

Metody usuwania PPCP z wody ścieków jako przykład rozwiązań eko-innowacyjnych

Małgorzata Kryłów

Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska

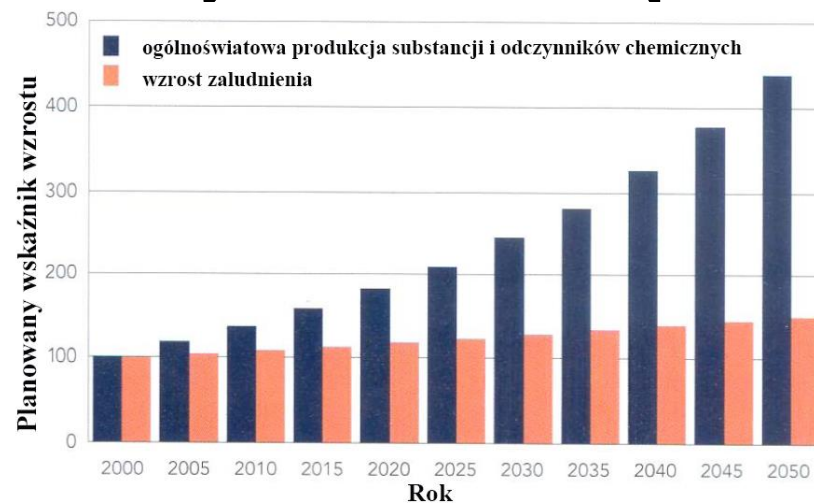
Wydział Inżynierii Środowiska

Politechnika Krakowska

- Głównym zagrożeniem dla zdrowia i życia ludzi oraz dla fauny i flory są związki organiczne pochodzenia antropogenicznego.
- Liczbę znanych obecnie związków organicznych szacuje się na ok. 16 mln, z czego prawie 2 mln to związki wytwarzane wyłącznie syntetycznie.
- Rokrocznie syntezuje się ok. 250 tyś. nowych związków z których ok. 1 tyś. wdraża się do produkcji.



<http://wallpapercave.com/w/vAgqQtX>



http://www.senat.gov.pl/gfx/senat/userfiles/_public/k8/komisje/2012/kgn/prezentacje27pos/namiesnik.pdf

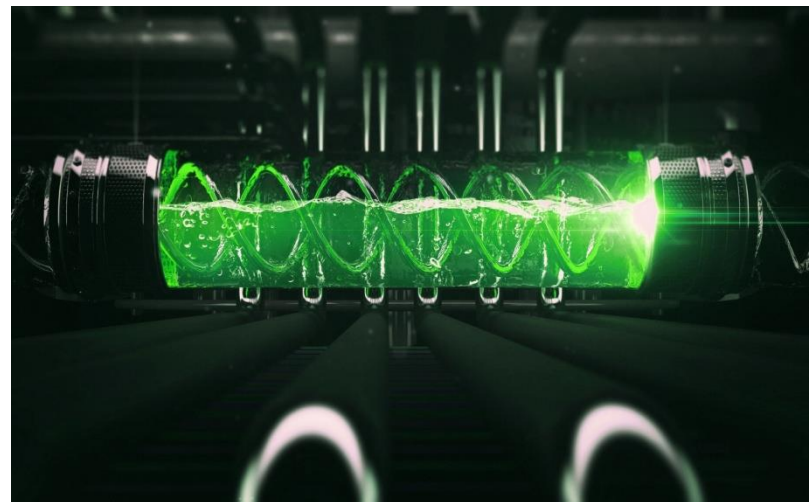
Ksenobiotyki

- Ksenobiotyki (z grec. *kseinos* - obcy i *bios* - życie – związany z życiem). Jest to substancja chemiczna nie występująca naturalnie w organizmie żywym ani nie jest przez niego wytworzona.

Definicja ta określa większość trucizn i leków.

.

- Ksenobiotyki do organizmu przedostają się wraz ze skażonym pokarmem, z skażonym powietrzem, wodą pitną, w postaci leków, kosmetyków i używek.
- Niezależnie od sposobu przyjęcia substancji ulegają one w organizmie różnym procesom.
- Całość procesów określających los substancji obcych w organizmie nazywa się metabolizmem ksenobiotyków

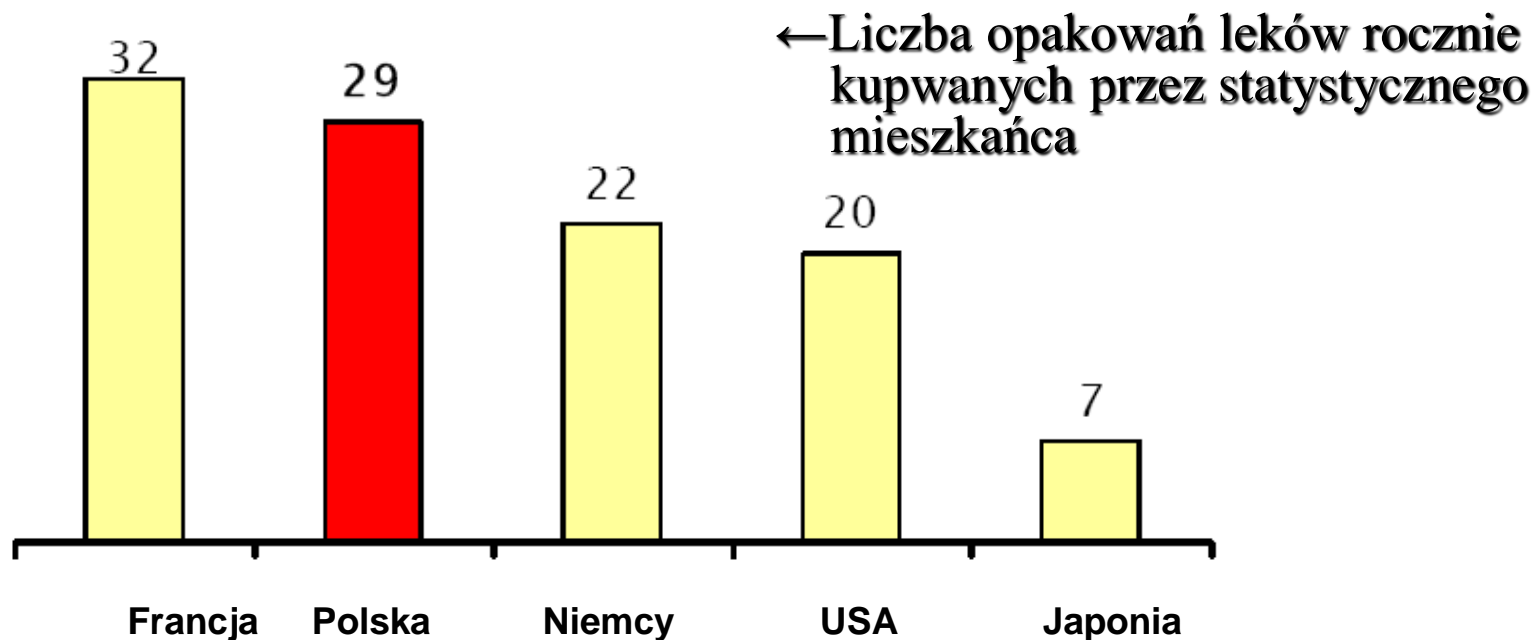


Endocrine disrupting compounds (EDCs)

- Substancje, które zakłócają gospodarkę hormonalną organizmu.
- Zmieniają funkcje hormonów regulujących przemiany fizjologiczne u ludzi, kręgowców i bezkręgowców. Wpływają na produkcję, metabolizm, transport naturalnych hormonów.
- Do tych związków należą zarówno ksenobiotyki jak i substancje pochodzenia naturalnego między innymi o charakterze estrogenów. system hormonalny organizmów żywych.

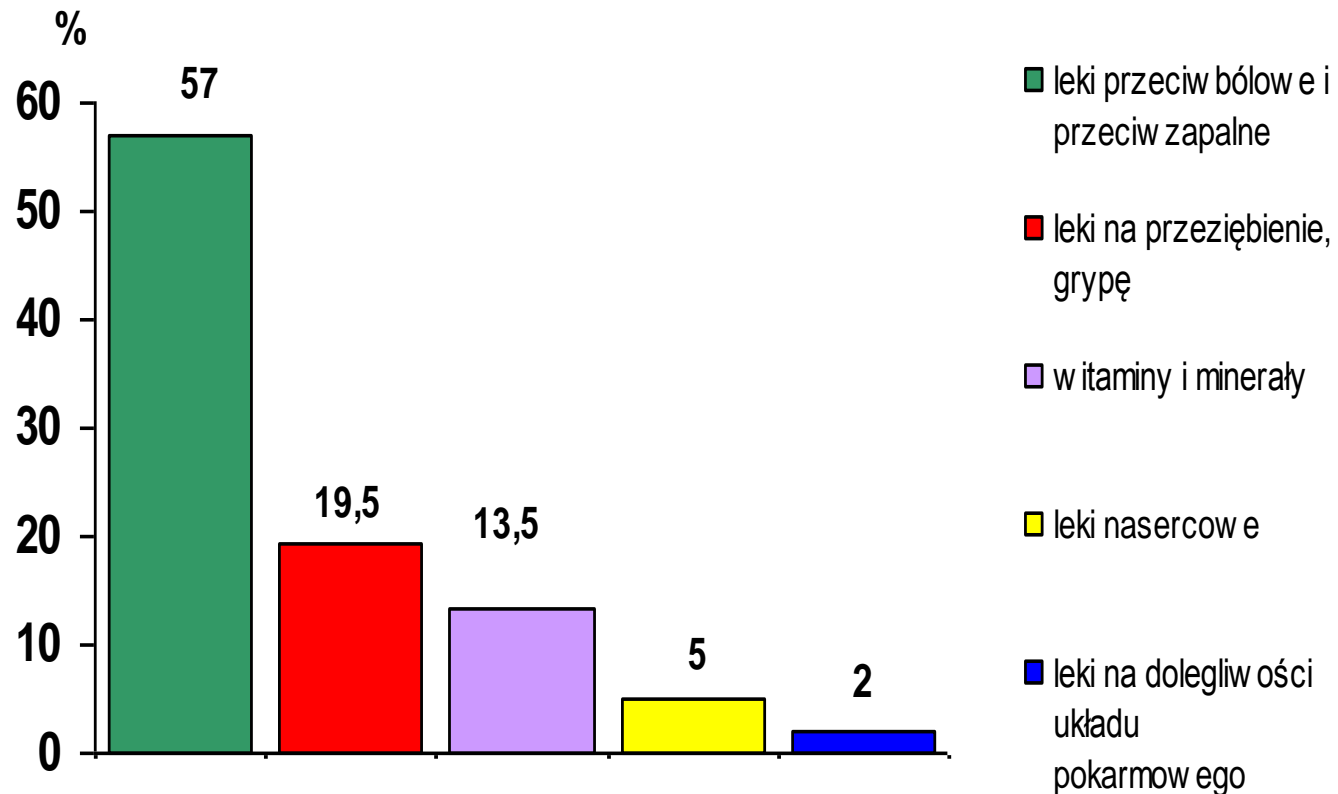
Zużycie farmaceutyków w skali globalnej

- Statystyczne zaludnienie globu rośnie w tempie 0,77%/ rok
- Produkcja wyrobów chemicznych wzrasta o 3% w skali roku
- Polska na I miejscu w Europie pod względem ilości kupowanych opakowań leków OTC (bez recepty, z ang. over the counter)



13 % sprzedawanych leków to nln7

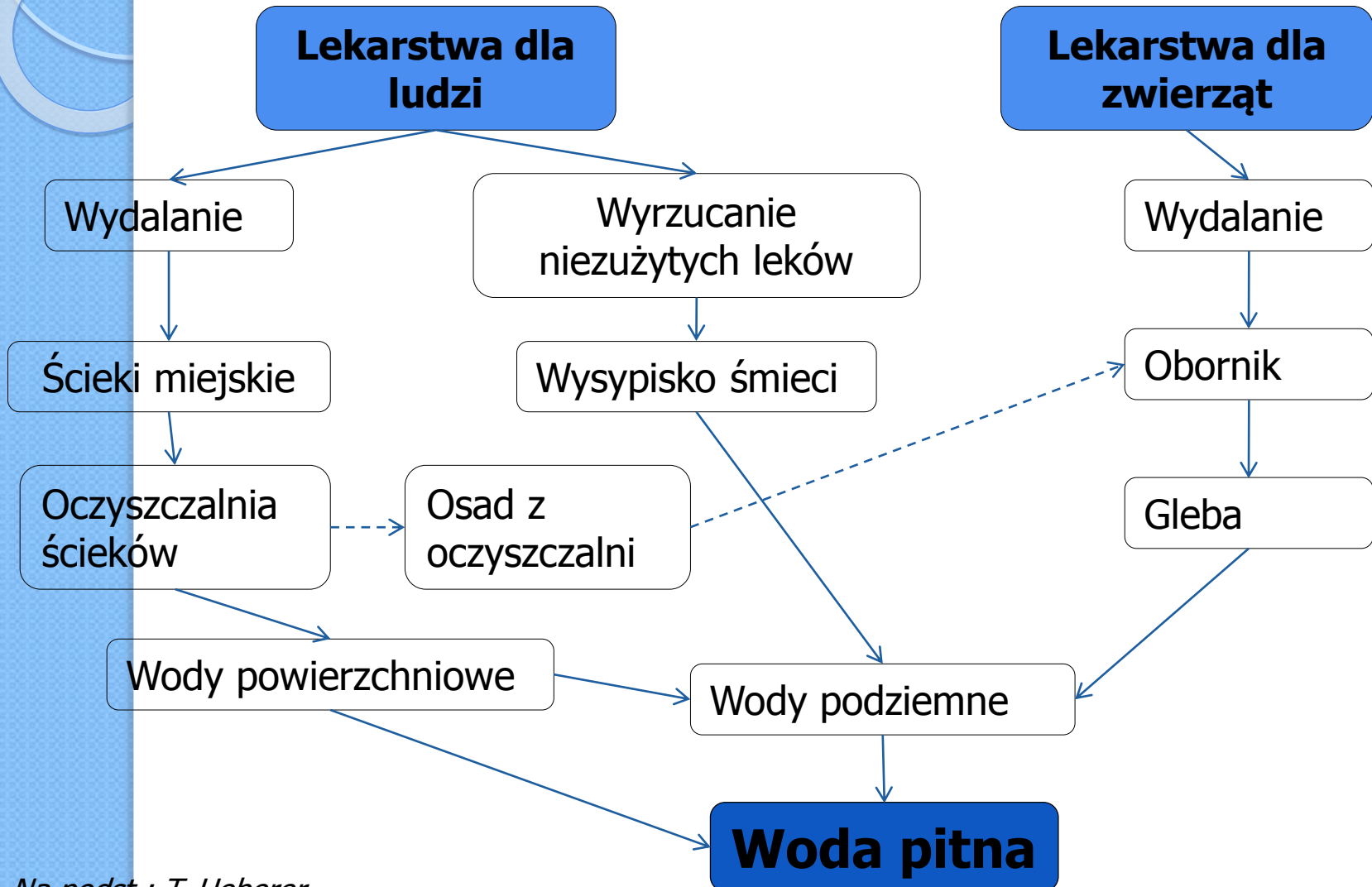
Rys. 2 Rodzaj najczęściej wykupywanych leków OTC



Przyczyny pojawiania się farmaceutyków w środowisku

- Produkcja leków i oddziaływanie przemysłu farmaceutycznego
- Zrzucanie leków do środowiska przez gospodarstwa domowe (mała skala) oraz szpitale (duża skala)
- Wydalanie pozostałości leków i ich metabolitów przez ludzi i zwierzęta

Skąd biorą się farmaceutyki w wodzie



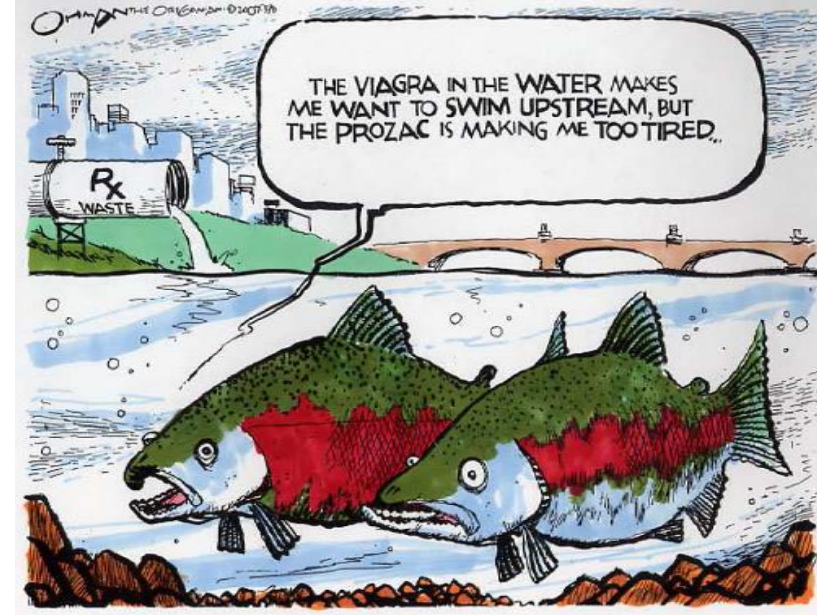
Główne źródła farmaceutyków w środowisku:

- 49% - toalety
- 45% - odpady
- 3-4% - zakłady farmaceutyczne
- 3-4% - inne źródła



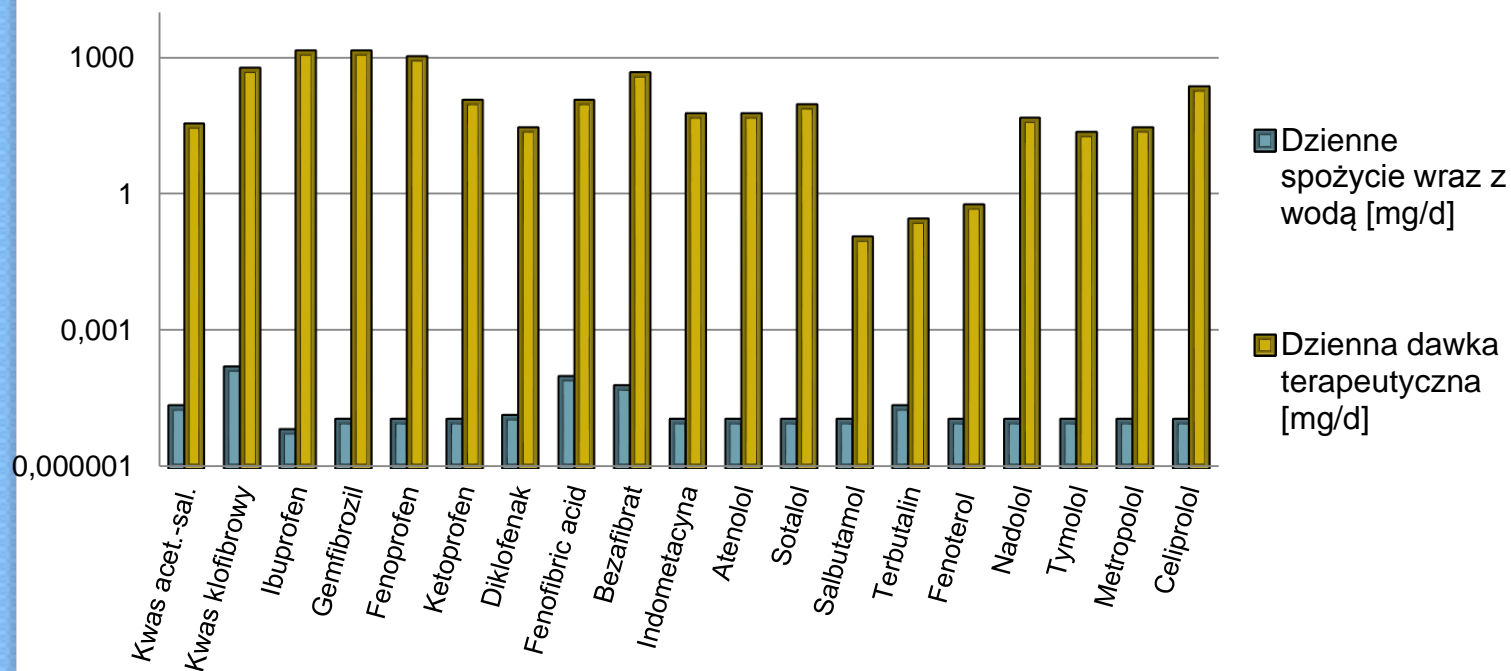
Efekt środowiskowy

- **Ryby**
 - **Feminizacja – pochodne estrogenu**
Osobniki żeńskie : męskie = 90 : 10 ; estradiol – środek antykoncepcyjny
 - **Hermafrodytyzm - obojnactwo**
- **Małże**
 - **Zmiany układu immunologicznego**
- **Oporność na antybiotyki wśród mikroorganizmów**
 - **Wzrost liczby szczepów bakterii odpornych na antybiotyki**
- **Leki antydepresyjne**
 - **Znaleziono w wodzie pitnej w Wielkiej Brytanii**
 - **Znaleziono we krwi rekina na wybrzeżach Florydy**
- **Ibuprofen**
 - **Znaleziono w wielu lokalizacjach na świecie**



Wpływ farmaceutyków obecnych w wodzie na człowieka

Porównanie dawki terapeutycznej leku z jego spożyciem poprzez wodę pitną



Farmaceutyki w środowisko

Stężenia leków w ściekach i wodach powierzchniowych w świecie [$\mu\text{g/l}$]

Substancja czynna	Ścieki komunalne	Rzeki
Leki przeciwzapalne NLPZ		
Ibuprofen	4 – 55 0,28-6,2 (Polska)	0,2 - 1,0
Antybiotyki		
Tetracykliny	1,0 - 2,0	0,0 - 1,0
Leki sercowo - naczyniowe		
Beta - blokery	0,5 - 2,2	
Statyny	1 - 4,6	0,1 - 0,8
Leki układu nerwowego		
Karbamazepina	1 - 6,3	0,1 - 1,2
Estrogeny		
Estradiol i estriol	0,8	0,07

Skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieków

- Ubytek danego związku w procesie oczyszczania ścieków
- Nie uwzględnia powstałych metabolitów
 - Np. estron-metabolit 17 β -estradiolu odznacza się silniejszym efektem toksycznym
- Zależy od takich czynników jak:
 - Temperatura
 - Wiek osadu
 - Czas zatrzymania ścieków
 - pH
 - Dostępność substratów
 - Warunki tlenowe, beztlenowe lub anoksydacyjne
 - Konfiguracja reaktora
 - Aktywność mikroorganizmów

**Tabela2. Ogólne skuteczności usuwania
wybranych PPCP w oczyszczalniach ścieków (wg
Carballa i in. 2004, Nakada i in. 2006,)**

PPCP	Skuteczność usuwania [%]	Sorpcja	Biodegradacja
(karbamazepina)	0-45	-	-
(diklofenak),	59-75	+	-
(ibuprofen)	60-95	-	++
E1 (estron)	80-99	+	++
E2 (17 β - Estradiol)	30-100	+	++
EE2 (17 α - Etynoestradiol)	18-98	+	+

++ - wysoka, + - średnia, - - brak

Tabela 2. Ogólne skuteczności usuwania wybranych PPCP w oczyszczalniach ścieków (wg Carballa i in. 2004, Nakada i in. 2006,)

Lek	Stężenie w ściekach surowych [$\mu\text{g/l}$]	Stężenie w ściekach oczyszczonych [$\mu\text{g/l}$]	Efektyność oczyszczenia [%]
Ibuprofen	0,28 -6,04	0,11 -0,125	61-98
Diklofenak	0,46 -4,41	0,12 – 2,89	34-74
Naproksen	0,24-10,38	0,027-0,145	71-99,5
Ketoprofen	6,95-9,20	0,09-0,22	98-99
Metoprolol	-	0,27	-
Bezafibrat	0,24	0,037	85
Kwas salicylowy	1,40	0,47	66
Etiylestadiol	0,12	-	-

Konwencjonalne oczyszczanie ścieków

Wstępne oczyszczanie: Zastosowanie koagulantów soli ginu i żelaza zwiększa skuteczność procesów

- beta-blokery 20%-45%
- karbamazepina 20%-35%

Oczyszczanie biologiczne:

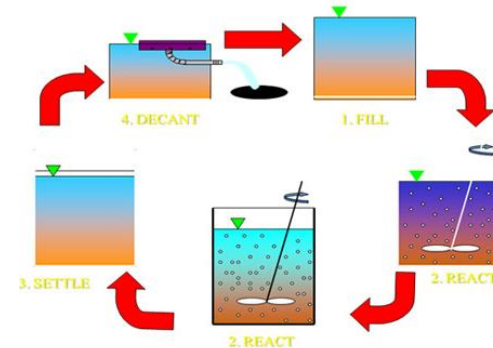
- ibuprofenu 90%
- -beta-blokerów 49%



Zakres eliminacji farmaceutyków w reaktorze SBR

- Antybiotyki >80%
- NLPZ 40%-79%
- Regulatory tłuszczu 40% - 79%
- beta – blokery - brak danych
- Leki układu nerwowego < 39%
- (Ziylan A., Ince N.H 2011)

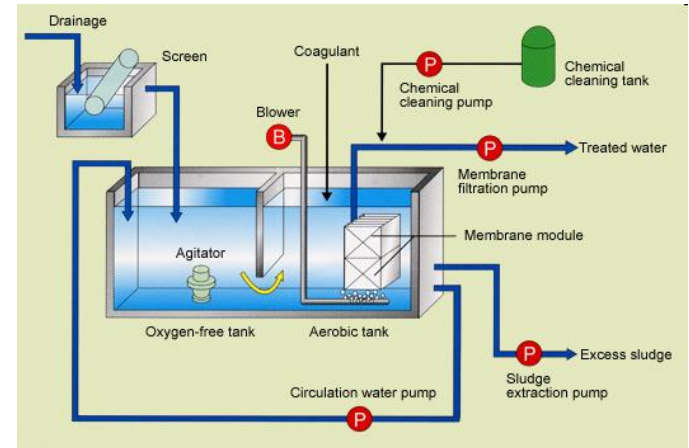
Krakowska oczyszczalnia ścieków Płaszów II. Fot. Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji SA w Krakowie
Czytaj więcej na inzynieria.com:



Bioreaktor membranowy

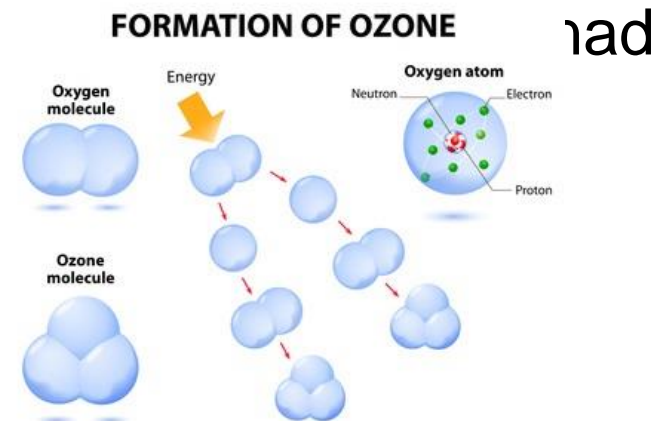
- ibuprofenu - $97 \pm 4\%$,
- bezafibratu – $91 \pm 4\%$.
- Antybiotyki 40% - 79%
- Regulatory tłuszczu > 80%
- Estrogeny 40%- 79%
- beta – blokery 40% — 79%
- Środki cieniujące 40% - 79%
- Leki układu nerwowego < 39%

(D. Bunter i inni, 2007, Carbala i inni 2007, Bunter i inni 2007, Ziylan A., Ince N.H 2011)



Ozonowanie

- Fenolowe antyseptyki m.in.: tymol, triklosan (ponad 80%)
- Środki przeciwbólowe i przeciwzapalne m.in.: ibuprofen (od 40% do 75%), naproksen, kwas mefenamowy, ketoprofen (od 70 do 99%)., fenoprofen (ok. 2%);
- Farmaceutyki amidowe m.in.: propyphenazone, diethyltoluamide (do 65%), karbamazepina (ponad 81%), krotamion (ponad 90%);
- Antybiotyki m.in.: sulfapyridine, sulfametoksazol (ponad 90%), trimetoprim (ponad 95%), azithromycin, erytromycyna, klarytromycyna, 90%);



Ozonowanie

- Substancje hormonalne powodujące zaburzenia endokrynologiczne (EDC) m.in.: nonylofenol (od 10% do 65%), oktylofenol (do 35%), bisfenol (od 49% do 80%);
- Naturalne estrogeny m.in.: estrone (od 65% do 95%), 17B- estradiol (ponad 95%)
- estriol (od 55% do 78%) (wg. [Nakada N.](#), 2007)



Pogłębione procesy utleniania (AOP)

- Do pogłębionych technik utleniania związków farmaceutycznych zalicza się m.in.:
- utlenianie zanieczyszczeń w wodzie, UV /H₂O₂, ozonolizę w układach O₃ /H₂O₂ S utlenianie fotokatalityczne w układzie TiO₂/UV:
- Ti O₂ wyjątkowo aktywny, tani, nietoksyczny, chemicznie stabilny w szerokim zakresie pH, nie podlega fotokorozji Fe²⁺ /H₂ O₂ (reakcja Fentona)
- Jako proces podczyszczania, zwiększa biodegradowalność składników farmaceutycznych
- Obniża ich potencjał toksyczny
- Pogłębione techniki utleniania związków usuwają farmaceutyki na poziomie > 80%,

Usuwanie leków kardiologicznych i psychotropowych za pomocą ultradźwięków

Badania laboratoryjne obszarem nad zastosowanie ultradźwięków wykazały a zwiększenie degradacji leków z 30% do 98% przy 30 minutowej aplikacji.

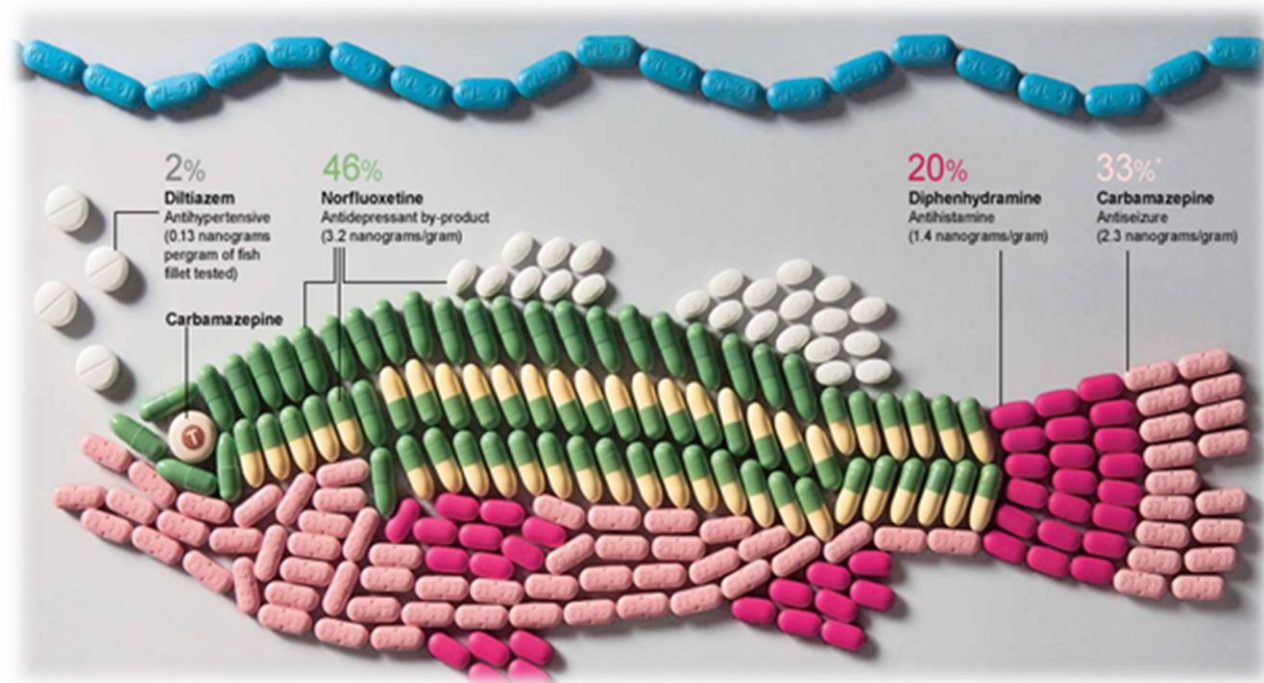
Najlepszym środowiskiem do aplikacji ultradźwięków jest środowisko kwaśne.

Wydaje się że stanowi obiecującą alternatywę dla metod oczyszczania wody z pozostałości farmaceutyków i ich metabolitów

Jak zminimalizować obecność PPCPs w środowisku?

- Ograniczenie konsumpcji
- Zwiększenie świadomości społeczeństwa
- Monitoring środowiska
- Współpraca naukowców z różnych dziedzin nauki
- Wprowadzenie regulacji prawnych dot. dopuszczalnych stężeń farmaceutyków
- Separacja ścieków u źródła (np.: separacja uryny)
- Hybrydyzacja metod oczyszczania ścieków

Dziękuję za uwagę



Źródło: <http://4.bp.blogspot.com/-AmsJzSCXUB4/UncjWvpcQI/AAAAAAAAAFIM/w97iL0zrV7Q/s1600/pharmatutor-art-2044-4.png>