Interreg

Co-funded by the European Union

Euroopa Liit
Euroopa Sotsiaalfond

Eesti tuleviku heaks

1632

TARTU ÜLIKOOL

Ravimijääkide ja lämmastikuühendite – levik veekeskkonnas ning nende jätkusuutlik käitlemine ja taaskasutamine

Ivar Zekker, keemia instituut, teadur



Heitmete käitlemise töögrupp

Kolloid-ja keskkonnakeemia õppetool, Tartu Ülikool

- ➢Mikroobsed kütuseelemendid elektri tootmiseks
- ➢Lämmastiku ja fosfori ärastamise tehnoloogiad (anammox, bio-P-ärastus);
- ➢Ohtlikud ained reovees –ja settes (raskmetallid, ravimijäägid, muud orgaanilised mikrosaasteained)
- ➢Reoveesette käitlustehnoloogiad.
- ➢Reoveesette otsekasutus ja/või toitainete taaskasutuse võimalused.





Heitmete suuna laborites vee keemilised analüüsid reoveest ja heitveest (ja pinnaveest): pH, KHT, BHT, $N_{üld}$, $P_{üld}$, hõljuvaine, NO_3-N, NO_2-N, NH_4-N, PO_4-P…





- Tavapärased reoveesette keemilised analüüsid
- KHT, $N_{üld}$, $P_{üld}$, kuivaine, põletusjääk

Heitmete käitlemise töögrupp

- Ohtlike ja raskesti lagunevate ühendite määramine veest ja reoveesettest (ka põlevkivijaama, tööstuste reovesi)
- Reoveepuhastusprotsesside iseloomustamine, erinevate parameetrite mõju uurimine:
- Ravimiühendid, PFAS, fenoolid
- pH, redokspotentsiaal, juhtivus, temperatuur

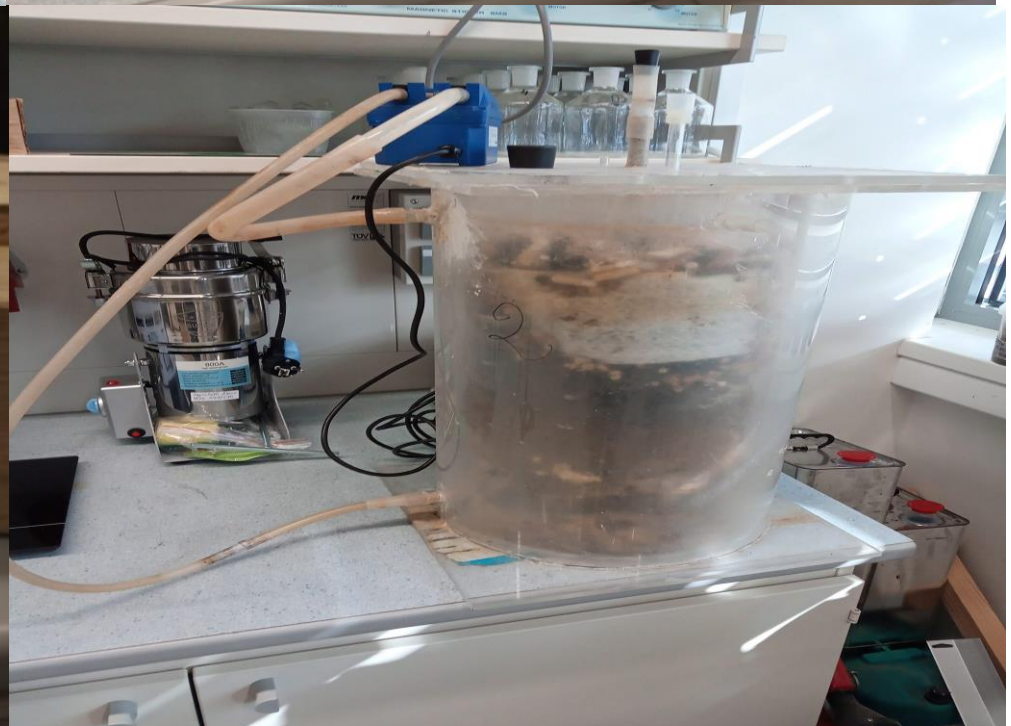


Settekäitlus süsteemid



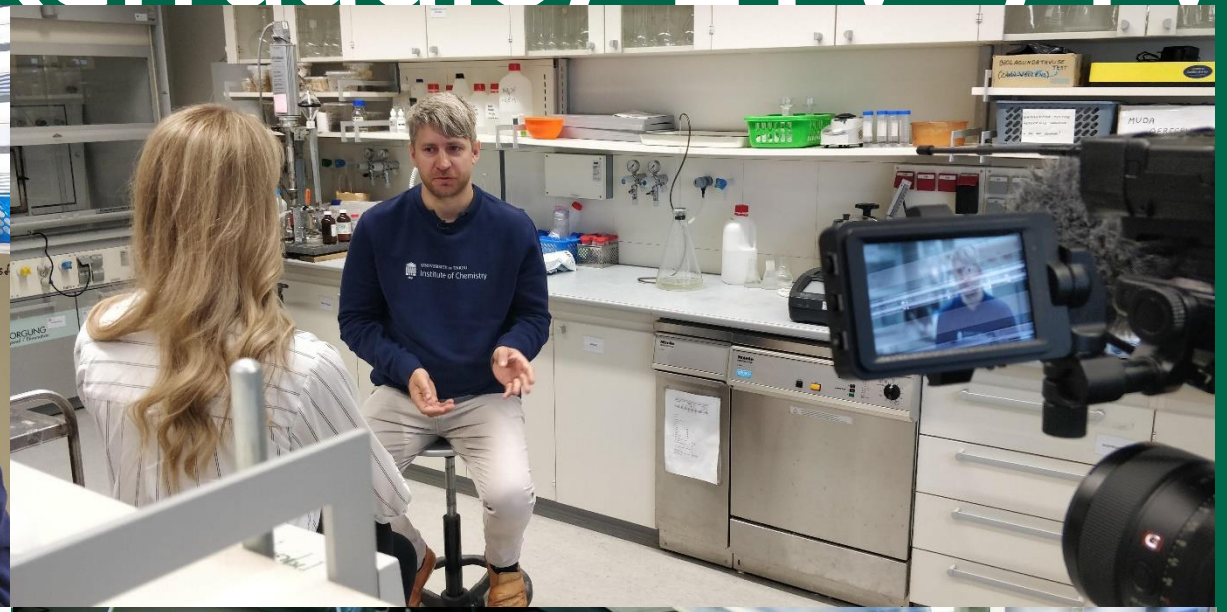






Esinemised ETV,Vikerraadio, ETV+, TV3









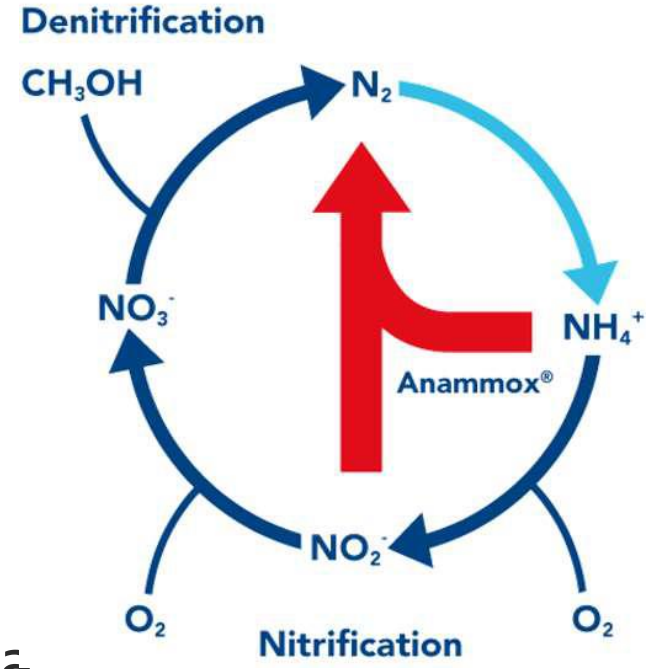
Tulemuste tutvustamine: „Ökoskoop „Labor“, „Ilmaparandaja“, „Kuue samba“-saadetes Kuku ja Vikerraadios





Kuku Raadio 2024 „Kukkuv Õun": Marek Strandbergiga saate biokatalüsaatorite ja fotokatalüüsi kasutamisest ravimite eemaldamisel.

Taust ravimite eemaldamisele



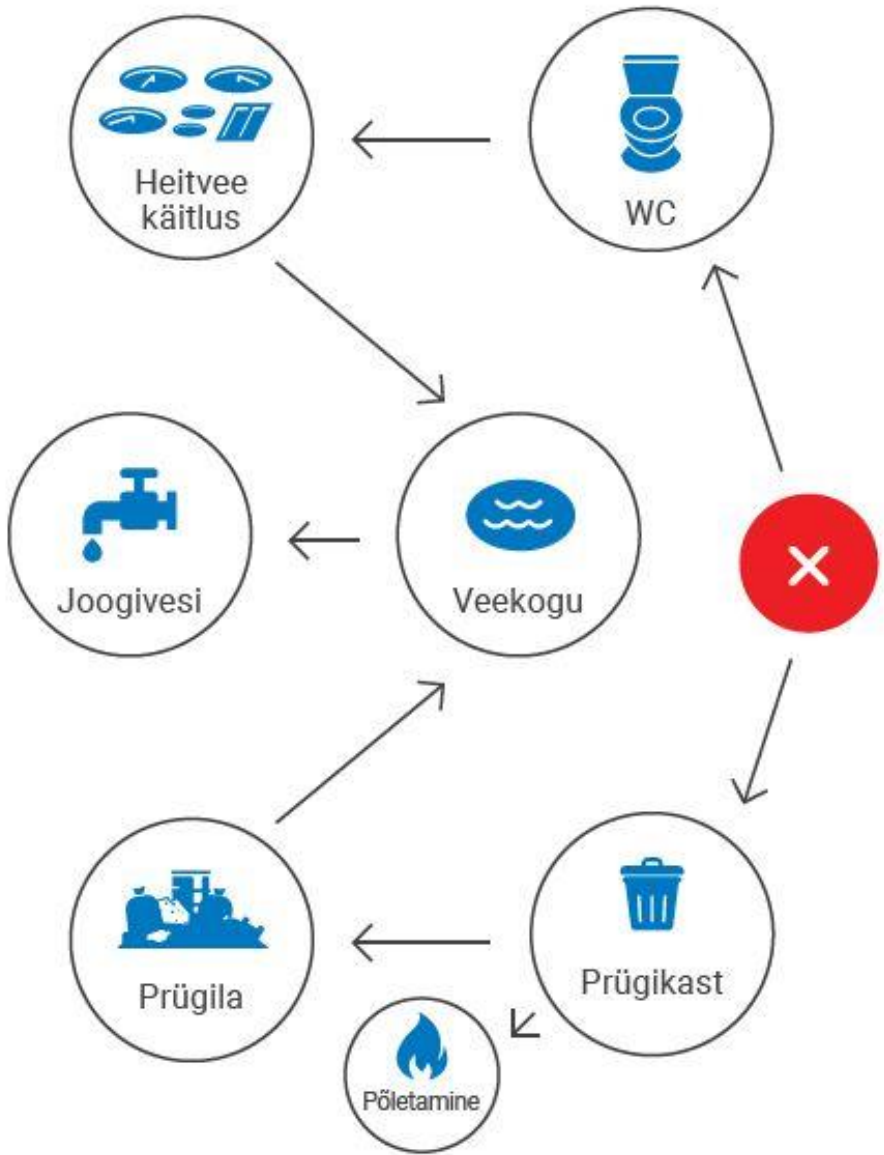
Ravimeid tarbitakse mikroorganismidega seotud haigustega võitlemiseks.

Veepraktikas võiks kasutada bakteriaalset protsessi biofilmiga ravimijääkide soodsaks (eel)töötluseks anaeroobset ammooniumi oksüdatsiooniga (anammox). Osoonimine, adsorptsioon, pöördosmoos, fotokatalüüs töötlused.

On vaja samaaegset toitainete, ravimijääkide, raskmetallide ja hiljutiavastatud saasteainete (PFAS, PFOS) eemaldamist.

TARTU ÜLIKOOL
1632

Ravimijäägid tekivad:

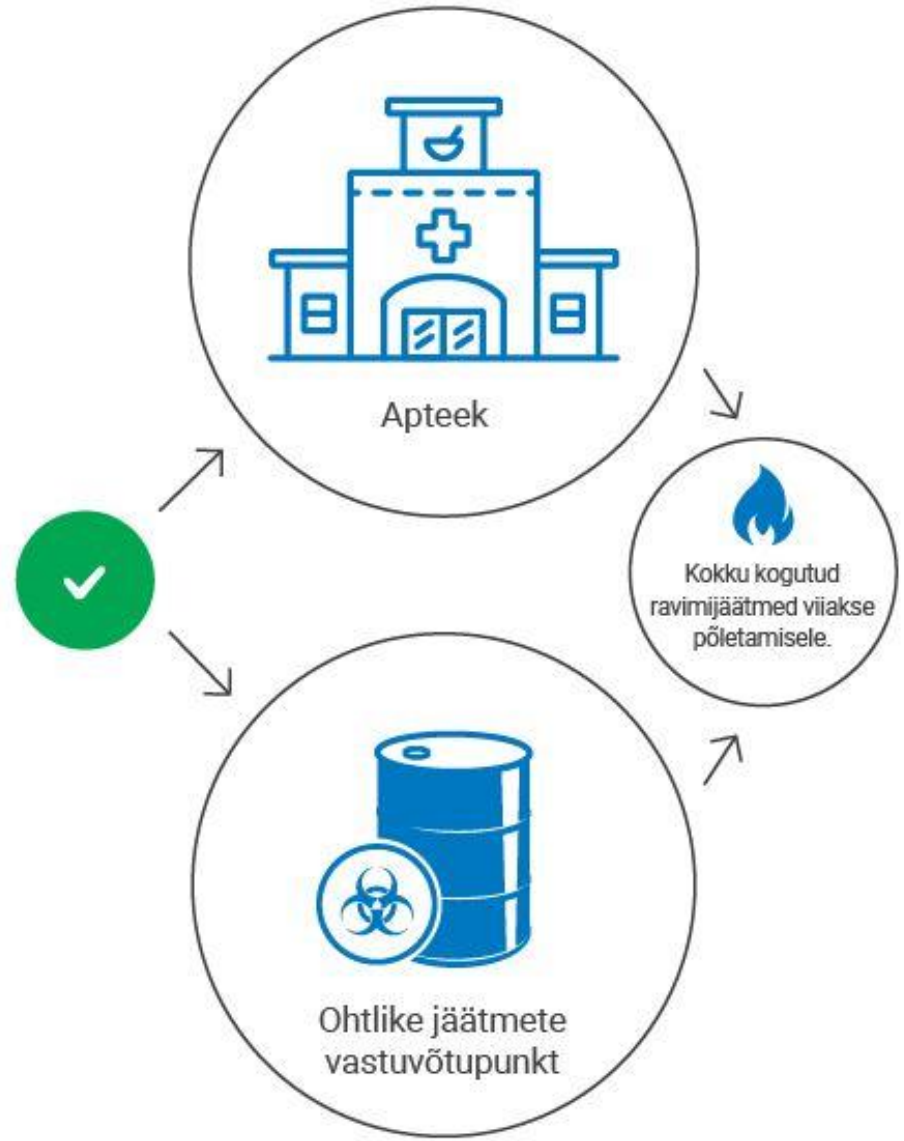


Mida teha ravimi-jääkidega, et need ei kahjustaks meid ümbritsevat keskkonda?

Kas teadsid? Aastas jõuab Läänemerre 2200 tonni ravimijääke, mis on kahjulikud veeorganismidele.

Mitmed ravimid ei ole biolagunevad ja võivad lõpuks jõuda joogivette.

RAVIMIAMET



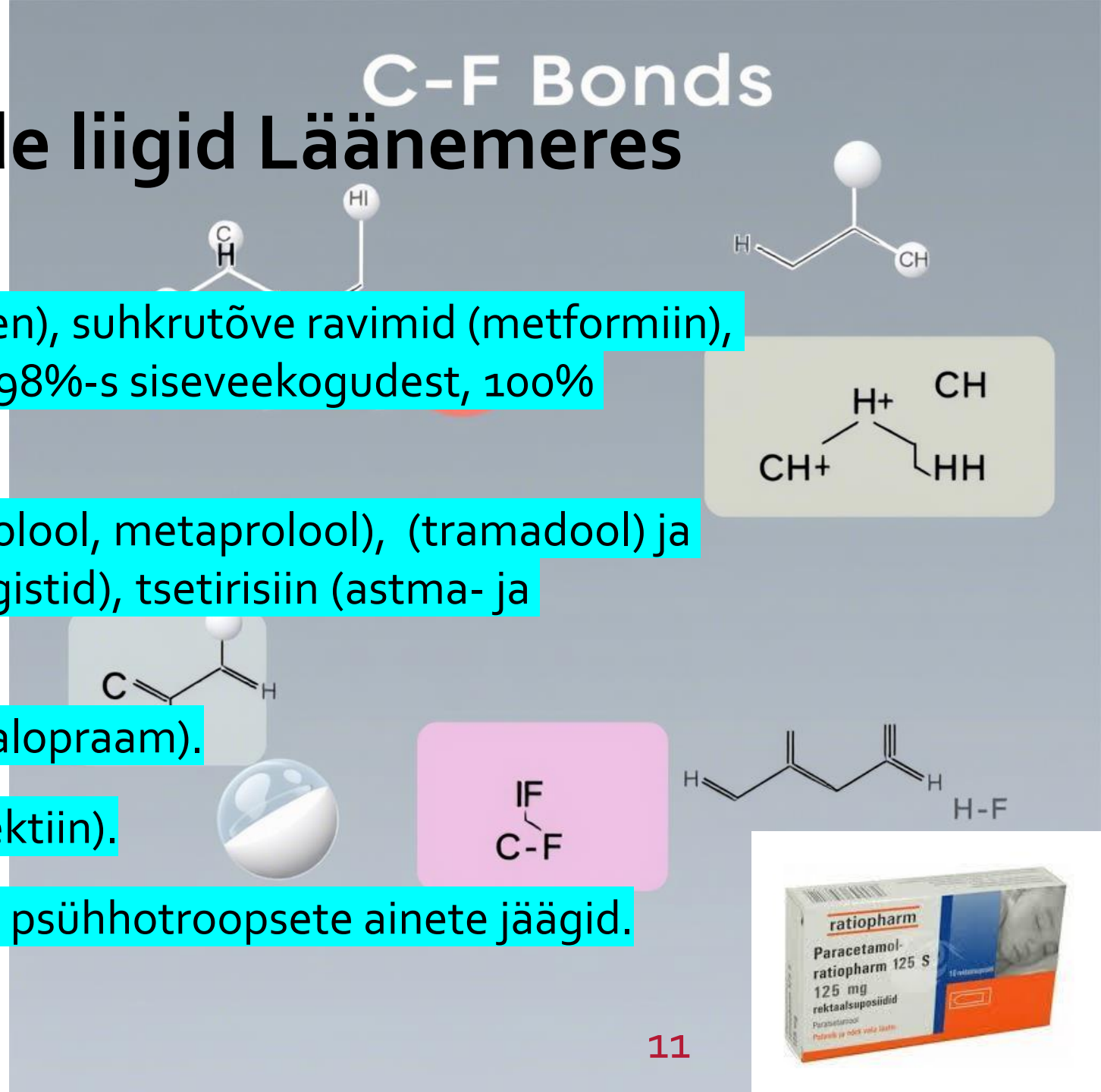
Ravimijääkide omadused



- Ravimijäägid väga heterogeensed rühmad, koosnedes >4000 keemilise ühendist, erinevate omadustega, toimimismehhanismidega keskkonnas.
- Samasse terapeutilisse klassi või sarnase keemilise struktuuriga ravimijäägid oluliselt erinevad biolagunevuses.
- Antibiootikume, isegi ng/L tasemel, põhjustavad ökoloogiliselt olulisi häireid ning antibiootikumiresistentsust mikroorganismidel.
- Keskkonnas esineb alati keerulisi saasteainete segusid; Ravimijäägid ei esine kunagi üksinda.

Levinumad ravimijääkide liigid Läänemeres

- Valuvaigistid (paratseramool, ibuprofeen), suhkrutõve ravimid (metformiin), epilepsiarohud (karbamasepiin), leitud 98%-s siseveekogudest, 100% rannikuvetest).
- Südame-veresoonkonna ravimid (atenolool, metaprolool), (tramadool) ja diklofenak (põletikuvastased ja valuvaigistid), tsetirisiin (astma- ja allergiaravimid).
- Antidepressandid (venlaflaktsiin ja tsitalopraam).
- Veterinaarravimid (emamektiin, ivermektiin).
- Astma- ja allergiaravimid, hormoonide, psühhotroopsete ainete jäägid.
- Sisaldused- 0,0018–12 µg/l.



Ravimijäägid Läänemeres, probleemid

- 30-90% ravimijääkidest läbib organismi lagunemiseta.
- Antibiootikumiresistentsus
- Muudavad kalad suguvõimetuks, saakloomadele kättesaadavaks.
- „Pilves angerjad“ Thamesi jões.
- Raisakotkaste väljasuremine Indias.



Antibiootikumresistentsus

* Olukord, kus antibakteriaalne preparaat ei toimi mikroobi surmavalt või tema kasvu pidurdavalt.
* Põhjuseks on asjaolu, et kasutatav antibiootikumi kontsentratsioon ei ületa mikroobi MIK (minimaalne inhibeeriv kontsentratsioon) või ta ei tee seda piisavalt kaua või suures ulatuses.

Antibiootikumresistentsus

* **Loomulik resistentsus** on mikroobiliigile omane tunnus, mis enamasti on seotud ründepunkti puudumisega või mikroobi rakumembraani läbimatusega antibiootikumile. Näiteks, *Mycoplasma pneumoniae* kui ilma rakuseinata mikroorganism pole tundlik beeta – laktaam – antibiootikumidele, mis pärsivad mikroobiraku seina peptidoglükaani sünteesi.
* **Omandatud resistentsuse** korral on tegemist mikroobi geneetilise omaduste muutumisega (mutatsioonid kromosoomis, plasmiidide ja transposoomide abil edasikantav muutlikkus), mis viib kas antibiootikumi lagundavate ensüümide tekkele, antibiootikumi ründepunkti muundumisele, rakuseina permeaabelsuse vähenemisele või antibiootikumi suurenenud väljapumpamisele mikroobirakust.

Antibiootikumresistentsuse mehhanismid

* **Rakumembraani läbilaskvuse vähenemine.**
* Rakumembraani koostise tõttu ei pääse mõned antibiootikumid rakku.
* Näiteks penitsilliin kui hüdrofiilne aine ei ole võimeline läbima Gram – bakterite välisseina lipiidset kihti, mistõttu ta ei toimi enamusele Gram – bakteritele.
* Vankomütsiini suur molekul ei saa läbida Gram – mikroobide välismembraani poore, seetõttu toimib vankomütsiin ainult Gram+ bakteritele.

Eesmärgid

Bakterite kasutamine lämmastiku ja ravimite samaaegseks eemaldamiseks reoveest ning aeroobse/anaeroobse töötlemise aja pikkuse vahelisi seosed.

Uurime **biofilmiga** eemaldatave ravimite ühendeid, mida pole uuritud reoveest (Klindamütsiin, Sulfadiasiin, Sulfametaksosool, Trimetoprim, Atenolool, Metoprolool, Propranolool, Sotabool, Karbamasepiin jne).

Autotrofsete anammox bakterite-protsessi kiirendamisel ravimite töötlemisel, Läänemere puhtus.





Interreg
Co-funded by the European Union

Uurimisküsimused:

Kuidas erinevad ravimijääkide kontsentratsioonid reovees mõjutavad lämmastiku eemaldamise tõhusust bakteritega biofilmis?

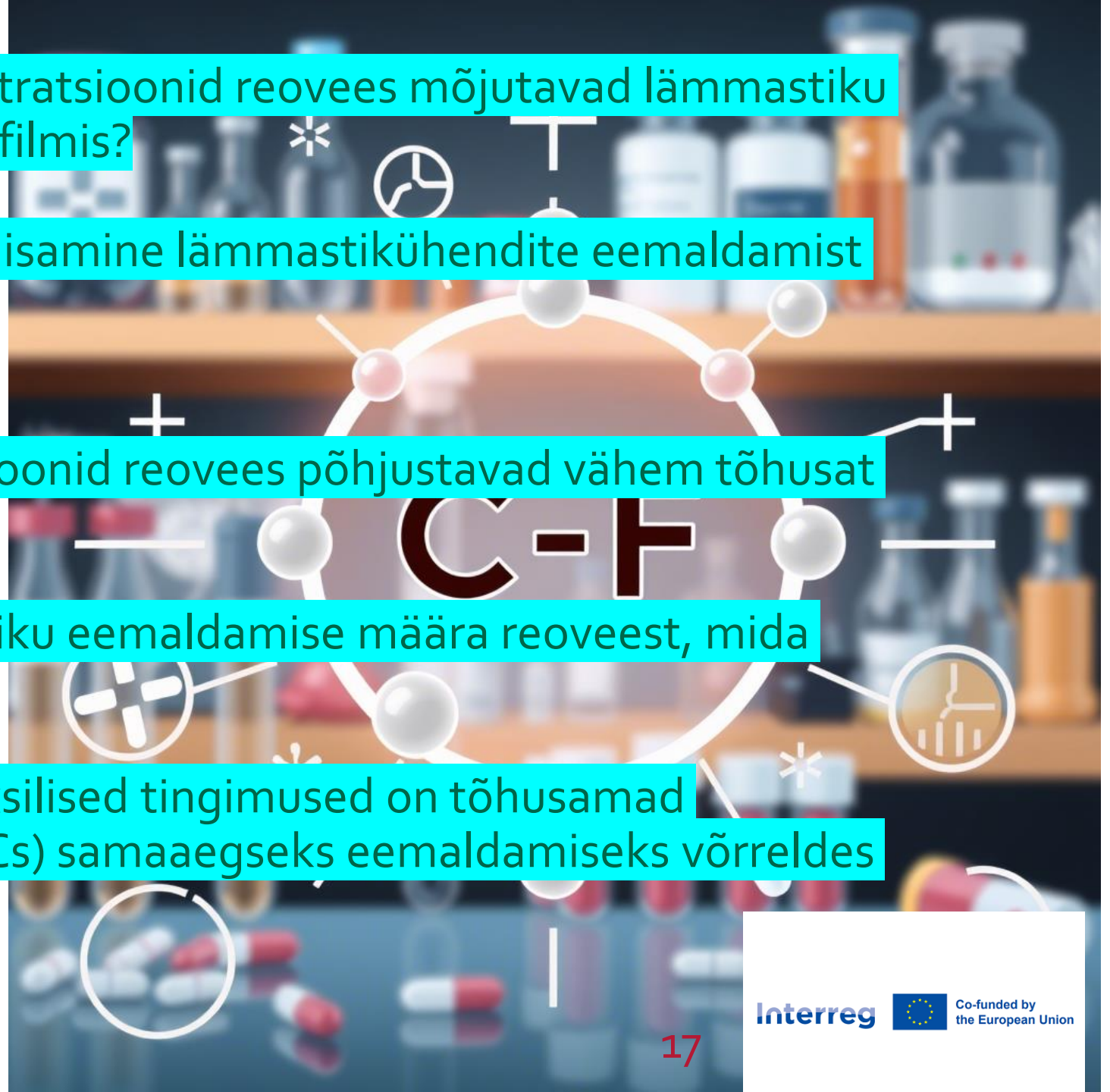
Kuidas mõjutab vaheühend hüdrasiini lisamine lämmastikühendite eemaldamist reoveest?

Hüpoteesid:

Kõrgemad ravimijääkide kontsentratsioonid reovees põhjustavad vähem tõhusat lämmastiku eemaldamist.

Hüdrasiini lisamine parandab lämmastiku eemaldamise määra reoveest, mida töödeldakse anammox-bakteritega.

Vahelduvalt juhitavad aeroobsed-anoksilised tingimused on tõhusamad lämmastiku ja farmatseutikalide (PhACs) samaaegseks eemaldamiseks võrreldes anoksiliste tingimustega.



Interreg Co-funded by the European Union

Meetodid: laboris ravimite eemaldus kokteilis

- Biokile süsteem (MBBR) anammox-bakterite kasvatamiseks: toatemperatuuril, vahelduv õhutamine või anoksiline test, pealt segamine, toidetud Tartu RVP reoveega, setteveega.
- 3-päevased annus katsed kahe paralleelse reaktoriga, milles on 800 ml sünteetilist reovett ja 200 kandjat, vahelduv õhutamine või anoksiline test.
- Proovide võtmine 0, 3, 6, 22, 25, 29, 44, 50, 70 tunni jooksul.

Anoksilised & aeroobsed-anoksilised tingimused	
Lahus 5 ravimit	Lahus 31 ravimit
0.13 mg/L	0.31 mg/L
0.13 mg/L + 10 mg/L hyd	0.31 mg/L + 5 mg/L hyd
0.44 mg/L	0.16 mg/L
	0.16 mg/L + 5 mg/L hyd



Veekäitlus reaktorid, Annus testid



Reaktor: analüüsitakse igakuiselt N-vormide, Q, pH ja juhtivust

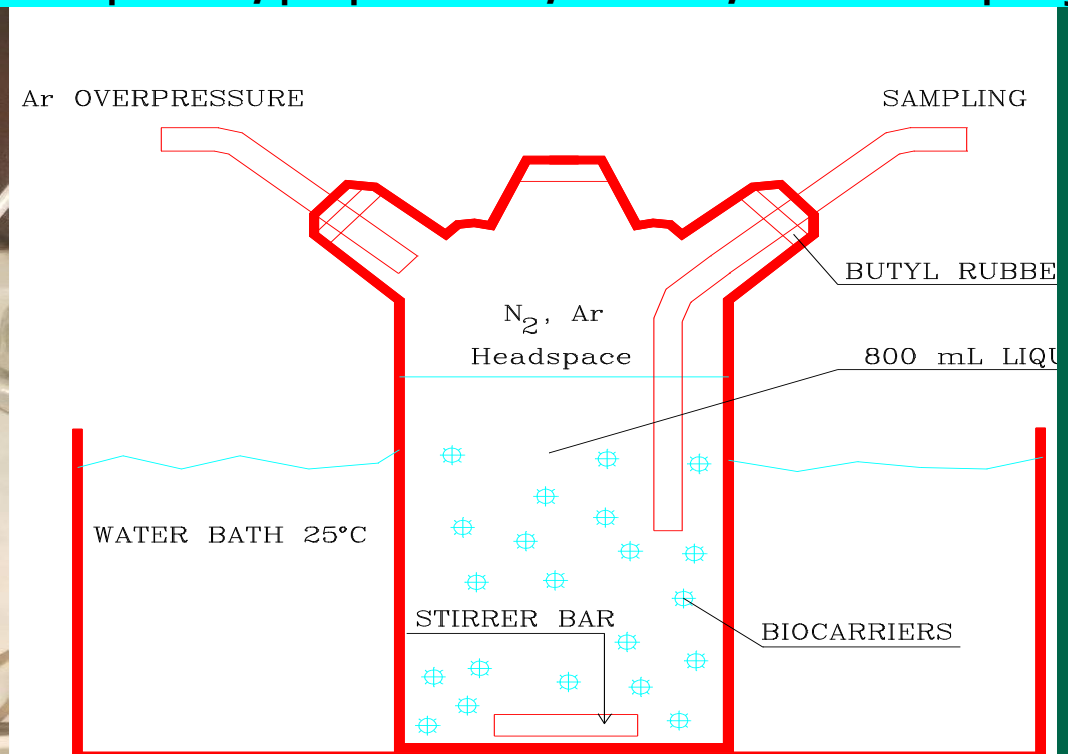
Annus-eksperiment:

800 mL keskkond

200 kandjaid/setet

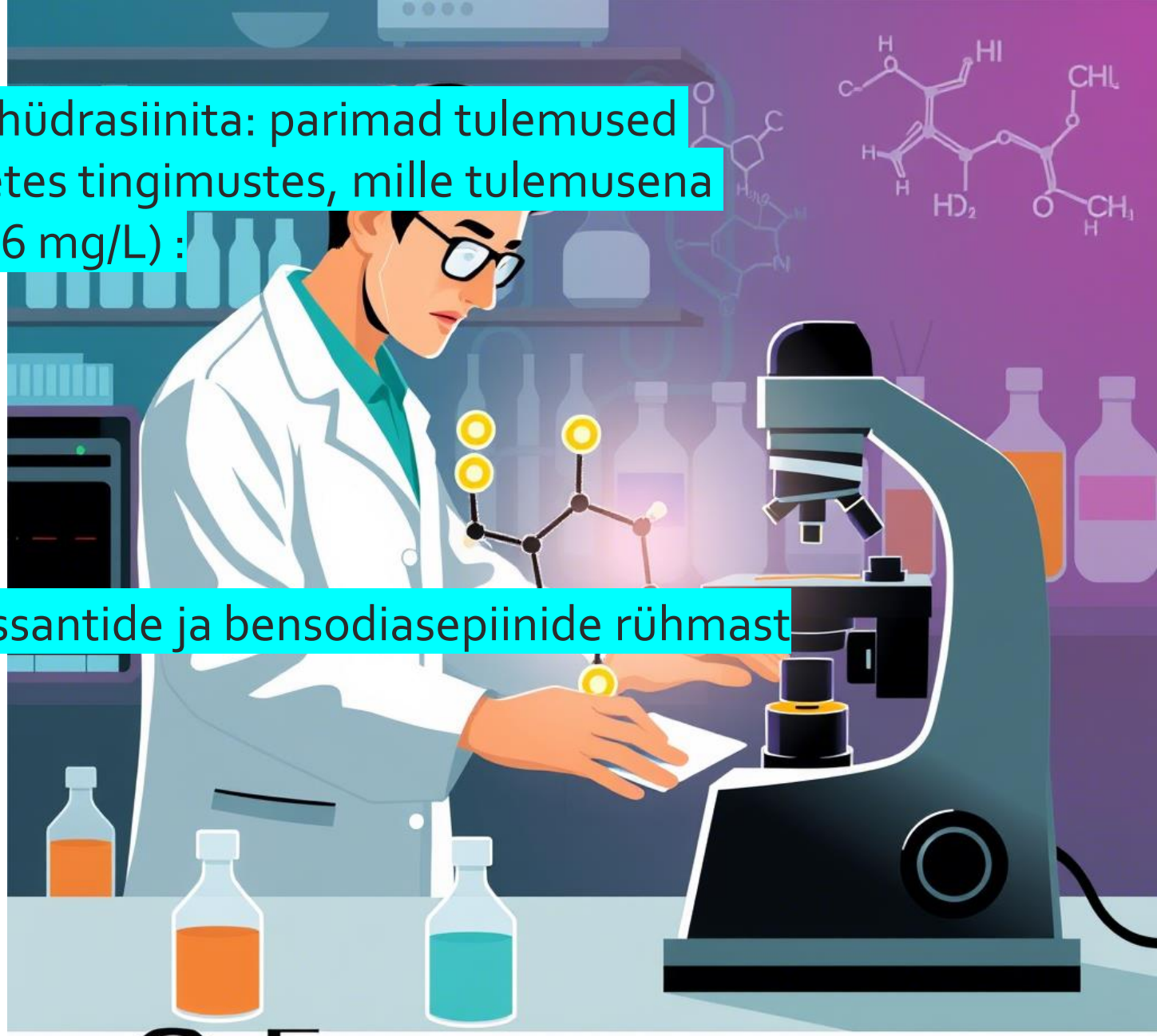
Proovid võetakse iga 2 tunni järel

Mõõdetakse NH_4, NO_2, NO_3, ravimeid (CIP, NOR, OFL, SMD, SMX, klindamütsiin, sulfadiasiin, sulfametoksosool, trimetoprim, atenolool, metoprolool, propranolool, sotabol, karbamasepiin jt).



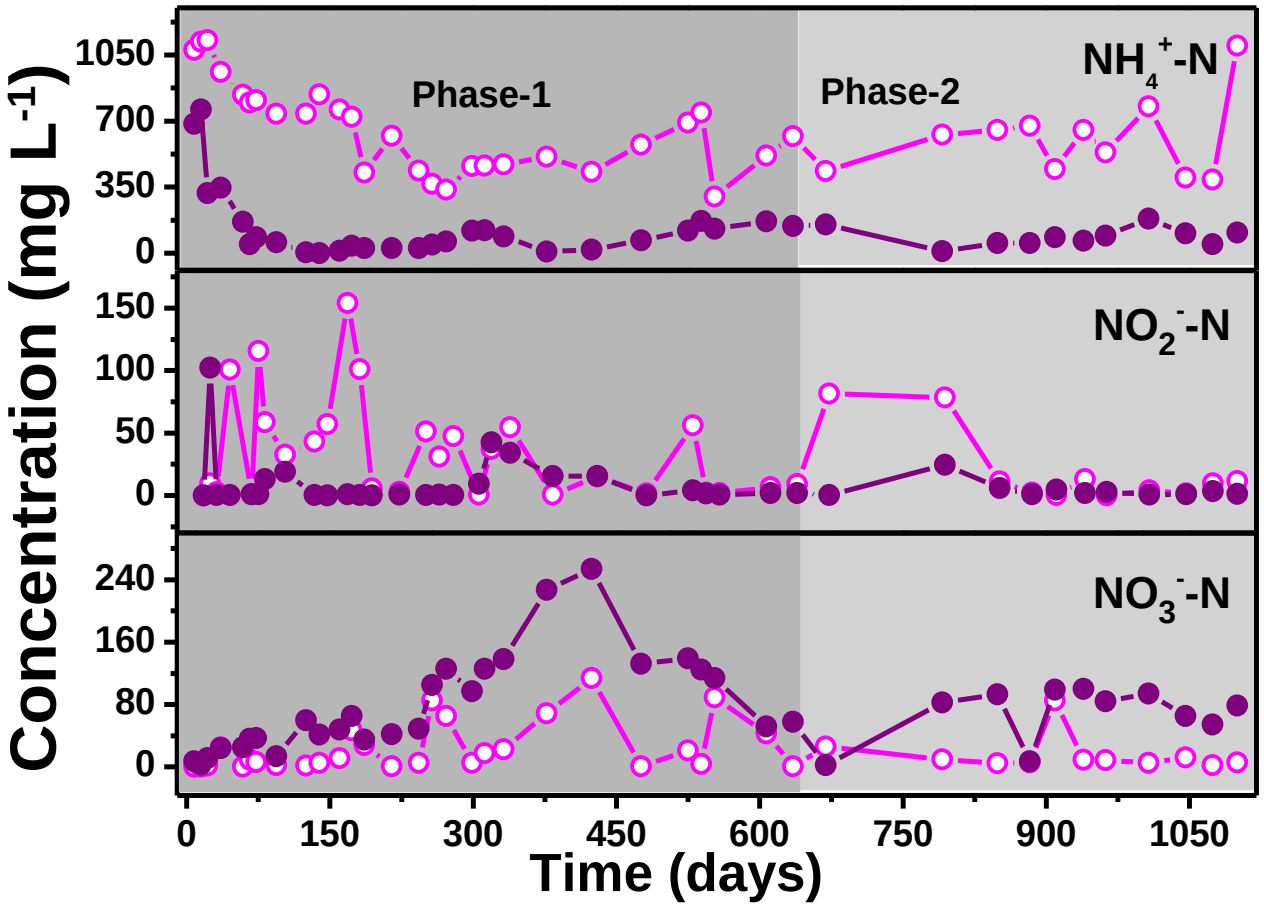
Tulemused

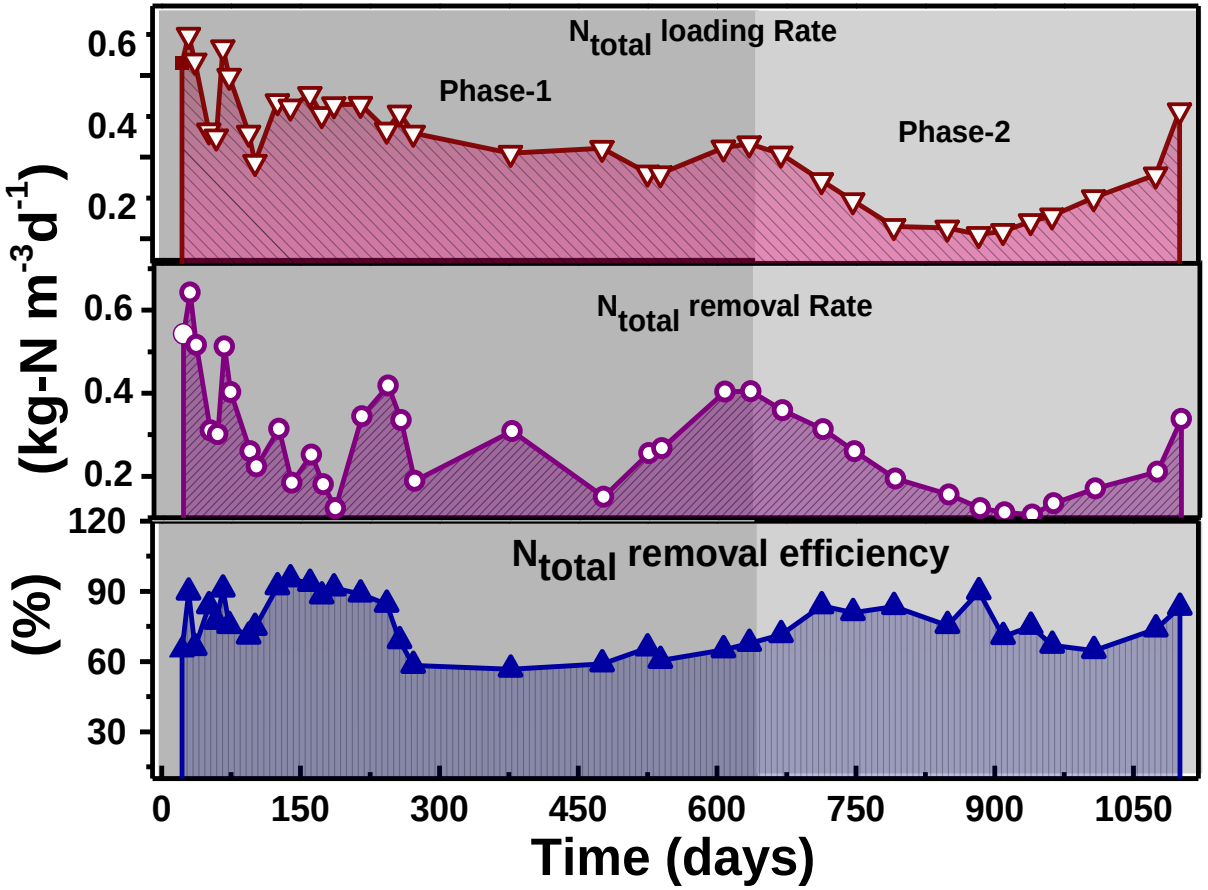
- Katsetused 31 ühendiga ravimiseguga hüdrasiinita: parimad tulemused vahelduvates aeroobsetes-anaeroobsetes tingimustes, mille tulemusena saavutati eemaldamise efektiivsus (0,16 mg/L) :
- 58 ± 0% kogu lämmastikust
- 40 ± 22% antibiootikumidest
- 68 ± 17% beetablokaatoritest
- 36 ± 13% epilepsiavastaste, antidepressantide ja bensodiasepiinide rühmast
- 4 ± 35% valuvaigistajatest
- 38 ± 11% kontrastaineid
- 18 ± 15% irbesartaanist
- -7 ± 56% bensotriazoolist



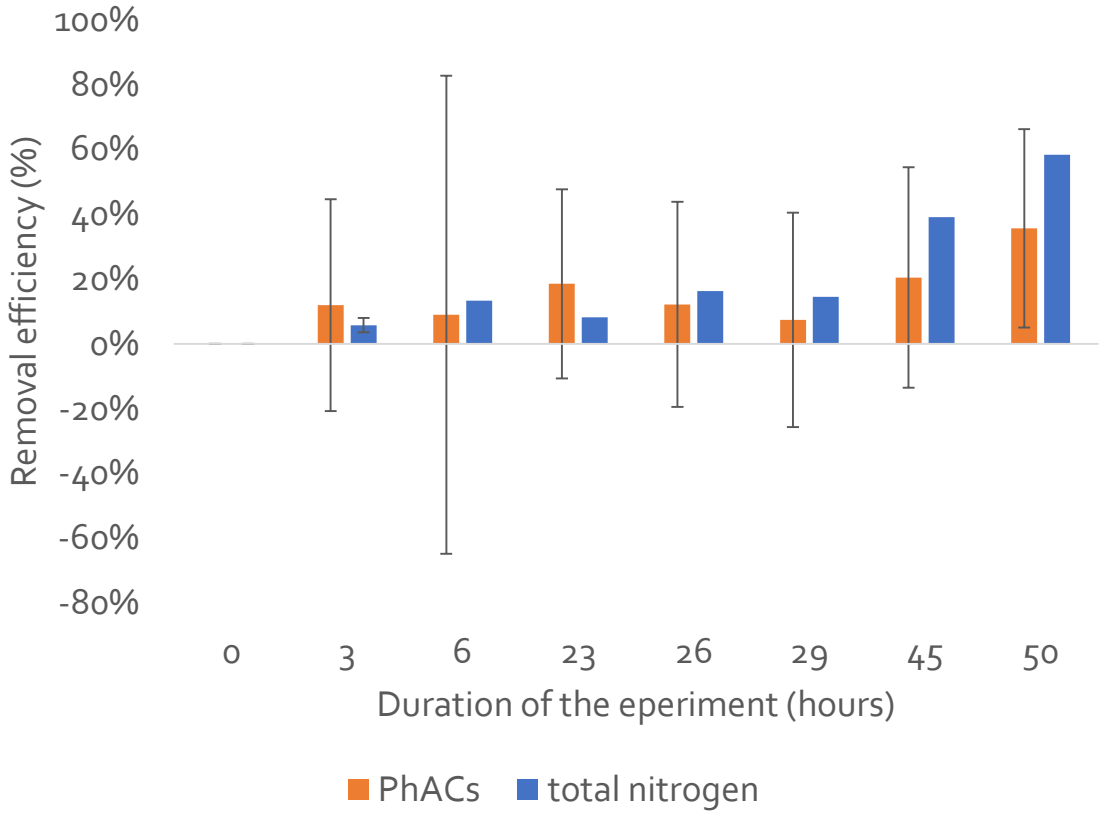
C-F

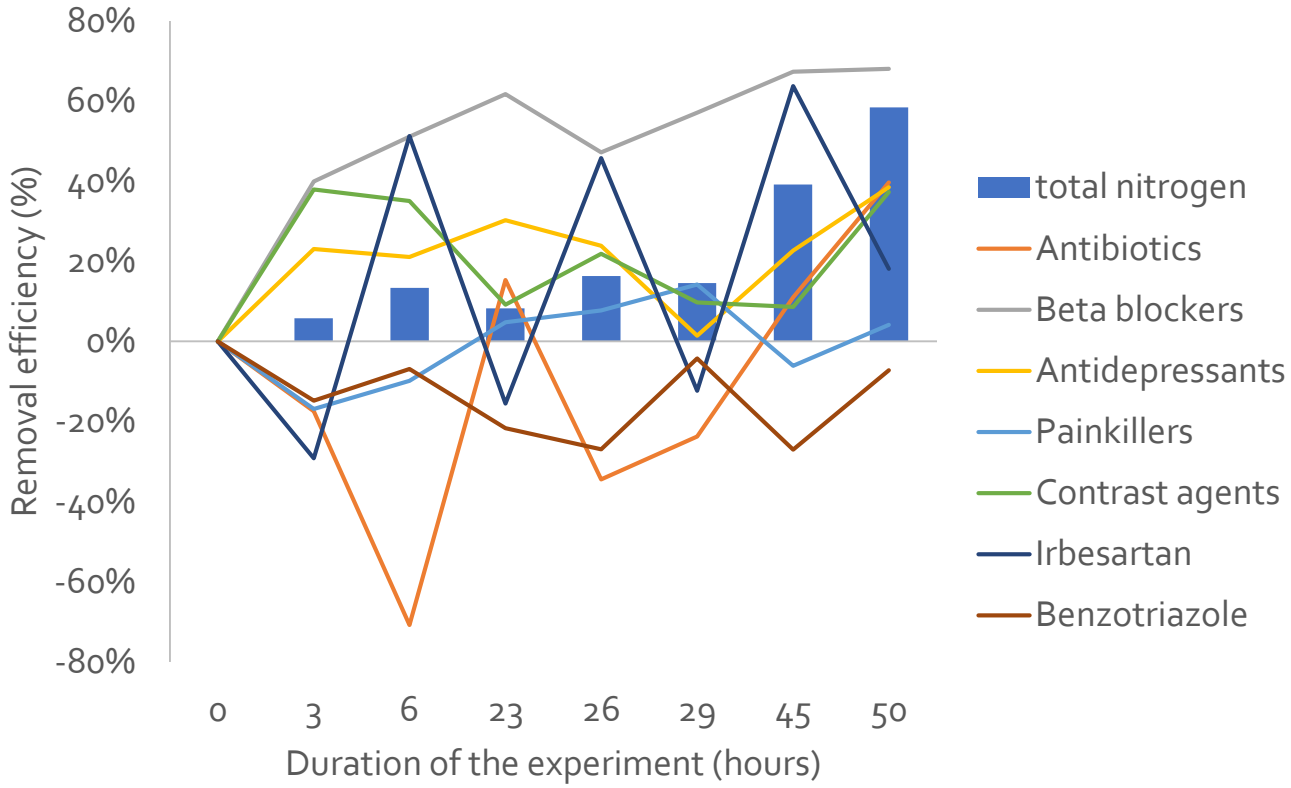
Lämmastikuvormide eemaldus biokile süsteemis



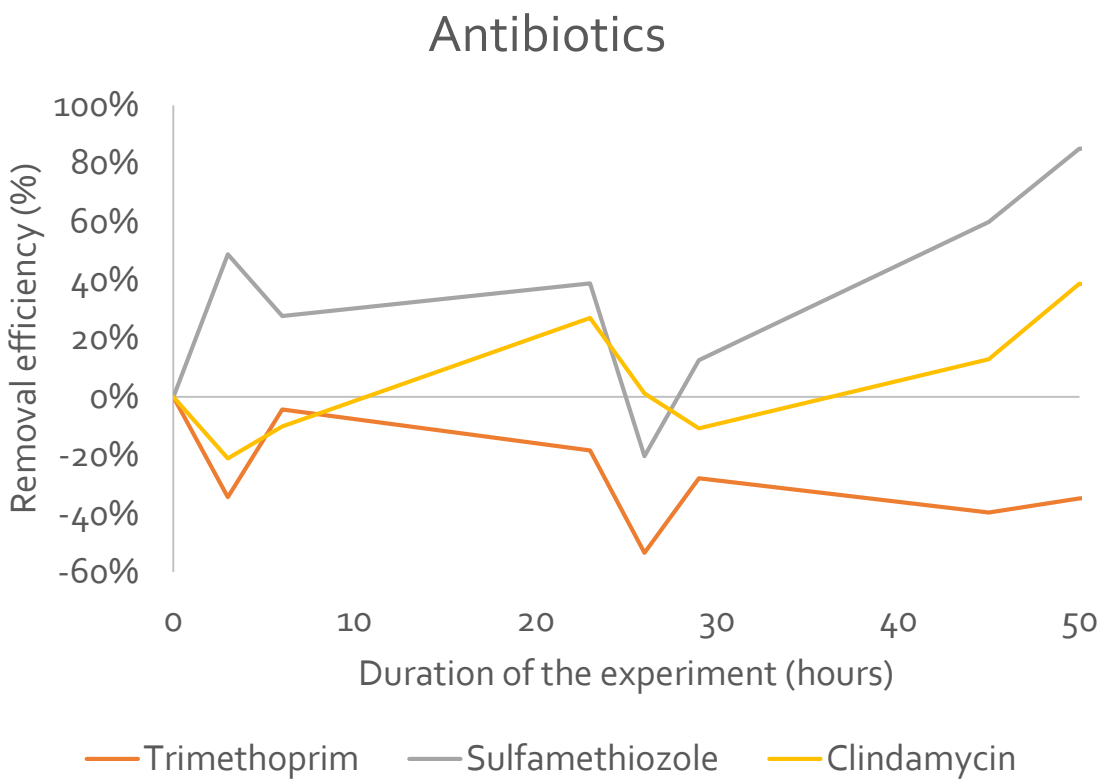


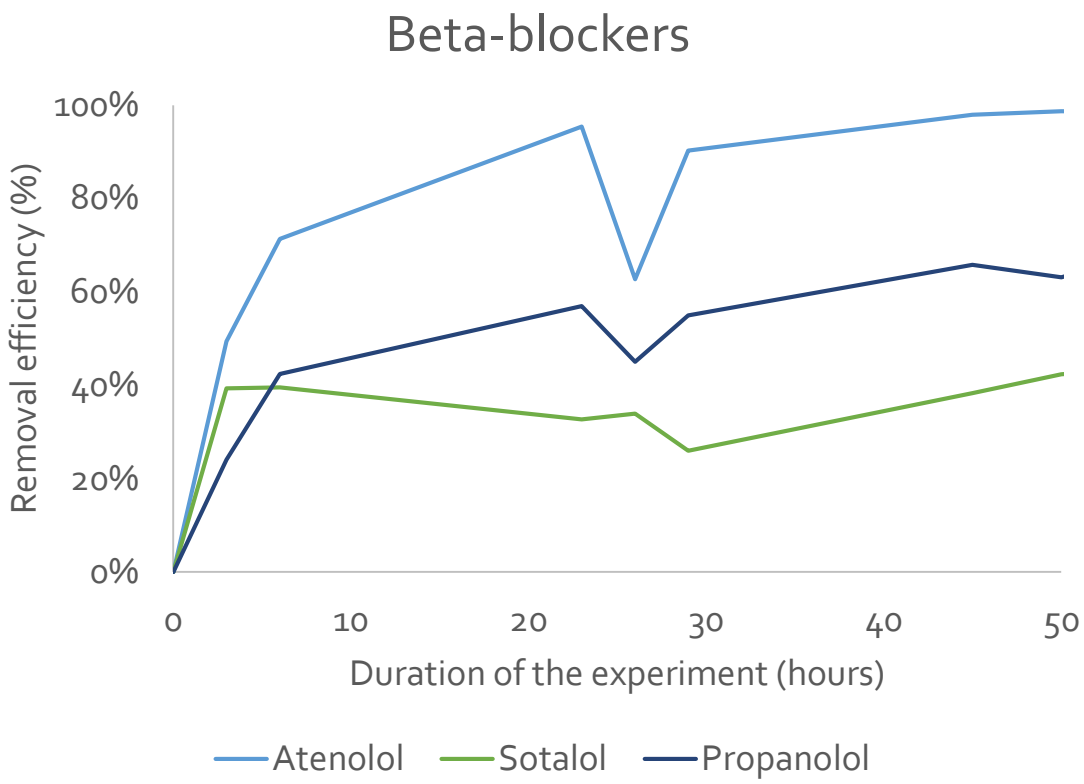
Ravimite ja lämmastiku eemaldus



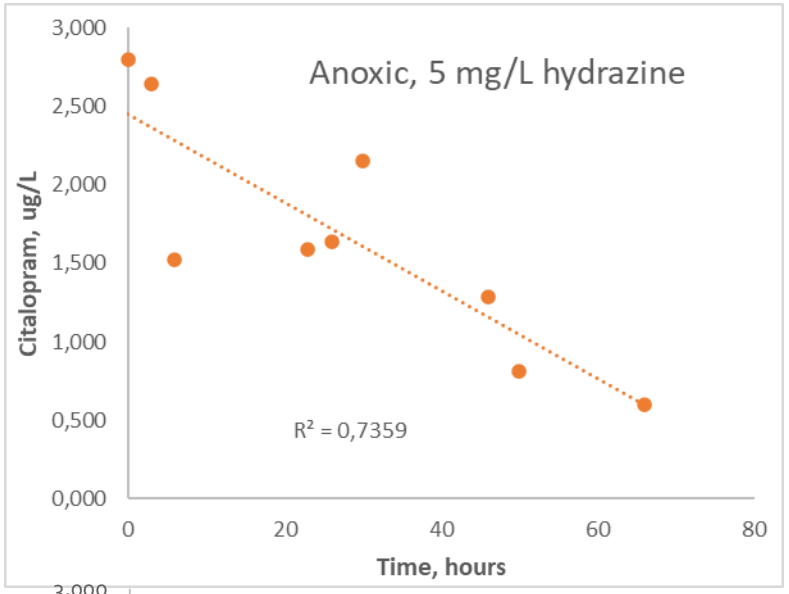


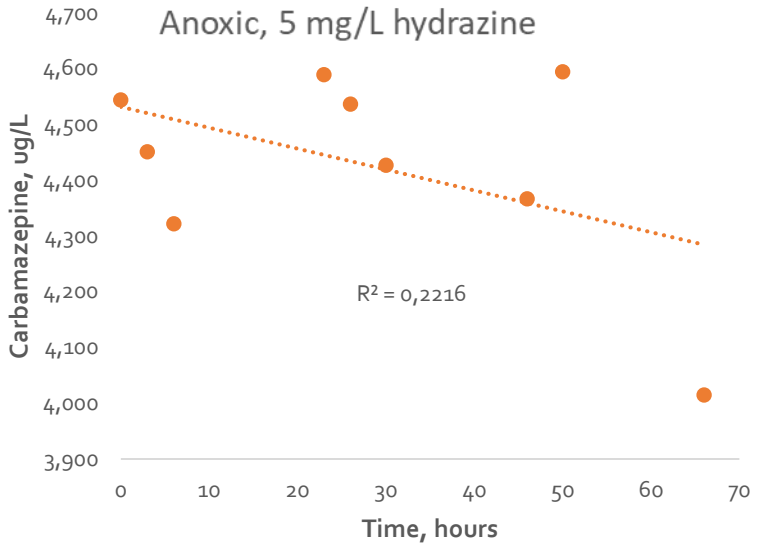
Antibiootikumide ja beetablokaatorite eemaldus

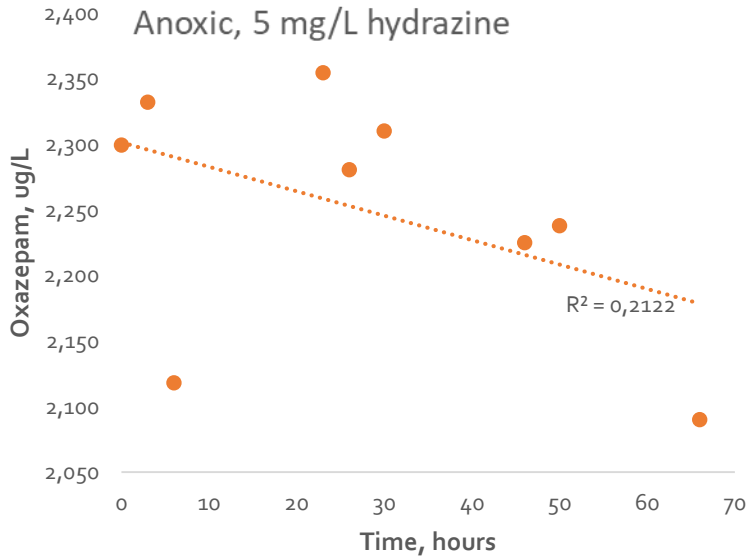


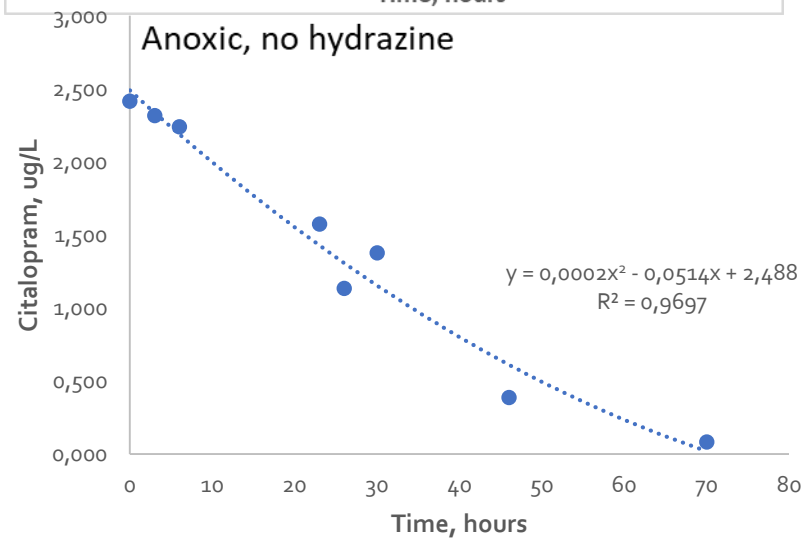


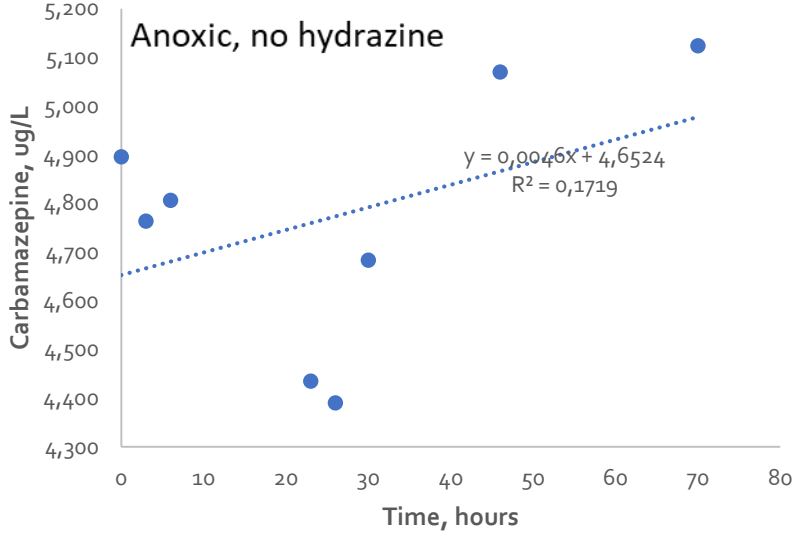
Annustestid anoksiliseks ravimi eemalduseks koos ja ilma N_2H_4-ta

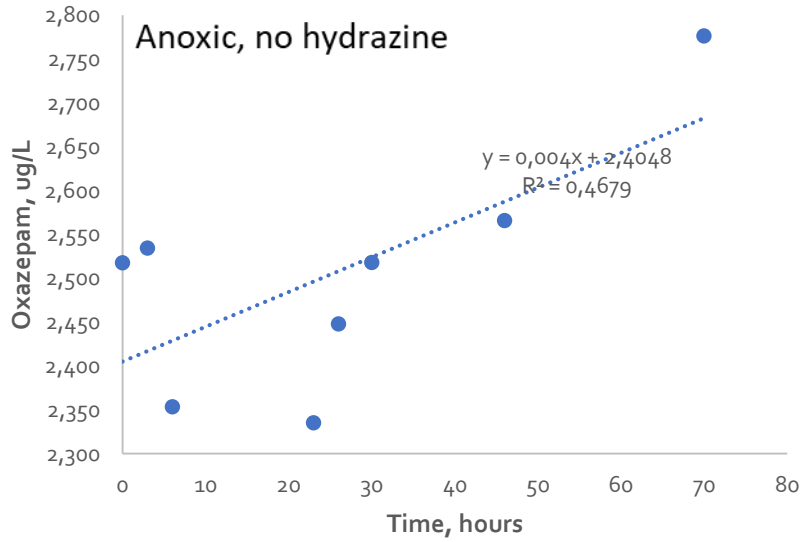




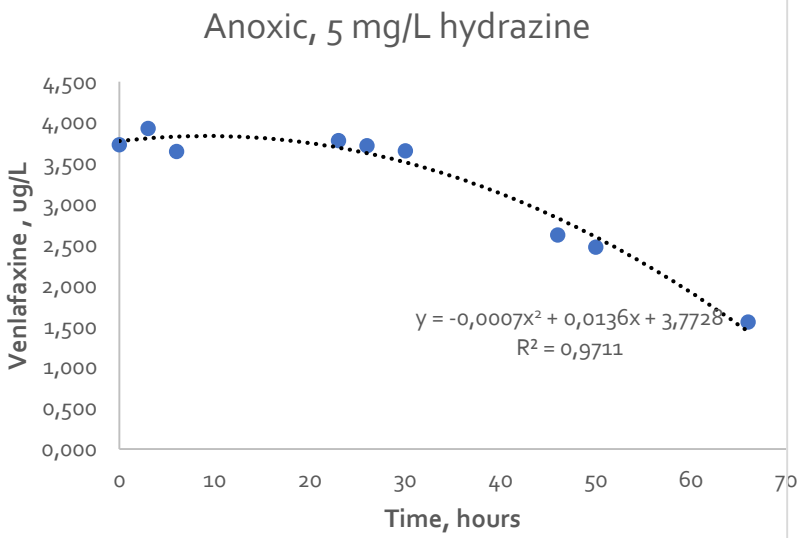


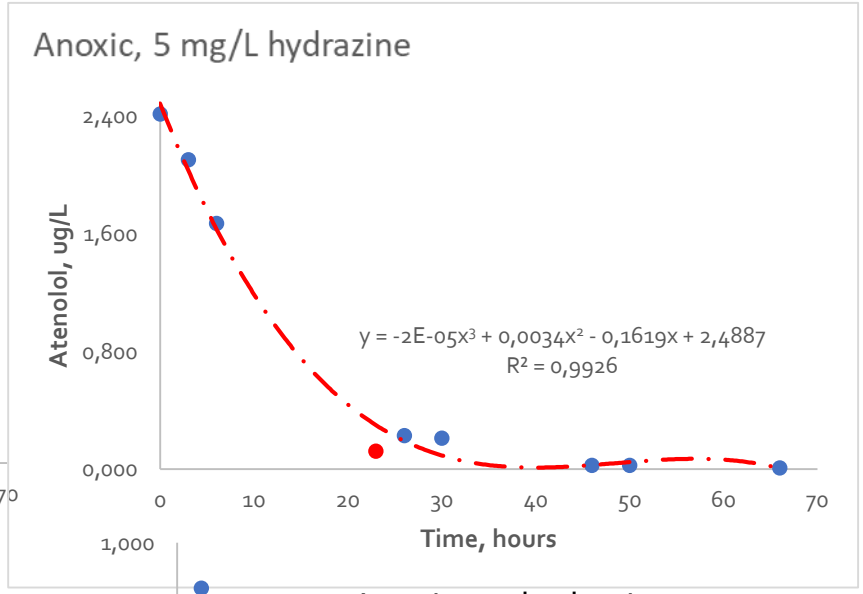


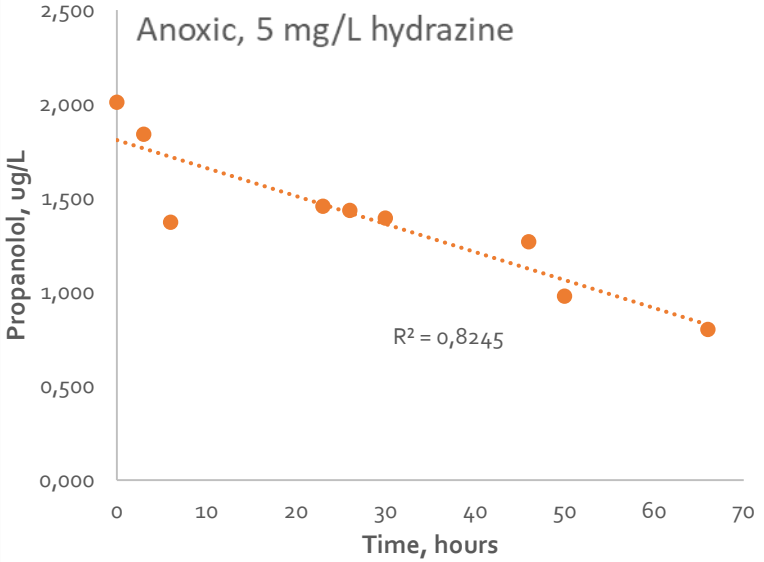


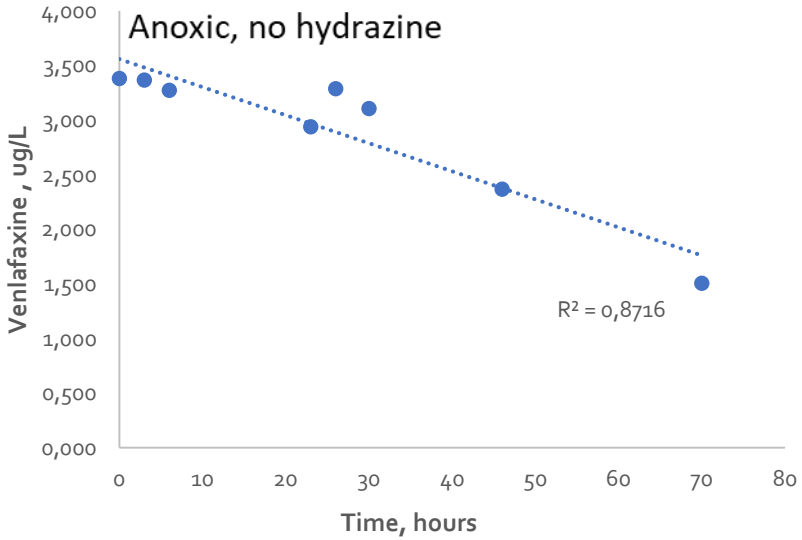


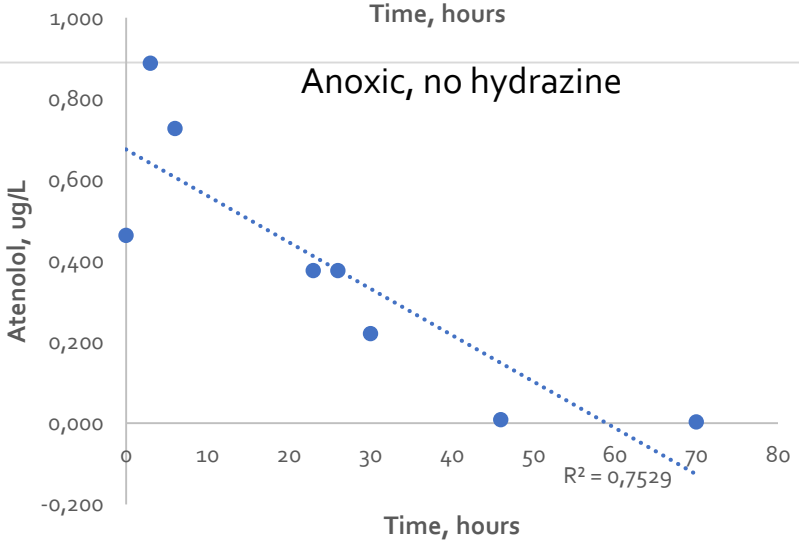
Annustestid anokliliseks ravimi eemalduseks koos ja ilma N_2H_4-ta

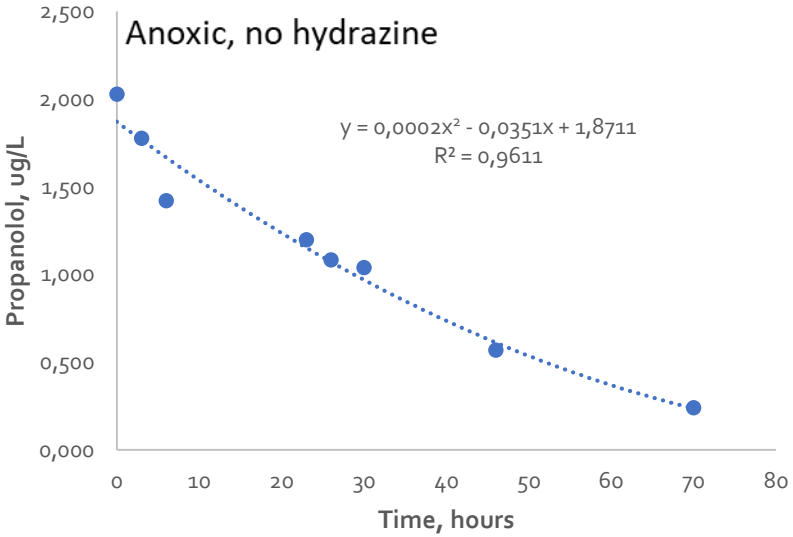




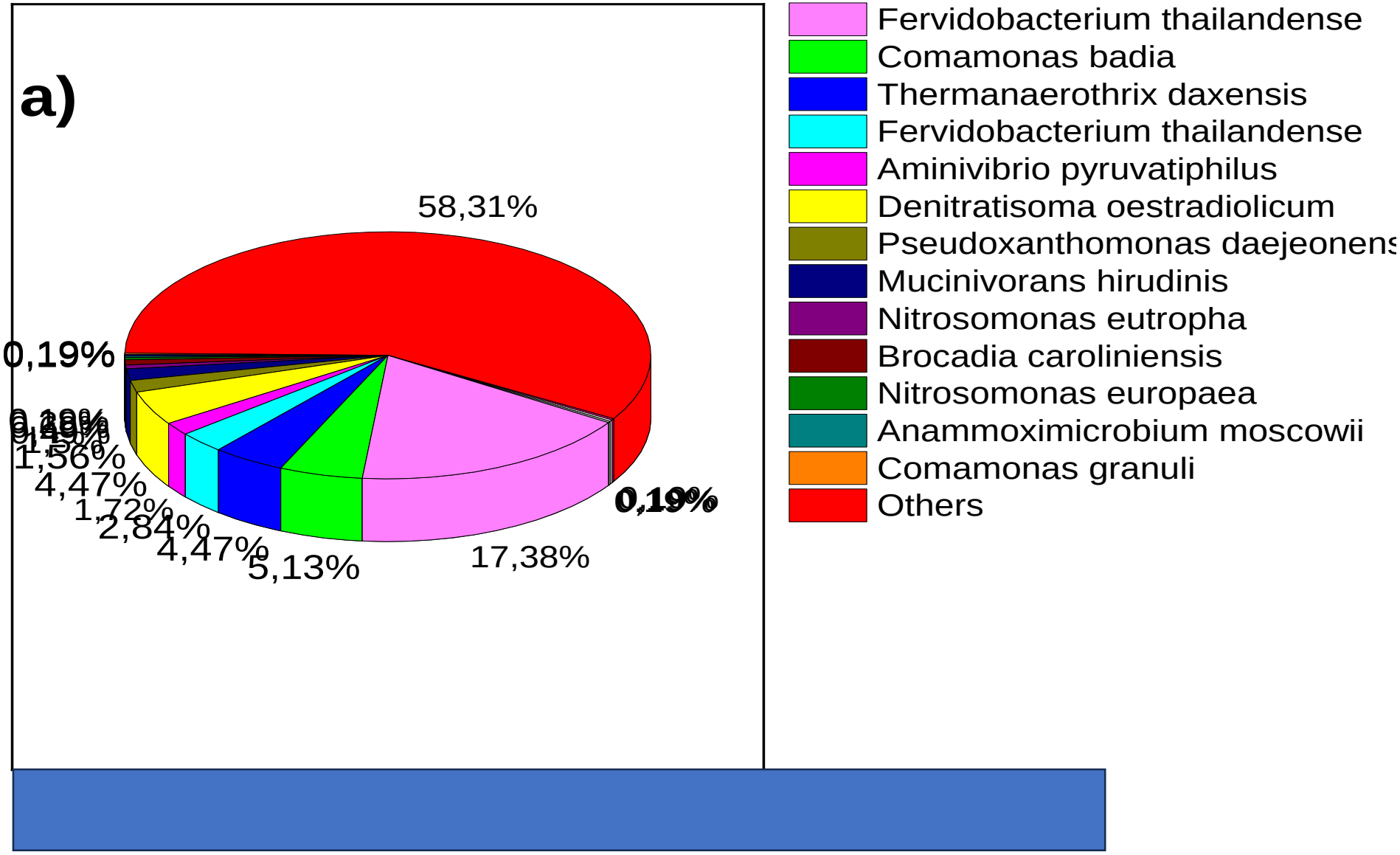




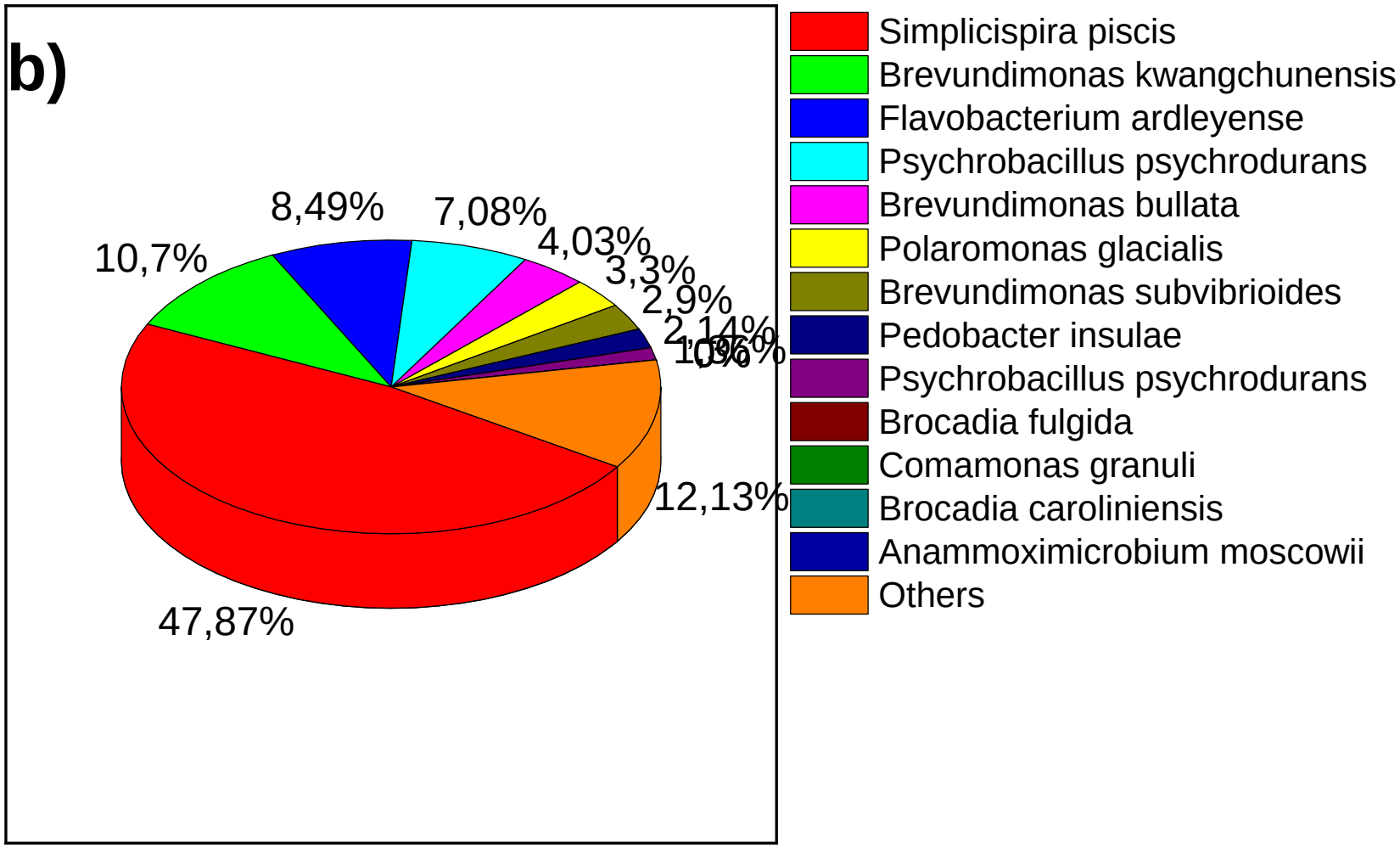




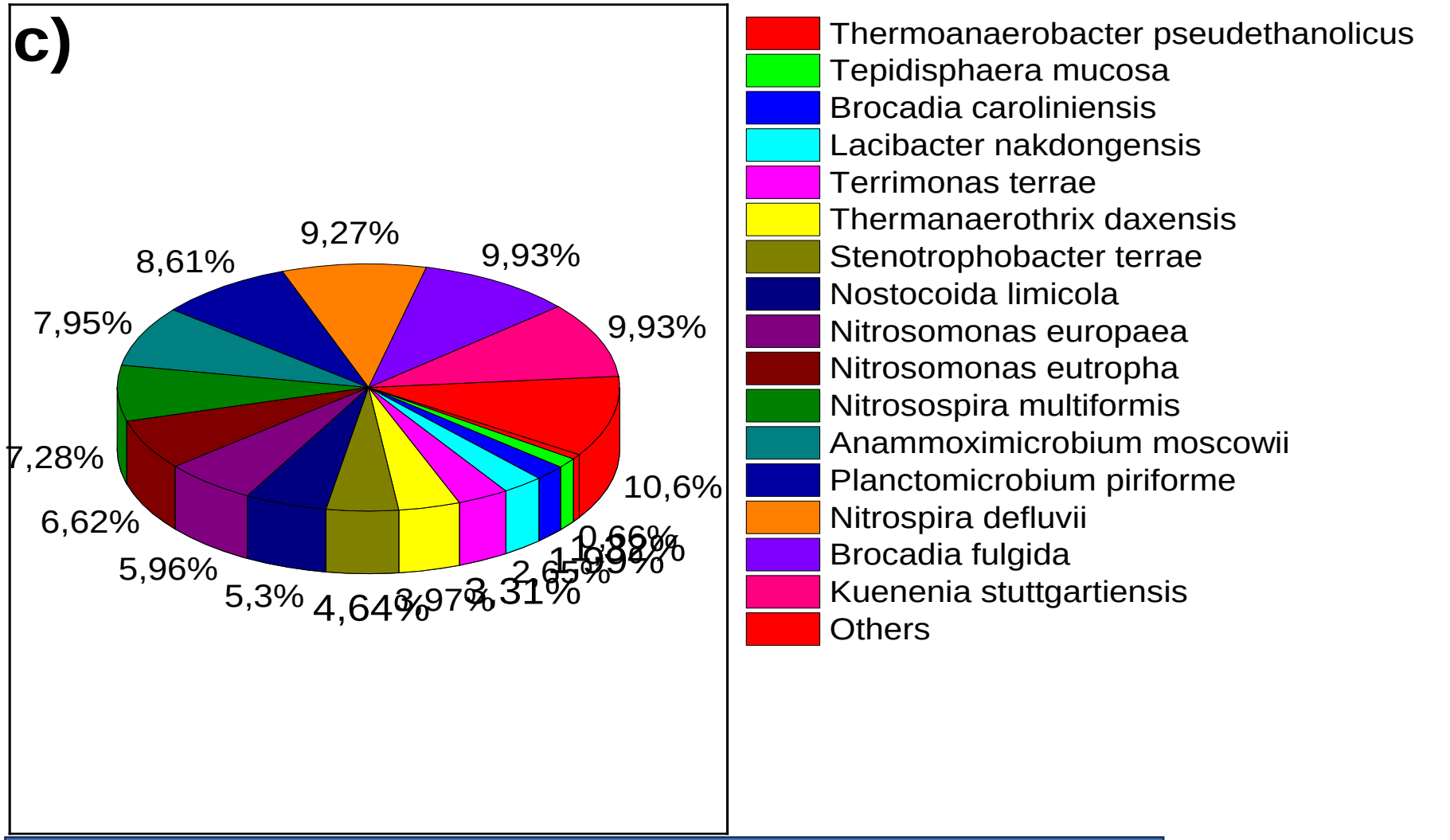
Pürosekveneerimisel tuvastatud Bakteriaalne koostis veepuhastuse biosüsteemis



Inoculum bakteriaalne koostis biosüsteemis päeval o



Bakteriaalne koostis biosüsteemis päeval 180



Bakteriaalne koostis biosüsteemis päeval 380

Peamised katse hüpoteesid osutunud õigeks

- Rohkem farmatseutikale = vähem lämmastiku eemaldamist
- Lisatud hüdrasiin = parem lämmastiku eemaldamine
- Vahelduv aeroobne-anoksiline > anoksilised tingimused lämmastiku ja farmatseutikali-de samaaegseks eemaldamiseks
- Kõige suurem beetablokaatorite, antidepresantide, südamerohtude eemaldamine.

Tulevikusoovitused

Farmatseutiliste ainete eemaldusviiside tuvastamine

Vaheproduktide määramine vajalik.

Pikaajalised käitlusuuringud (anammox)-bakteritega vajalikud.

Odavad ja lihtsad lahendused vaesematele piirkondadele.

Lahendused juba keskkonnas olevatele farmatseutilistele ainetele.

Ravimite kõrvaldamise alane harimine vajalik.

TÄNUD KUULAMAST!

Tänud: INTERREG, Ergo Rikmann, Taavo Tenno, Faisal-al Mamun, Rohit Kumar, Koit Herodes, Linda, Tetyana Kirpel (University of Tartu). Anna Zielinska-Jurek, Agnieszka Fiszka Borzyszkowska, Anna Grzegórska | Gdańsk University of Technology, Kai Bester, Jiexi Zhong- Aarhus University (Roskilde rockstars),

Email: Ivar.Zekker@ut.ee







Kombineeritud töötlused eri riikidega

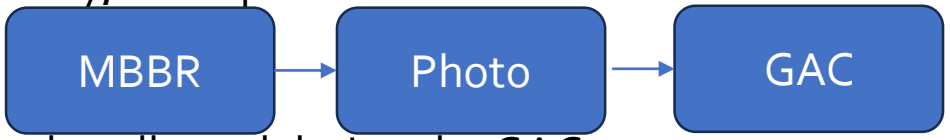
Denmark	GAC treatment
ESTonia	MBBR treatment
Poland	Photocatalysis

Pilot treatment process is:



And the measured time point is from the last treatment technology (photocatalysis in this case)

Similarly, a sample set named "ES-PL-DK" treatment process



Sample collected during the GAC treatment.