (מי שתייה), היא האם זוהו והוסרו כל המזהמים המצויים בקולחים, ובמיוחד כאלו המסכנים את בריאות הציבור.

מחקרים שנערכו בשנים האחרונות, בעיקר באירופה וצפון אמריקה (Halling-Sørensen et al. 1998; Heberer et al. 2002; Kolpin et al. 2002), הצליחו להוכיח את הימצאותם של מיקרו-מזהמים מ"דור חדש". מזהמים אלה הם שאריות של תרכובות תרופתיות ותוצרי פירוקן, אשר מקורן בשפכים ביתיים, חקלאיים ותעשייתיים. מקורותיהם העיקריים ודרך השתחררותם לסביבה מוצגים באיור 1. בהגיעם למט"ש, המזהמים מוסעים דרך המערך הרב-שלבי של המכון, ובסופו של תהליך הטיהור משתחררים לסביבה כמעט ללא שינוי כימי-פיסיקלי.

איור 1: המקורות העיקריים של שאריות תרופות, ומסלול חזרתם לסביבה האקוטית (אחרי Petrović et al. 2003)



המחקרים המוזכרים לעיל מאשרים את הימצאותן של שאריות של תרכובות תרופתיות (לדוגמה: משככי כאבים, מווסטי שומנים בדם ואנטיביוטיקות) במים עיליים כמו גם במי תהום. בגרמניה, (Heberer et al. 1998) הצליחו לבצע ניטור של מספר מזהמים תרופתיים במקורות מים עיליים לאחר הזרמת קולחים ממת"ש בעיר ברלין. במי נהר נמצאו, בין היתר, חומצה כלופיברית, דיקלופנק ואיבופרופן בריכוזים של עד 1.9 מיקרוגרם לליטר. באזור אחר בגרמניה (פרנקפורט/מיין) חושבה ההפחתה של מספר מזהמים תרופתיים במהלך תהליך טיהור במת"ש עירוני (Ternes 1998), ונמצא כי הכמות של חומצה כלופיברית ירדה בכ – 50%, של דיקלופנק בכ – 70%, של איבופרופן ב – 90% ושל קארבאמאזפין רק בכ – 7%.

לעומת זאת, בשווייץ, (Soulet et al. 2002) מצאו כי רק כמות קטנה של חומצה כלופיברית הוסרה מהשפכים במהלך שלבי הטיהור. יתרה מכך, בשני מקרים מתוך שישה שנבחנו, הריכוז ביציאה (קולחים) היה גבוה מהריכוז בכניסה (שפכים גולמיים) תוצאות דומות בשפכים ביתיים בארה"ב כבר תוארו על ידי (Garrison et al. 1976). חוקרים אלה מדדו ריכוזים של 0.1 ו – 0.8 מיקרוגרם לליטר של חומצה כלופיברית בשפכים גולמיים וריכוזים של 1.0 ו – 2.0 מיקרוגרם לליטר בקולחים שטוהרו בתהליך של בוצה משופעלת. מבצעי המחקר סברו כי קיימת האפשרות שחומצה כלופיברית נספחה לחלקיקים המוצקים בבוצה, שמקורם כנראה בקולחים של שפכים קודמים שעברו תהליך טיהור, והתמוססה שוב במים במהלך ביצוע הדיגום. הסבר נוסף שנלקח בחשבון הוא שקיים פער בתנועת המים בעוברם במכון הטיהור, כלומר שדגימות השפכים והקולחים אינן מייצגות נאמנה את אותו גוף המים.

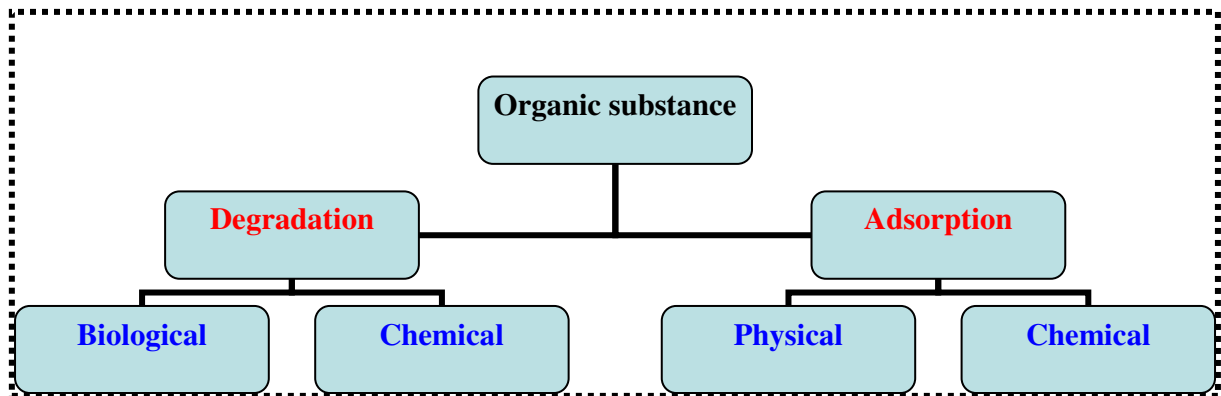
שאריות של אנטיביוטיקות הן בין המזהמים הרבים במים בעלי עניין רב בגלל השפעתן הפוטנציאלית על אקוסיסטמות מגוונות ואף על בריאות הציבור (Huang et al. 2001). אנטיביוטיקות משתחררות לסביבה דרך קולחים כמו גם דרך שפכים חקלאיים כתוצאה מ – (א) מטבוליזם לא שלם אשר יכול להגיע עד ל – 90% (Jørgensen & Halling-Sørensen 2000), (ב) תהליך טיהור שפכים לא אפקטיבי או (ג) פינוי לא נכון של פסולת רפואית. למרות שהשימוש באנטיביוטיקות הוא בדרך כלל נרחב מאוד, הן במגוון סוגי האנטיביוטיקות והן בכמויות העצומות שבשימוש, קשה למצוא מידע נומרי מדויק ועדכני עבור כמויות ודפוסי הצריכה שלהן. טבלה 1 מראה את הכמויות העצומות של צריכת אנטיביוטיקה בבני אדם כמו גם בשימוש וטרינרי במספר מדינות אירופאיות.

טבלה 1: צריכת אנטיביוטיקה בשימוש האדם ובשימוש וטרינרי באירופה (אחרי Díaz-Cruz et al. 2003)

Human*:	- France: 34 tons (1999), 33 tons (2001)
	- Italy: 25 tons (1999), 27 tons (2001)
	- Spain: 22 tons (1999), 19 tons (2001)
	- Germany: 14 tons (1999), 13 tons (2001)
Veterinary:	- EU 1600 tons in 1999
	- Only TCs and SAs:
	- Holland > 200 tons/year
	- Belgium 200 tons/year
	- Denmark > 40 tons/year
	- Switzerland 40 tons/year
* Values expressed in Defined Daily Doses per 1000 inhabitants per day (D/D).	

Ternes (2001) פיתח שיטה אנליטית למדידת ריכוזים של שאריות אנטיביוטיות, עד לרמה של ננוגרם לליטר, ל-18 אנטיביוטיקות במים. התרכובות שנמדדו משתייכות לקבוצות שונות של אנטיביוטיקה כגון: פניצילינים, טטרהציקלינים, סולפונמידים ומקרולידים. חוקרים אחרים, כמו Golet et al. (2002) הצליחו לזהות ולבצע בדיקת סיכונים לסביבה עבור אנטיביוטיקות מקבוצת הפלואורוקינולונים במי שפכים ובמי נהר בשווייץ. החלק הארי של מחקרים מסוג זה התעסק בעיקר בגילוי וזיהוי שאריות של אנטיביוטיקה בסביבה המימית. גורלן, הכולל תהליכים כימיים-פיסיקליים (פירוק כימי וביולוגי, ספיחה ונידוף - איור 2) המתרחשים בפאזה המימית והמוצקה (שפכים, קולחים, בוצה, סדימנטים), במהלך שלבי הטיהור השונים, לא נחקר כלל.

איור 2: איור סכמטי המראה את התהליכים העיקריים המשפיעים על הירידה בריכוזים של מיקרו-מזהמים אורגניים במי שפכים



על כן, עובדה זו מהווה את האג'נדה המרכזית למחקר מקיף בתחום זה המתבצע בימים אלו במעבדה להידרוכימיה באוניברסיטת תל-אביב. במחקר זה מתבצעת אנליזה מעבדתית לדוגמאות שפכים וקולחים הנלקחות בכניסה וביציאה של כל יחידות הטיפול בתוך המט"ש. יחידת הטיפול המראה מקסימום הפחתה בריכוז שאריות האנטיביוטיקה נבחרת כתחנה עליה תמשך האנליזה המחקרית. ביחידה ספציפית זו נערך סיבוב שני של דיגום, גם מהפאזה המימית וגם מהפאזה המוצקה (בוצה), על מנת להגדיר את ההפרדה (partitioning) של שאריות האנטיביוטיקה בין הפאזות השונות. תשומת לב רבה ניתנת לתפישה והבנה של התהליכים הכימיים-פיסיקליים העיקריים אשר גורמים להפחתה בריכוז האנטיביוטיקה בתחנה זו.

ראוי לציין כי במחקר זה נעשה שימוש במכשור אנליטי חדיש ביותר High Performance Liquid Chromatograph- Mass Spectrometer (HPLC-MS/MS) המאפשר מדידה וכימות של ריכוזים נמוכים מאוד וברמת דיוק גבוהה של שאריות אנטיביוטיקה ותוצרי פירוקן מדגימות מים.

1. Díaz-Cruz, M., López de Alda, M., Barceló, D. (2003) Environmental Behavior and Analysis of Veterinary and Human Drugs in Soils, Sediments and Sludge, *Trends in Analytical Chemistry* **22**, 340 – 351.
2. Garrison, A., Pope, J., Allen, F. (1976) In: Keith, L. (Ed.) Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 517 – 556.
3. Golet, E., Alder, A., Giger, W. (2002) Environmental Exposure and Risk Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Wastewater and River Water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland, *Environmental Science & Technology* **36**, 3645 – 3651.
4. Halling-Sørensen, B., Nors-Nielsen, S., Lanzkey, P., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H., Jørgensen, S. (1998) Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review, *Chemosphere* **36**, 357 – 393.
5. Heberer, T, Schmidt-Bäumler, K., Stan, H. (1998) Occurrence and Distribution of Organic Contaminants in the Aquatic System in Berlin. Part I: Drug Residues and other Polar Contaminants in Berlin Surface and Groundwater, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **26**, 272 – 278.
6. Heberer, T. (2002) Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment - A Review of Recent Research Data, *Toxicology Letters* **131**, 5 – 17.
7. Huang, C.-H., Renew, J., Smeby, K., Pinkston, K., Sedlak, D. (2001) “Assessment of Potential Antibiotic Contaminants in Water and Preliminary Occurrence Analysis”, proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, National Ground Water Association, Minneapolis, MN.
8. Jørgensen, S., Halling-Sørensen, B. (2000) Drugs in the Environment, *Chemosphere* **40**, 691 – 699.

9. Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M., Thurman, E., Zaugg, S., Barber, L., and Buxton, H., (2002) Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance, *Environmental Science & Technology* **36**, 1202 – 1211.
10. Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D. (2003) Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water, *Trends in Analytical Chemistry* **22**, 685 – 696.
11. Soulet, B., Tauxe, A., Tarradellas, J. (2002) Analysis of Acidic Drugs in Swiss Wastewaters, *International journal of environmental analytical chemistry* **82**, 659 – 667.
12. Ternes, T. (1998) Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers, *Water Research* **32**, 3245 – 3260.
13. Ternes, T. (2001) Analytical Methods for the Determination of Pharmaceuticals in Aqueous Environmental Samples, *Trends in Analytical Chemistry* **20**, 419 – 434.