

OKRUGLI STO

**FARMACEUTICI U OTPADNIM
VODAMA NASELJA - KRATAK
PREGLED TEHNIKA ZA UKLANJANJE**

dipl. hem Jelena Molnar

1. Farmaceutici u otpadnim vodama

- Velika grupu jedinjenja koja se širom sveta primenjuju u medicini i veterini.
- Iako je količina farmaceutika u akvatičnim sistemima niska, kontinualno ispuštanje ovih jedinjenja može dovesti do dugoročnog potencijalnog rizika po akvatične i terestrijalne organizme.
- Stoga se poslednjih nekoliko godina ovaj problem smatra jednim od *prioritetnih problema životne sredine*.



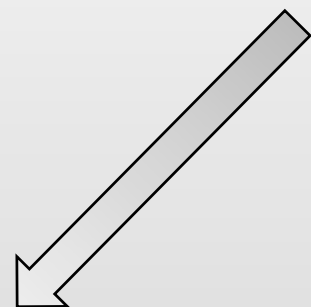
Tabela 1. Najčešće detektovani farmaceutici u otpadnim vodama i njihove koncentracije

Terapeutska primena	Vrsta i predstavnik farmaceutika
Antibiotici	Sulfonamidi: sulfametoksazol (0,02-0,58 µg/L) Fluorohinoloni: ofloksacin (6-52 ng/L), ciprofloksacin (6-60 ng/L) Bakteriostatik: trimetoprim (0,11-0,37 µg/L) Penicilinska grupa: penicilin G (<0,025 µg/L)
Analgetici/antipiretici Nesteroidni antiinflamatori	acetaminofen (10-23,33 µg/L) diklofenak (0,01-510 µg/L), naproksen (0,5-7,84 µg/L), ibuprofen (0,49-990 µg/L), ketoprofen (0,13-3 µg/L), karbamazepin (0,1-1,68 µg/L)
Lekovi za centralni nervni sistem	kafein (3,2-11,44 µg/L)
Kardiovaskularni lekovi: 1. Beta blokatori 2. Reduceri holesterola i triglicerida	1. propranolol (0,05 µg/L), atenolol (10-730 ng/L), metoprolol (10-390ng/L) 2. klofibrinska kiselina (0,47-170 µg/L), gemfibrozil (0,3-3 µg/L), fezafibrat (0,1-7,60µg/L)
Endokrinološki tretman: steroidni hormoni	17α-etinilestradiol (1 ng/L), estron, 17β-estradiol, estriol (obično <10 ng/L)

- Mnogi farmaceutici su detektovani najčešće u koncentracijama od nekoliko ng/L u otpadnim tokovima.
- Farmaceutici nakon ekskrecije (u nemetabolisanoj formi ili kao aktivni metaboliti) iz ljudskog ili životinjskog organizma, putem kanalizacionih efluenata i postrojenja za tretman kanalizacionih otpadnih voda završavaju u zemljištu, površinskim i podzemnim vodama.



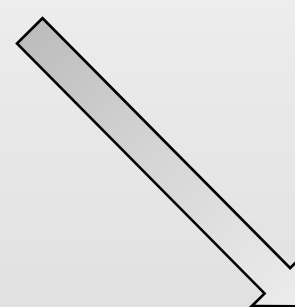
Moguća sudbina farmaceutika kada dospeju u neki vodeni ekosistem jeste da se:



1. mineralizuju do ugljen dioksida i vode,



2. da se ne degradiraju zbog lipofilne prirode i delimično se akumuliraju u sedimentima ili

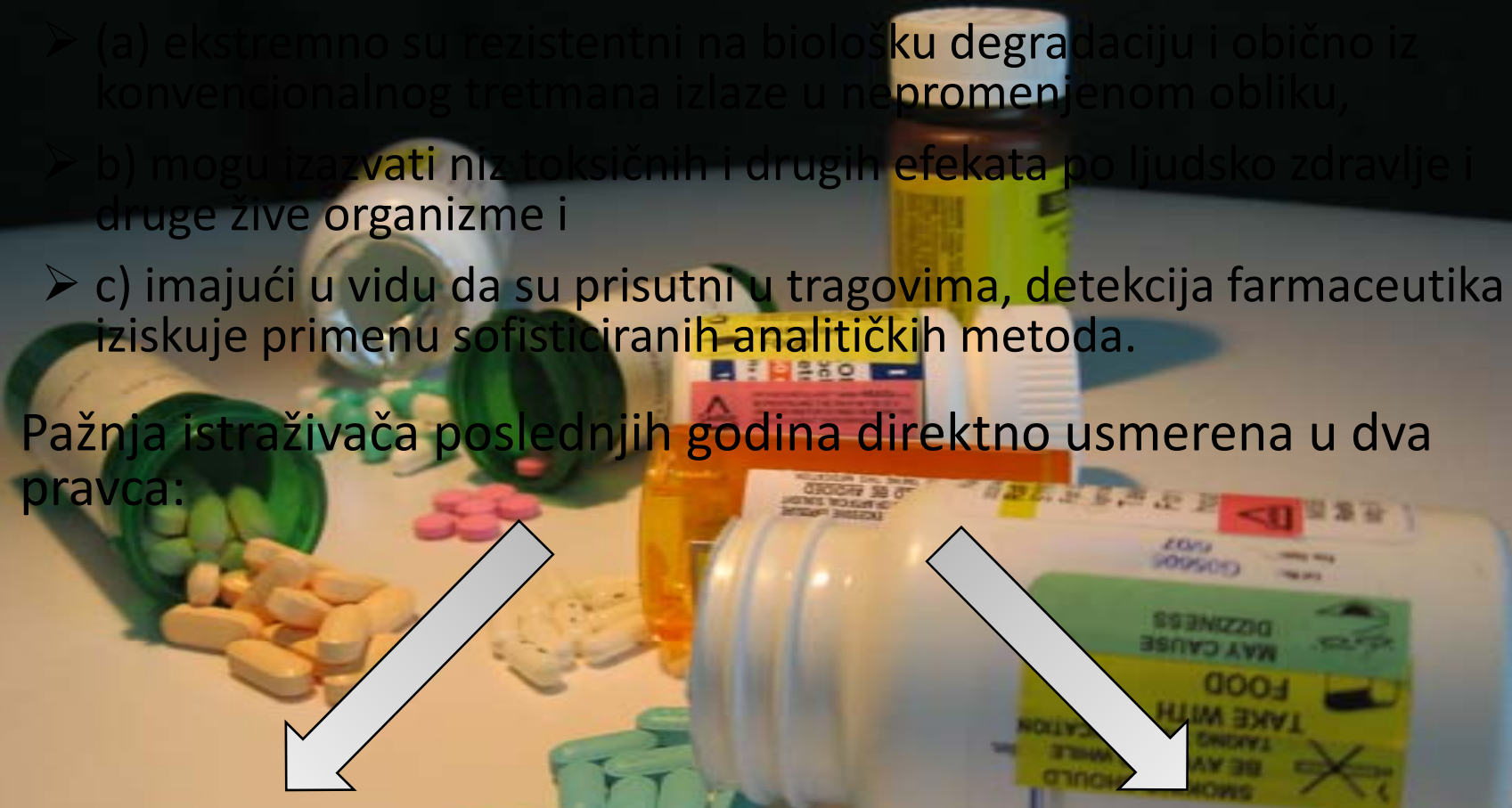


3. metabolizuju u hidrofilne molekule, prođu tretman otpadne vode i završe u vodenim recipijentima

- Zabrinutost usled prisustva farmaceutika u otpadnim vodama

- (a) ekstremno su rezistentni na biološku degradaciju i obično iz konvencionalnog tretmana izlaze u nepromenjenom obliku,
- b) mogu izazvati niz toksičnih i drugih efekata po ljudsko zdravlje i druge žive organizme i
- c) imajući u vidu da su prisutni u tragovima, detekcija farmaceutika iziskuje primenu sofisticiranih analitičkih metoda.

- Pažnja istraživača poslednjih godina direktno usmerena u dva pravca:

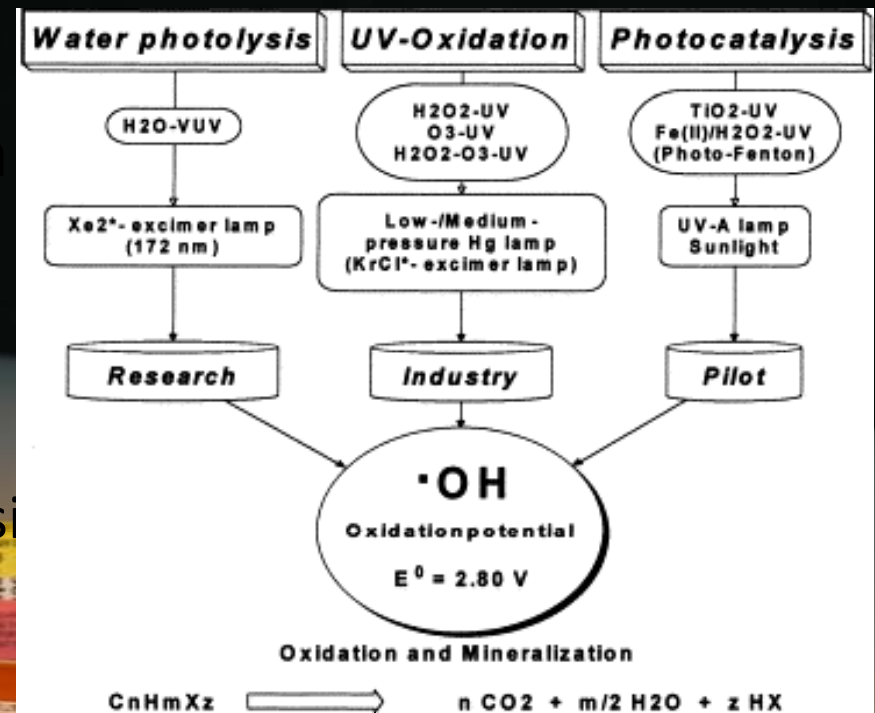


1. razvijanje metoda analize farmaceutika

2. ispitivanje tehnologija za degradaciju farmaceutika primenom nebioloških procesa, gde najvažnije mesto zauzimaju AOPs

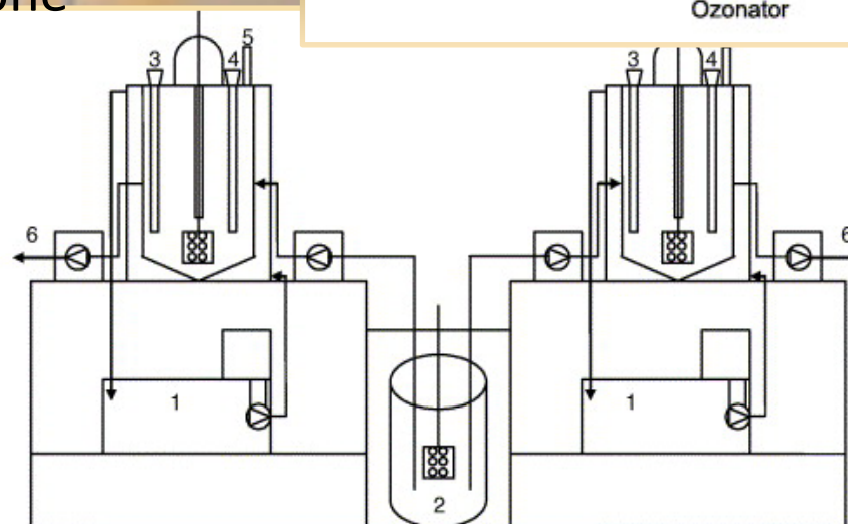
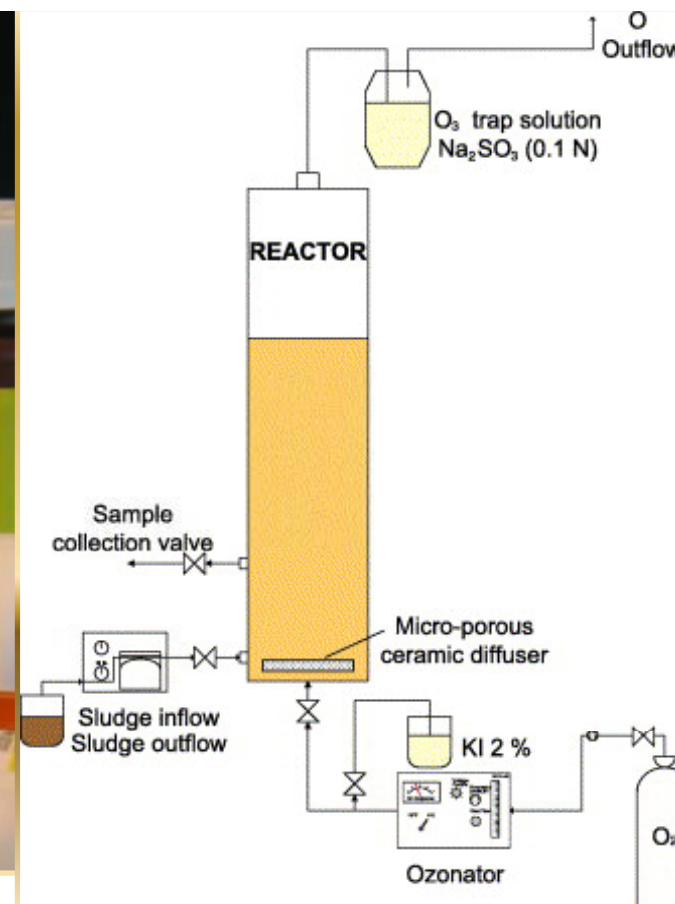
Uklanjanje farmaceutika primenom unapređenih procesa oksidacije - AOPs

- AOPs su oksidacione metode koje se zasnivaju na generisanju visoko reaktivnih vrsta, kao što su hidroksi radikali.
- AOPs uključuju:
 - heterogenu i homogenu fotokatalizu zasnovanu na bliskoj UV ili solarnoj radijaciji,
 - zatim elektrolizu,
 - ozonizaciju,
 - Fenton proces,
 - ultrazvuk i vlažnu oksidaciju vazduhom,
 - dok se u manje konvencionalne procese ubrajaju: jonizujuće zračenje, mikrotalasi i pulsirajuća plazma.

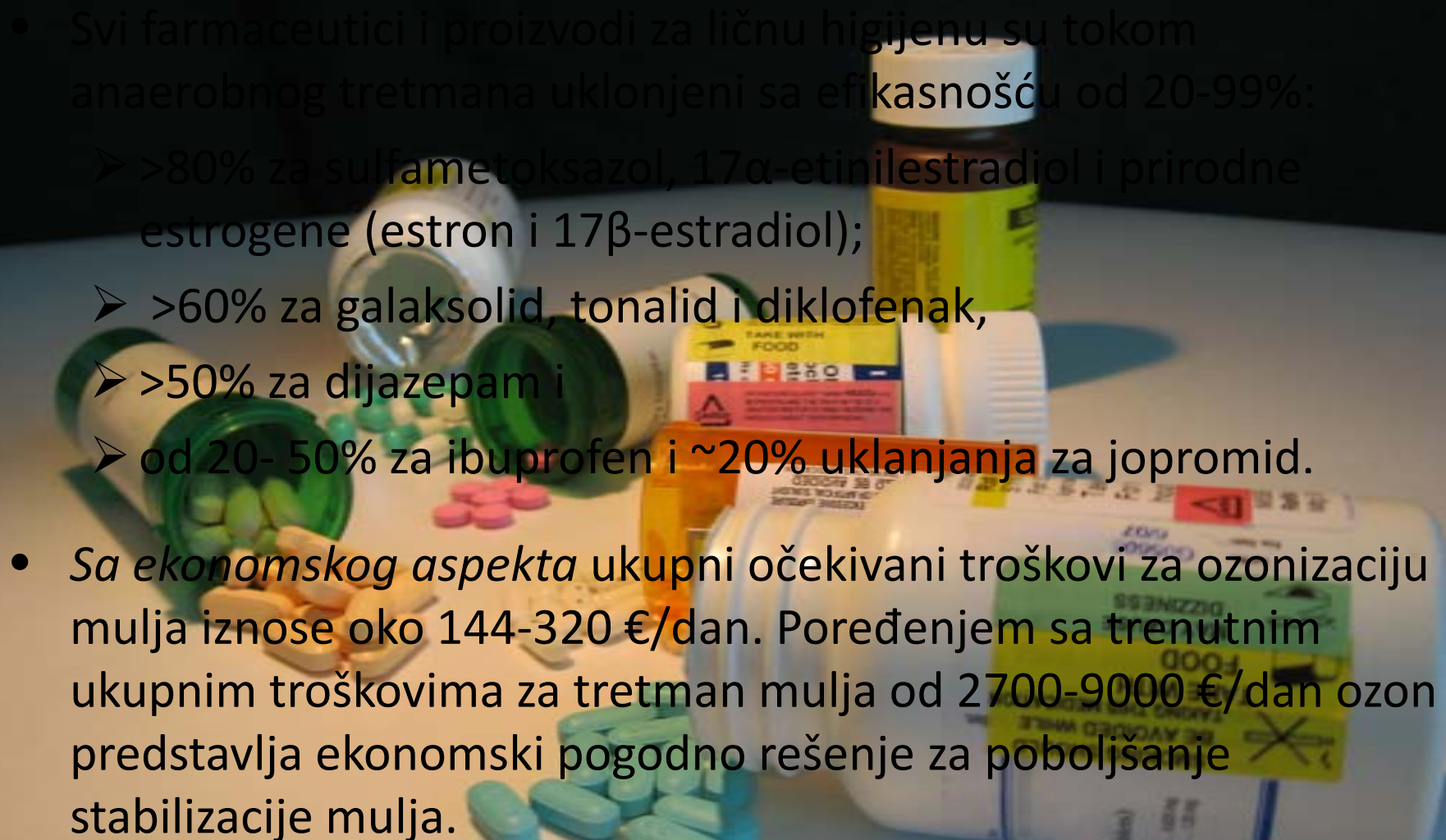


Ozonizacija

- Prekondicioniranje mulja procesom ozonizacije u cilju ispitivanja sudbine adsorbovanih farmaceutika (Carballa i sar., 2007).
- Primenom ozona postignuto je poboljšanje solubilizacije (60% HPK), što je uslovalo povećanje produkcije biogasa i povećanje efikasnosti uklanjanja rastvorenih organskih materija tokom anaerobne digestije.
- Tretiran mulj - pogodan za finalnu dispoziciju ili za primenu u poljoprivrednoj praksi.

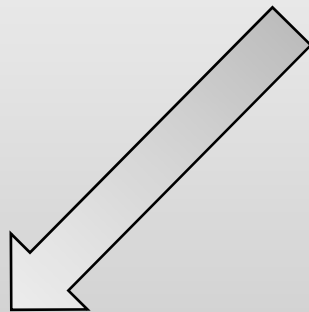


1: Recirculation water bath; 2: Feeding; 3: pH electrode; 4: Thermometer; 5: Biogas outlet; 6: Digested sludge.

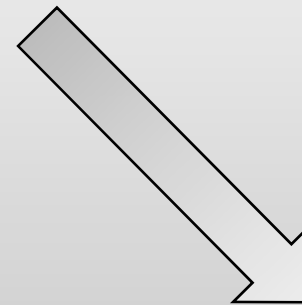
- 
- Svi farmaceutici i proizvodi za ličnu higijenu su tokom anaerobnog tretmana uklonjeni sa efikasnošću od 20-99%:
 - >80% za sulfametoksazol, 17α -etinilestradiol i prirodne estrogene (estron i 17β -estradiol);
 - >60% za galaksolid, tonalid i diklofenak,
 - >50% za dijazepam i
 - od 20- 50% za ibuprofen i ~20% uklanjanja za jopromid.
 - *Sa ekonomskog aspekta* ukupni očekivani troškovi za ozonizaciju mulja iznose oko 144-320 €/dan. Poređenjem sa trenutnim ukupnim troškovima za tretman mulja od 2700-9000 €/dan ozon predstavlja ekonomski pogodno rešenje za poboljšanje stabilizacije mulja.

- 99% uklanjanja antibiotika iz efluenta otpadne vode postiže primenom doza ozona koje se uobičajeno koriste za dezinfekciju
 - 5-10 mg O₃/L,
 - pri sadržaju DOC 5-23 mg/l.

Transformacija antibiotika:



1. sulfonamidi, makrolidi,
fluorohinoloni i tetraciklini-
direktnim reakcijama sa ozonom



2. cefaleksin, penicilin i N4-acetil
sulfametoksazol - posredstvom
hidroksil radikala

- Glavni nedostatak primene ozona u tretmanu otpadnih voda - jeste taj što oksidacijom antibiotika ozonom mogu nastati produkti koji su biološki aktivni i rezistentni na dalju ozonizaciju (*Dodd i sar.,2009*) .

- > 90%

- eritromicina,

- ofkloksacina,

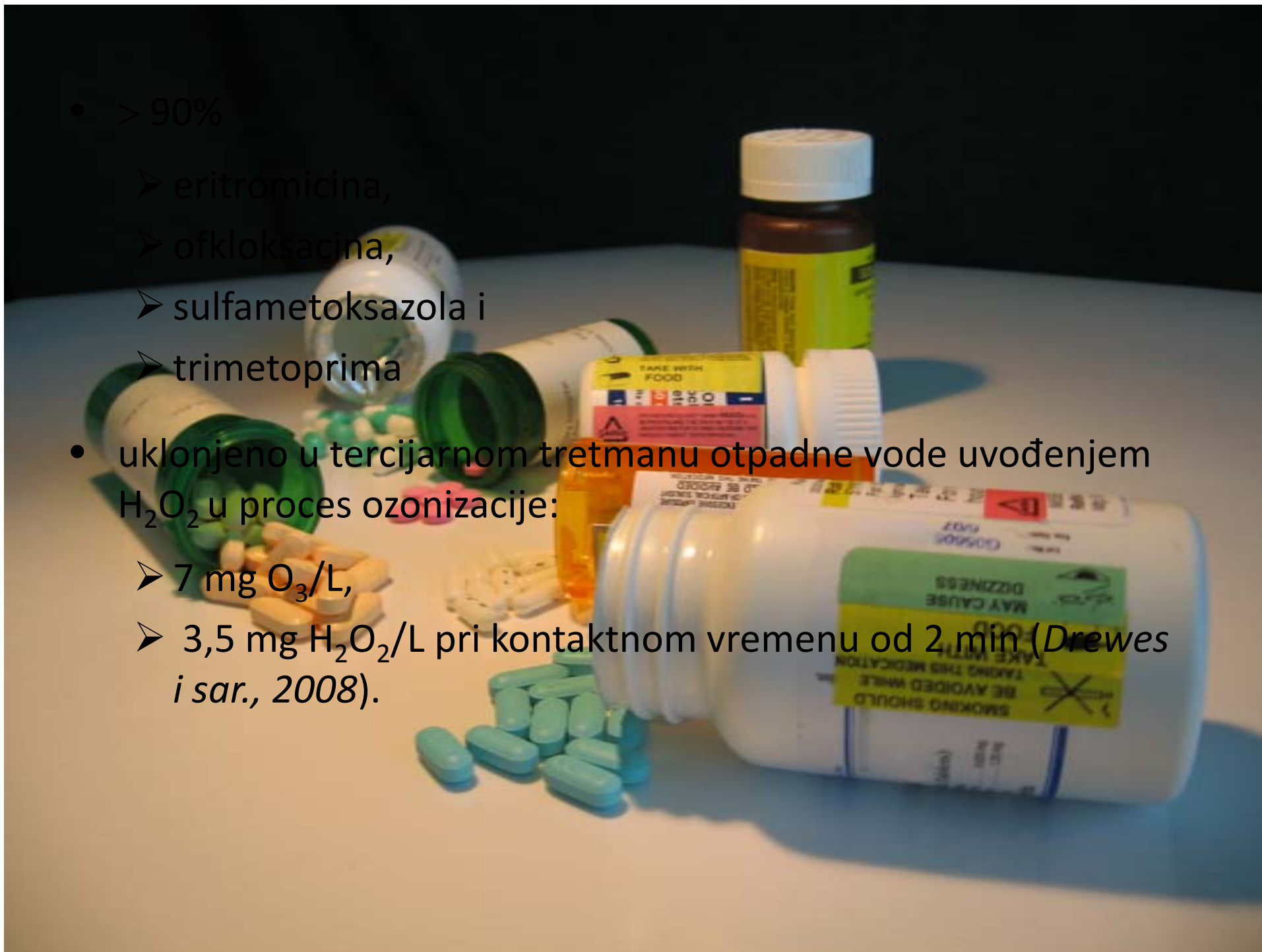
- sulfametoksazola i

- trimetoprima

- uklonjeno u tercijarnom tretmanu otpadne vode uvođenjem H_2O_2 u proces ozonizacije:

- 7 mg O_3/L ,

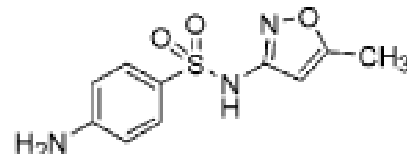
- 3,5 mg H_2O_2/L pri kontaktnom vremenu od 2 min (*Drewes i sar., 2008*).



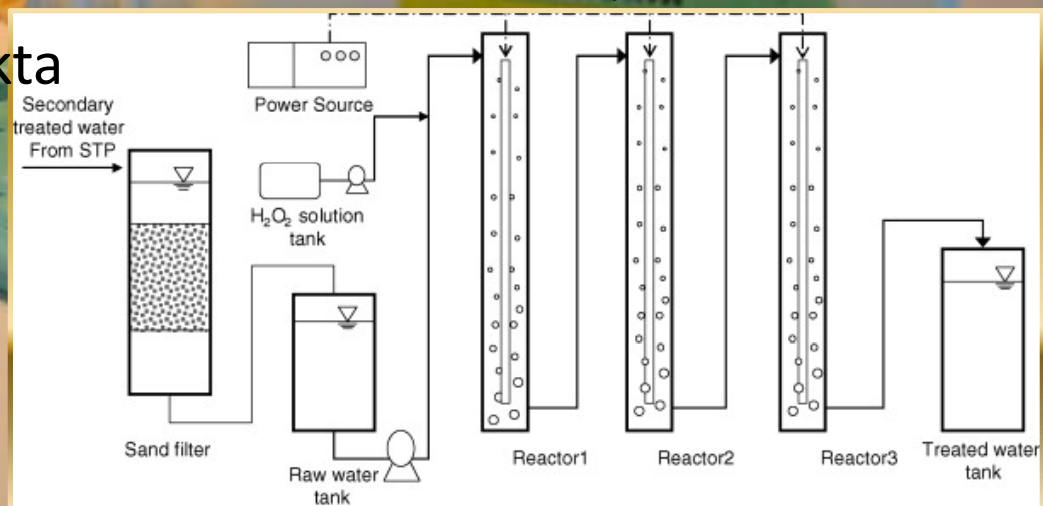
Fotoliza

- Zanemarljivo malo uklanjanje antibiotika iz sekundarnog efluenta primenom UV doza od $30-80 \text{ mJ/cm}^2$ - 25-50% sulfametoksazola (Le-Minh i sar., 2010).

Sulfamethoxazole



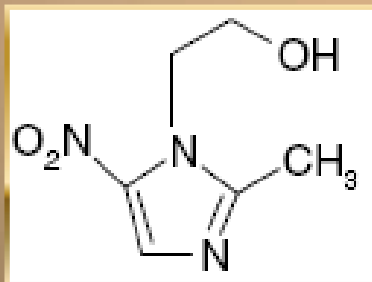
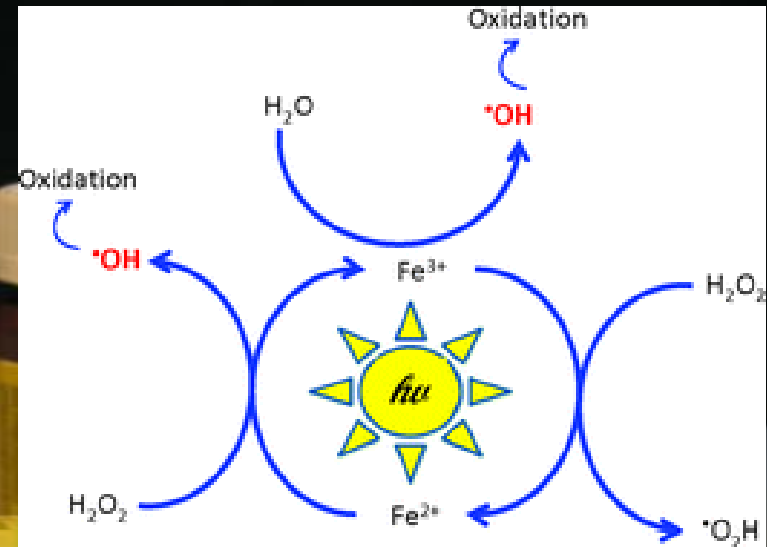
- Degradacija antibiotika je efikasnija samo pri veoma visokim dozama UV zračenja - 3000 mJ/cm^2 i sadržaju DOC od 2,5-4 mg/L, može se ukloniti >90% :
 - sulfametoksazola i norfloksacina - 5 min kontakta,
 - tetraciklina - 5 min kontakta(Kim i sar., 2009).



Fenton proces

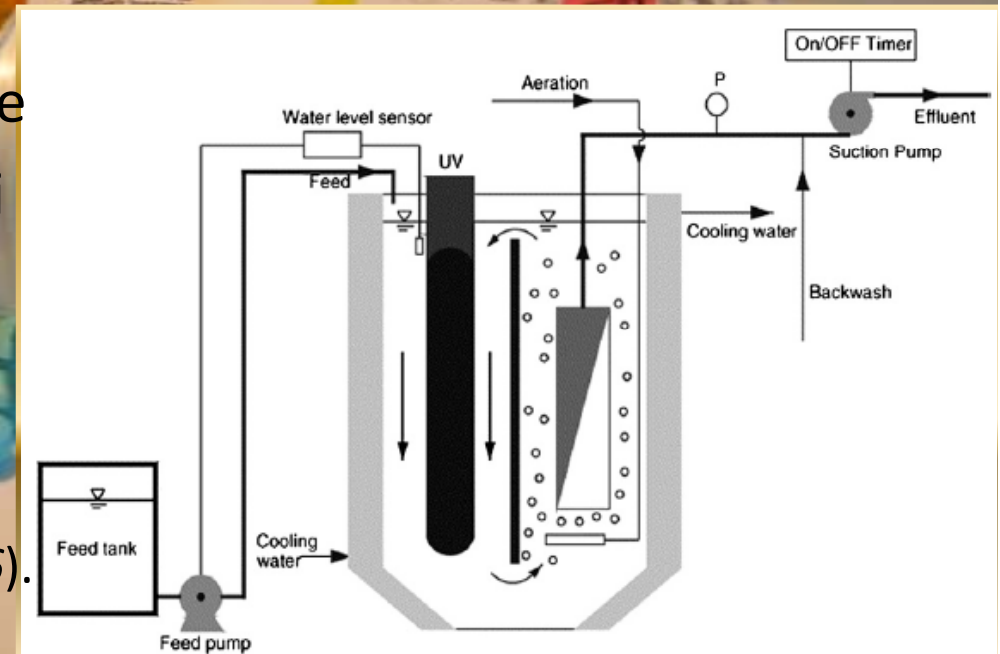
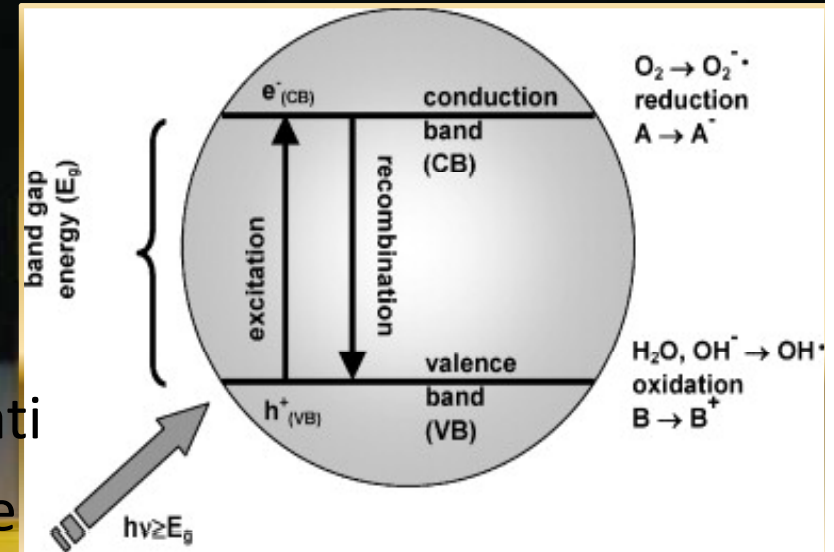
- Optimizacijom koncentracija katalizatora i H_2O_2 proces se može efikasno primenjivati za tretman otpadnih efluenata iz bolnica sa različitim sadržajem farmaceutika - obrađeni efluent manje toksičan i podložniji biološkom post-tretmanu.

- UV zračenje - 600 mJ/cm^2 i kontaktno vreme od 5 min nije efikasno za uklanjanje antibiotika metronidazola;
- dodatak jona gvožđa značajno unapređuje efikasnost uklanjanja (Shemer i sar., 2006).

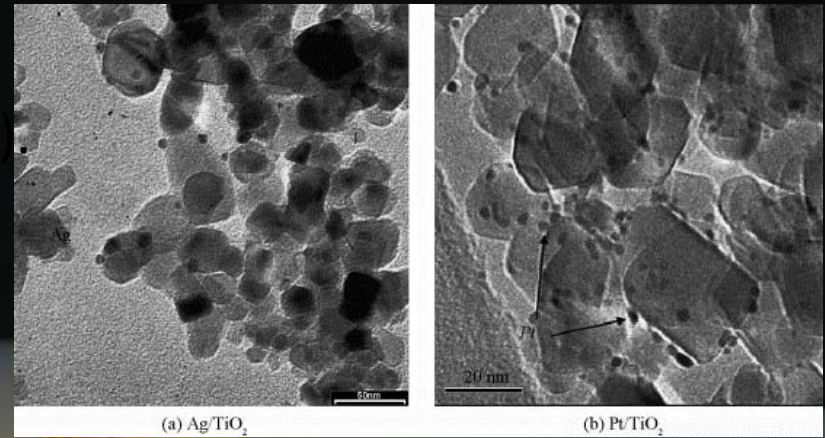


Heterogena fotokataliza

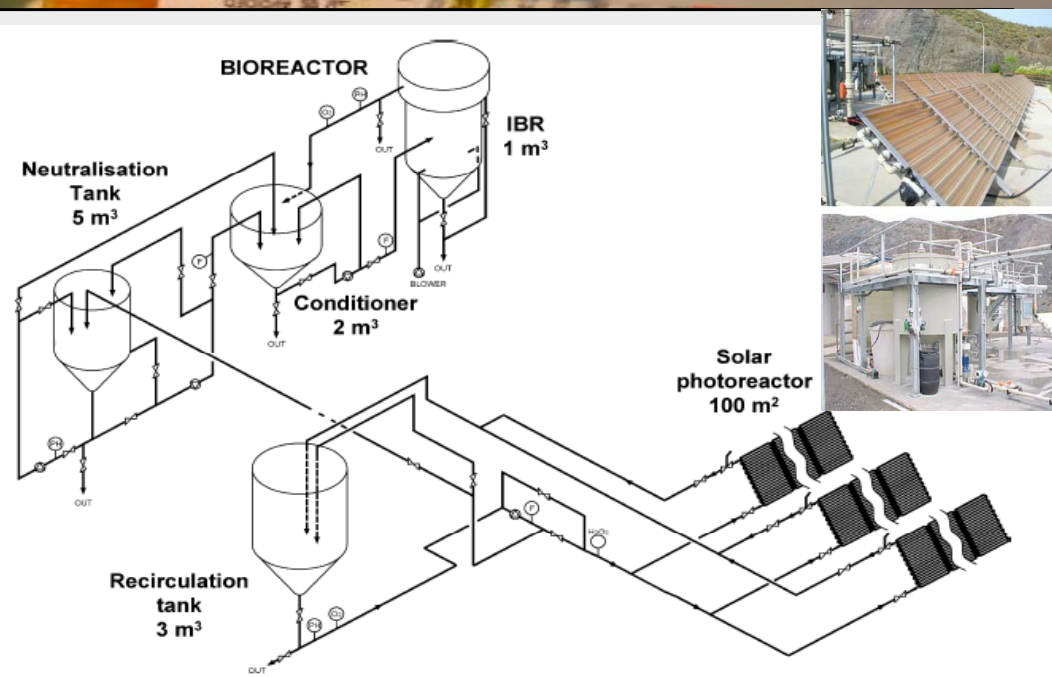
- Primenom TiO_2 kao poluprovodnika - tehnologija u usponu.
- ZnO i CdS se takođe mogu primenjivati za tretman otpadnih voda koje sadrže farmaceutike.
- Kombinacijom fotokatalize i membranske separacije postiže se odvajanje katalizatora, kao i neizreagovalih farmaceutika i njihovih produkata, koji se zatim mogu reciklirati u fotoreaktoru (Molinari i sar., 2006).



- Katalizator se može imobilisati na čvrstom medijumu (Coleman i sar., 2005).
- Heterogena fotokataliza - isplativija ukoliko se primene obnovljivi izvori energije u procesu.
- Solarni fotokatalitički sistem sa paraboličnim kolektorom je razvijen i može da vrši tretman otpadnog efluenta pri protocima od 250 L/h - efikasnom za tretman α -metil-fenilglicina (Malato i sar., 2007).

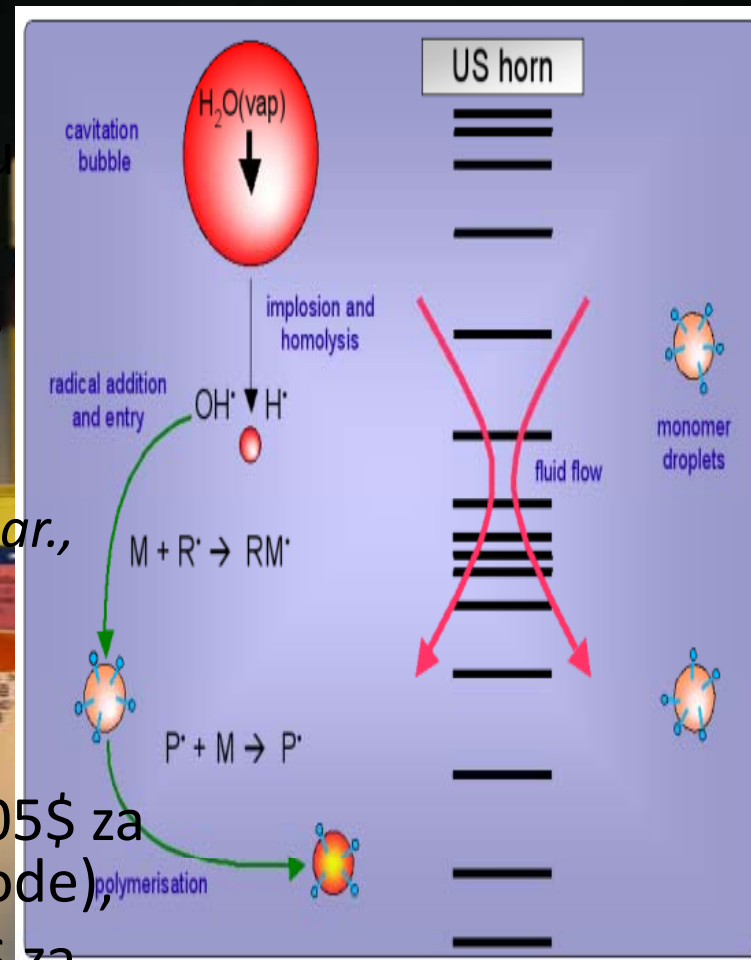


Ovo industrijsko postrojenje je dizajnirano za tretman različitih tipova efluenata, uz kombinaciju solarnog foto-Fenton procesa kao predtretmana i postretmana imobilizovane biomase.

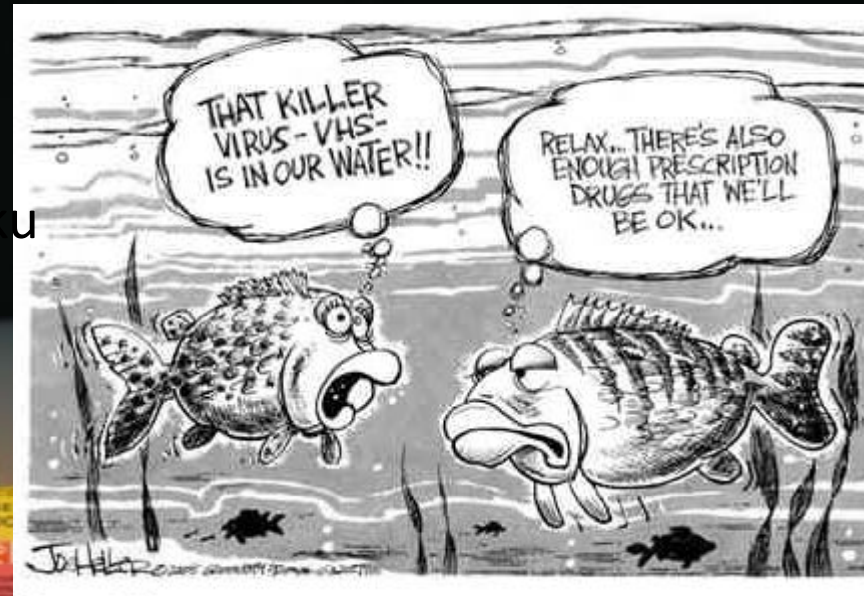


Ultrazvučna radijacija

- Relativno nova tehnologija u tretmanu voda.
- Podoban za degradaciju farmaceutika.
- Postignuta degradacija triklosana iz otpadne vode postignuta primenom ultrazvuka od 80 kHz (*Sanchez-Prado i sar., 2008*).
- Troškovi ovog procesa za uklanjanje :
 - fenola (od 34\$ za UV/US/O₃ do 4105\$ za sam US po m³ tretirane otpadne vode),
 - trihloreten (od 7\$ za UV/US do 24\$ za sam US po m³ tretirane otpadne vode) i
 - azo boje (od 17\$ za UV/US/H₂O₂ do 3752\$ za sam US po m³ tretirane otpadne vode)(*Mahamuni i Adewuyi, 2010*).



- Farmaceutici – rezistentni na biološku degradaciju, imaju potencijal akumulacije i perzistencije u životnoj sredini.



- Iako se javljaju u veoma niskim koncentracijama reda veličine između ng/L i $\mu\text{g/L}$, mogu izazvati brojne štetne efekte u životnoj sredini.
- Istraživanja usmerena prema iznalaženju pogodnih tehnologija za razgradnju farmaceutika pokazala su da se AOPs mogu primeniti za efikasan tretman otpadnih efluenta koji sadrže farmaceutike
- Pod određenim uslovima za efluente koji sadrže visoke koncentracije farmaceutika može se primeniti hemijska oksidacija kao predtretman biološkoj oksidaciji, što se pokazalo kao ekonomski isplativo.
- Međutim, imajući u vidu da efikasnost tretmana zavisi od vrste jedinjenja koje treba ukloniti, potrebno je prilagoditi operative uslove za svako postrojenje za tretman otpadnih voda ponaosob.

NEKA NAŠA ISKUSTVA U PRIMENI AOPs



Tabela 2. Rezultati primene različitih AOPs i kogulacije za uklanjanje POM

Sadžaj POM	AOPs								
	Fenton proces ¹	O ₃ ²		O ₃ + TiO ₂ ³		O ₃ + H ₂ O ₂ ⁴		O ₃ + H ₂ O ₂ + TiO ₂ ⁵	
		-	+ FeCl ₃ ⁶	-	+ FeCl ₃ ⁶	-	+ FeCl ₃ ⁶	-	+ FeCl ₃ ⁶
DOC uklanjanje (%)	80-82	10-25	29-46	3-30	22-32	12-20	12-52	10-18	10-34
UV ₂₅₄ uklanjanje (%)	91-93	37-69	64-76	42-75	63-73	27-80	49-92	50-68	71-77

Reakcioni uslovi AOPs:

¹- 0,1-0,5 mM Fe²⁺; molarni odnos Fe²⁺:H₂O₂=1:5-1:20; brzina mešanja: 30 obr/min; reakciono vreme 15 min; pH 5

²- 0,5-3 mg O₃/mg DOC; pH ~ 8

³- 0,5-3 mg O₃/mg DOC; 1- 10 mg TiO₂/L; pH ~ 8

⁴- 0,5-3 mg O₃/mg DOC; maseni odnos O₃:H₂O₂=1:1; pH ~ 8

⁵- 0,5-3 mg O₃/mg DOC; maseni odnos O₃:H₂O₂=1:1; 1 mg TiO₂/L; pH ~ 8

⁶- 50-200 mg FeCl₃ /L; Flokulant: Magnaflok LT26 (0,2 mg/L)

HVALA NA PAŽNJI



Take one three times a day. Or
you can just drink the local water...

