

Tekniikan kandidaatintyö

Lääkeaineiden poisto yhdyskuntajätevesistä katalyyttisillä
membraaneilla

Anna Lehikoinen

Lappeenranta 2016

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kandidaatintyö 2016
Anna Lehikoinen

Lääkeaineiden poisto yhdyskuntajätevesistä katalyyttisillä membraaneilla

45 sivua, 10 kuvaa ja 4 taulukkoa

Työn ohjaaja: TkT Mari Kallioinen

Hakusanat: katalyyttinen membraani, fotokatalyyysi, membraanisuodatus, lääkeaineet jätevedessä, jätevedenpuhdistus

Lääkeaineiden poistaminen jätevedestä on tärkeää lääkeainejäämien ympäristöön pääsyn ehkäisemiseksi. Tämän työn tavoitteena on selvittää, soveltuvatko katalyyttiset membraanit lääkeaineiden poistoon jätevedestä ja saadaanko membraanisuodatusta tehostettua katalyyttisellä prosessilla. Työ käsittelee katalyyttisistä prosesseista fotokatalyyysiä, joka perustuu valoa absorboivan katalyytin käyttöön.

Kirjallisuustyössä tarkastellaan kahden erilaisen fotokatalyyttisen prosessin toimivuutta membraanisuodatuksen kanssa lääkeaineiden poistossa jätevedestä. Lisäksi tutkitaan fotokatalyyssissä käytettävän katalyytin ja ultraviolettisäteilyn vaikutusta membraaniin.

Tutkimukset ovat osoittaneet, että katalyyttisillä membraaneilla voidaan poistaa lääkeaineita jätevedestä tehokkaasti. Parhaan lääkeaineiden poistotehokkuuden saamiseksi katalyytin määrä on optimoitava hajotusprosessin kannalta. Myös katalyytin sijainti membraanissa vaikuttaa tehokkuuteen. Katalyytti voi sijaita membraanista myös erillään. Tällöin saadaan käsiteltyä myös jatkuvatoimisessa membraanisuodatuksessa syntyvä lääkeaineita sisältävä konsentraattivirta. Kun katalyyttisellä membraanilla hajotetaan lääkeaineita, täytyy prosessin turvallisuuden kannalta olla hyvin selvillä mahdollisista syntyvistä myrkyllisistä väliaineista. Tutkimuksissa on myös todettu, että katalyyttisen membraanin käyttö vähentää membraanin likaantumista.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
School of Engineering Science
Chemical Engineering
Bachelor's Thesis 2016
Anna Lehtikoinen

Removal pharmaceuticals from municipal wastewater by using catalytic membranes

45 pages, 10 figures and 4 tables

Supervisor: D.Sc. (Tech.) Mari Kallioinen

Keywords: catalytic membrane, photocatalysis, membrane filtration, pharmaceuticals in wastewater, wastewater treatment

The removal of pharmaceuticals from wastewater is important to prevent their access to the environment. The aim of this thesis is to find out the possibility to enhance membrane filtration with catalytic process and remove pharmaceuticals from wastewater by using catalytic membranes. The thesis focuses on photocatalysis which is based on the usage of a light absorbing catalyst.

The literature review investigates two photocatalytic processes and their functionality with membrane filtration to remove pharmaceuticals from wastewater. The effect of the used catalyst and UV-radiation to membrane is also investigated.

The test results have shown high elimination rates of pharmaceuticals by using catalytic membranes. To reach the highest elimination rates of pharmaceuticals, the amount of catalyst and its location in the membrane needs to be optimized. Catalytic degradation of pharmaceuticals can also be done in a process step following the membrane separation. This is a very useful way to eliminate pharmaceuticals left in the concentrate stream when using cross-flow filtration. However, the most important thing is the safety of the process. When using catalytic membrane to eliminate pharmaceuticals, it's very important to know the poisonous intermediates of pharmaceuticals. The test results have also shown that catalytic membranes help to decrease membrane fouling.

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO	5
1 JOHDANTO	6
2 MATERIAALIT JA MENETELMÄT	8
3 LÄÄKEAINEET JÄTEVEDESSÄ	9
3.1 Lääkeaineiden kulkeutuminen jätevesiin.....	9
3.2 Yleisimmät jätevesissä esiintyvät lääkeaineet	11
3.3 Lainsäädäntö haitallisista ja vaarallisista aineista.....	12
3.4 Lääkeaineiden haittavaikutukset luonnossa.....	13
4 MEMBRAANISUODATUS	14
4.1 Membraanin ominaisuudet	14
4.2 Membraanin likaantuminen	16
4.3 Membraanisuodatus jätevedenpuhdistuksessa.....	17
4.3.1 Tertiäärinen membraanisuodatus	17
4.3.2 Paine-eroon perustuvat membraanisuodatusmenetelmät	18
4.4 Lääkeaineiden poisto jätevedestä membraanisuodatuksella.....	20
5 KATALYTTINEN MEMBRAANI	22
5.1 Katalyyttisen membraanin ominaisuudet	22
5.2 Katalyyttinen prosessi.....	23
5.2.1 Katalyytin liittäminen membraaniin.....	24
5.2.2 Heterogeeninen fotokatalyyttinen prosessi	24
5.2.3 Homogeeninen fotokatalyyttinen prosessi	26
6 KATALYTTISET MEMBRAANIT LÄÄKEAINEIDEN POISTOSSA	27
6.1 Katalyytin vaikutus fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen.....	27
6.2 UV-säteilyn ja hydroksyyli-radikaalien vaikutus membraaniin	29
6.3 Lääkeaineiden hajotus	31
6.4 Membraanin likaantumisen vähentäminen	33
6.5 Konsentraattivirran käsittely.....	36
7 JOHTOPÄÄTÖKSET	38
LÄHDELUETTELO	40

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Lyhenteet ja yhdisteet

CAS	Aktiivilietelaitos (eng. conventional activated sludge)
CB	Johtavuusvyö (eng. conduction band)
CMR	Katalyyttinen membraanireaktori (eng. catalytic membrane reactor)
EQS	Ympäristölaatumormi (eng. environmental quality standard)
Fe ²⁺	Ferro-ioni
Fe ³⁺	Ferri-ioni
H ₂ O ₂	Vetyperoksidi
hν	Valokvantti
MBR	Membraanibioreaktori (eng. membrane bioreactor)
MF	Mikrosuodatus (eng. microfiltration)
MWCO	Katkaisukoko (eng. molecular weight cut-off)
NF	Nanosuodatus (eng. nanofiltration)
O ₂ ⁻	Peroksidi-ioni
OH [·]	Hydroksyyliiradikaali (eng. hydroxyl radical)
PAN	Polyakrylinitriili (eng. polyacrylonitrile)
PES	Polyeetterisulfoni (eng. polyethersulfone)
POP	Pysyvät orgaaniset haitta-aineet (eng. persistent organic pollutant)
PMR	Fotokatalyyttinen membraanireaktori (eng. photocatalytic membrane reactor)
PTFE	Polytetrafluorieteeni (eng. polytetrafluoroethylene)
PVDF	Polyvinyylideenifluoridi (eng. polyvinylidene fluoride)
RO	Käänteisosmoosi (eng. reverse osmosis)
TiO ₂	Titaanidioksidi (eng. titanium dioxide)
TTIP	Tetraisopropoksidi (eng. tetraisopropoxide)
UF	Ultrasuodatus (eng. ultrafiltration)
UV	Ultravioletti (eng. ultraviolet)
VB	Valenssivyö (eng. valence band)

Symbolit

λ	Aallonpituus [m]
-----------	------------------

1 JOHDANTO

Lääkeaineita on yhdyskuntajätevesissä yhä enemmän. Käytetyt lääkeaineet kulkeutuvat jätevesiin elimistön aineenvaihdunnan tuloksena ja käyttämättä jääneet ja vanhentuneet lääkkeet väärin tehdyn hävityksen myötä. Mikäli jätevedenpuhdistamoille tulevasta jätevedestä ei puhdisteta lääkeaineita kunnolla, kulkeutuvat lääkeaineet puhdistamoiden purkuvesien mukana vesistöihin. (Andersson et al. 2006.)

Lääkeaineilla on ympäristössä monia erilaisia haittavaikutuksia eliöihin ja ekosysteemeihin. Ympäristöön päästessään lääkeaineet voivat aktivoitua tai muuntua toisiksi yhdisteiksi UV-valon tai mikrobitoiminnan seurauksena (Kronberg et al. 2012). Suurimman riskin ympäristölle muodostavat kuitenkin niin kutsutut lääkecocktailit. Lääkeaineet vaikuttavat harvoin yksin, sillä ne kerääntyvät usein kahden tai useamman lääkeaineen sisältäviksi komponenteiksi. Lääkeaineet voivat näin muodostaa hyvin myrkyllisiä ja haitallisia yhdisteitä, joiden toimintaa ja vaikutuksia ympäristöön ei vielä riittävästi tunneta. (Carlsson et al. 2006.)

Lääkeaineiden poistoa jätevesistä on tutkittu erilaisilla paine-eroon perustuvilla membraanisuodatussovelluksilla sekä laboratoriossa että jäteveden tertiäärikäsittelyssä puhdistamoilla. Membraanisovelluksista nanosuoatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO) soveltuvat katkaisukokonsa puolesta parhaiten poistamaan 200–800 daltonin kokoisia lääkeainepartikkeleita (Taheran et al. 2015). Membraanisuoatuksella on saatu hyviä puhdistustuloksia perinteisiin biologisiin puhdistusprosesseihin verrattuna (LUT-uutiset 3/2015). Tehtyjen tutkimusten mukaan nanosuoatuksen ja käänteisosmoosin erotustehokkuus ei kuitenkaan ole aina riittävän hyvä kaikkien lääkeaineiden osalta. Esimerkiksi Sahar et al. (2010) tutkimuksessa jätevedenpuhdistamolta käänteisosmoosin jälkeen otetuissa effluenttinäytteissä on esiintynyt pitoisuuksia lääkeainejämmistä. Jotta lääkeaineet saataisiin poistettua jätevedestä riittävän tarkasti, on membraanisuoatukseen liitettävä membraanin erotustehokkuutta parantava prosessi. (Sahar et al. 2010.)

Lääkeaineiden poistoon membraanisuoatuksella liittyy myös toinen ongelma. Jätevedenpuhdistusprosesseissa membraanisuoatus tapahtuu yleensä jatkuvatoimisella cross-flow -suoatuksella. Vaikka suoatuksesta saatava permeaattivirta olisi puhdistettu lääkeaineista, jäävät lääkeaineet saatuun konsentraattivirtaan. Lääkeaineet voivat muodostaa konsentraativirrassa haitallisia yhdisteitä, jotka voivat päästä ympäristöön konsentraattivirran mukana. Konsentraatin oikea käsittely ja lääkeaineiden muuntaminen ei-haitallisiksi yhdisteiksi on

kokonaisvaltaisen puhdistustuloksen kannalta tärkeää. Tämä tukee myös toisen prosessin liittämistä membraanisuodatukseen. (Darowna et al. 2014.)

Jätevesien sisältämien lääkeaineiden poistoon voidaan hyödyntää katalyyttistä membraania. Katalyyttisessä membraanissa membraanisuodatukseen yhdistetään katalyyttinen prosessi, jonka tarkoituksena on hajottaa lääkeaineita membraanisuodatuksen yhteydessä. (Strathmann et al. 2006.) Tämä työ keskittyy fotokatalyyttisiin membraaneihin, joissa membraaniin liitetään fotokatalyyttinen prosessi. Fotokatalyyttinen prosessi perustuu UV-säteilyä absorboivan fotokatalyytin toimintaan. (Hannuksela 2006.)

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää, soveltuvatko fotokatalyyttiset membraanit lääkeaineiden poistoon yhdyskuntajätevesistä ja tehostaako katalyyttisen prosessin lisäys membraanisuodatuksen toimintaa. Kirjallisuustyössä tarkastellaan kahta erilaista fotokatalyyttisiä prosessia ja niiden yhteensopivuutta membraanisuodatukseen. Lisäksi tarkastellaan fotokatalyyttisen membraanin käyttöä konsentraattivirran käsittelyssä ja keinona membraanin likaantumisen vähentämiseen jäteveden puhdistusprosesseissa. Työssä selvitetään myös fotokatalyyttisen prosessin kautta syntyviä lääkeaineiden mahdollisia myrkyllisiä hajotustuotteita ja niiden käsittelyä.

2 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Työssä käytettiin materiaalina tieteellisiä artikkeleita, aiheesta kirjoitettuja kirjoja sekä internetistä löytyviä verkkodokumentteja. Työssä käytetyt tieteelliset artikkelit on haettu pääasiassa kolmesta tietokannasta. Tietokannat ovat Scopus, Science Direct ja SpringerLink.

Tieteellisten artikkeleiden hakuun on käytetty membraanisuiodukseen, jätevedenpuhdistukseen, katalyyttiseen prosessiin ja lääkeaineisiin liittyviä hakusanoja. Yleisimmin käytetyt hakusanoja ovat wastewater treatment, membrane separation, pressure-driven membranes, pharmaceuticals in wastewater, catalytic process, photocatalytic process catalytic membrane, photocatalytic membrane, catalytic membrane reactor, reverse osmosis, nanofiltration ja membrane fouling.

Paine-eroon perustuvista membraanisuiodatusmenetelmistä löytyi hyvin tietoa tieteellisistä artikkeleista ja membraaniteknikasta kirjoitetuista kirjoista. Myös jäte- ja pintavesissä esiintyviä lääkeaineita on tutkittu laajalti ja aiheesta löytyi myös muutama suomalainen tutkimus. Lääkeaineiden poistoa membraanisuiodatuksella on tutkittu erityisesti nanosuioduksen ja käänteisosmoosin osalta. Aiheesta löytyi englanninkielisiä artikkeleita, joissa oli melko yhteneviä johtopäätöksiä.

Katalyyttisestä membraanista löytyi perustietoa membraanisuiodusteknikasta kertovista kirjoista. Lääkeaineiden poistoa katalyyttisillä membraaneilla on tutkittu eniten fotokatalyyttisillä membraaneilla ja katalyyttisillä membraanibioreaktoreilla. Kandidaatintyön aiheen rajaamiseksi työ käsittelee fotokatalyyttisiä membraaneja ja katalyyttiset membraanibioreaktorit on jätetty pois.

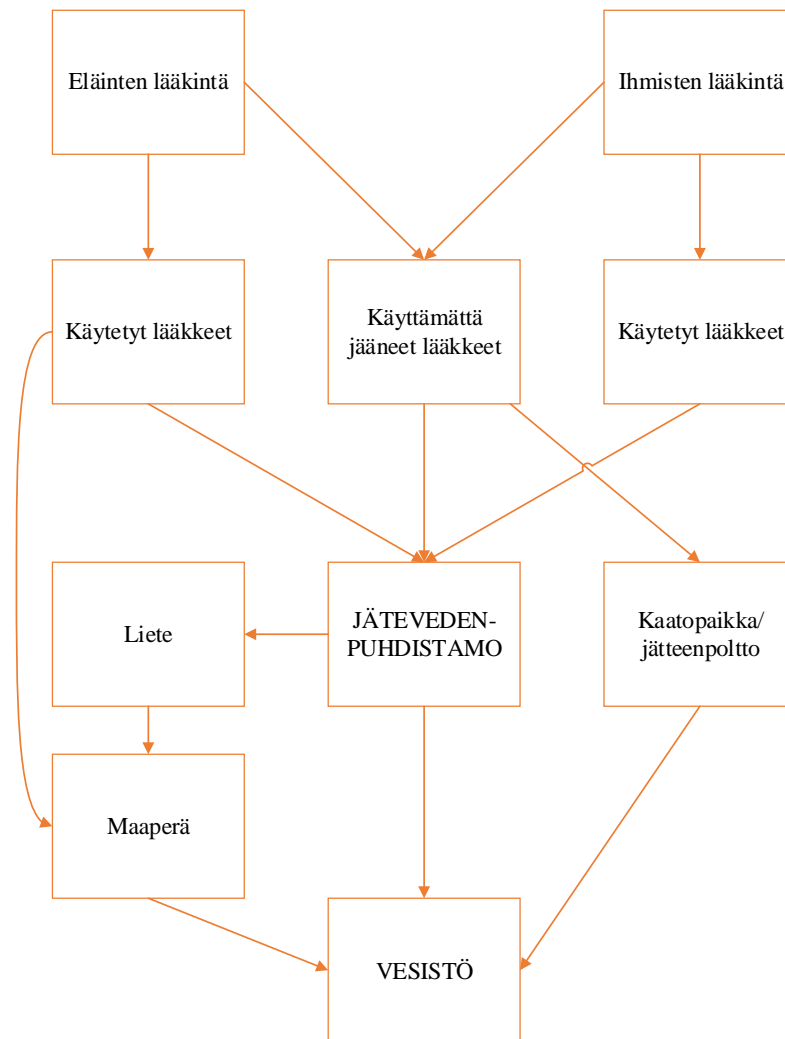
Fotokatalyyttisten membraanien toimivuutta lääkeaineiden hajotuksessa on tutkittu, mutta aiheesta löytyi melko vähän tutkimuksia, joissa olisi käsitelty paine-eroon perustuvaa membraanisuiodatusta yhdessä fotokatalyyttisen prosessin kanssa. Lisäksi aiheesta ei löytynyt tutkimuksia, joissa olisi samoissa koeolosuhteissa poistettu jätevedestä lääkeaineita erikseen tavallisella membraanisuiodatuksella ja katalyyttisellä membraanilla. Näin ollen katalyyttisen membraanin ja tavallisen membraanisuioduksen tehokkuutta lääkeaineiden poistamiseen oli hankala vertailla ja katalyyttisen membraanin hyötyjä lääkeaineiden poistossa on tarkasteltu tässä työssä esimerkiksi konsentraattivirran käsittelyn ja membraanin likaantumisen vähenemisen kautta.

3 LÄÄKEAINEET JÄTEVEDESSÄ

Lääkeaineiden kulutus kotitalouksissa on kasvanut viime vuosikymmenien aikana (Andersson et al. 2006). Tästä johtuen myös jätevedenpuhdistamoille kulkeutuu yhä enemmän lääkkeitä poistettaviksi ja haasteena on poistaa lääkkeet jätevedestä niiden ympäristöön pääsyn ehkäisemiseksi. Äystön et al. (2014) Suomen ympäristökeskukselle tekemässä tutkimuksessa tutkittiin puhdistetussa jätevedessä ja pintavesissä esiintyneitä lääkkeitä ja hormoneja sekä niiden pitoisuuksia. Jätevesinäytteitä kerättiin Suomessa neljältä eri yhdyskuntajätevedenpuhdistamolta ja pintavesinäytteitä seitsemältä eri paikasta. Tutkimuksen tuloksena löydettiin pintavesistä otetuista näytteistä 10 eri lääkettä. Vastaavasti puhdistetuista jätevesinäytteistä löydettiin 14 lääkettä sekä pitoisuuksia yhdestä hormonista. Tutkimus siis osoitti, että lääkkeitä pääsee kulkeutumaan jätevedenpuhdistamoilta puhdistettuun jäteveeseen sekä sen kautta vesistöjen pintavesiin.

3.1 Lääkeaineiden kulkeutuminen jätevesiin

Lääkkeitä kulkeutuu jätevedenpuhdistamoille monista eri lähteistä. Kuvassa 1 on esitetty eläimille ja ihmisille tarkoitettujen lääkkeiden kulkeutuminen jätevedenpuhdistamolle ja vesistöihin.



Kuva 1 Ihmisten ja eläinten lääkkeiden kulkeutuminen jätevedenpuhdistamolle ja vesistöihin (Andersson et al. 2006, muokattu).

Kuvasta 1 nähdään, että ihmisten käyttämät ja eläimille syötetyt lääkkeet kulkeutuvat puhdistamoille elimistön aineenvaihdunnan seurauksena. Lääkeaineita päätyy puhdistamoille myös muualta. Vaikka vanhentuneet ja käyttämättä jääneet lääkkeet luetellaan ongelmajätteeksi (Apteekkariliitto 2010), ei asianmukaista hävittämistä aina tehdä. Näin lääkeaineita päätyy jätteiden ja jätevesien mukana kaatopaikoille ja jätevedenpuhdistamoille ja niistä eteenpäin vesistöihin.

Myös suuret keskittymät, kuten sairaalat, lisäävät lääkejätteen määrää yhdyskuntajätevesissä. Sairaala vastaa lähes yksinomaan alueen jätevesiin tulevasta antibioottimäärästä (Kaaro 2009). Myös suuret tapahtumat, kuten festivaalit ja urheilukisat, voivat hetkellisesti nostaa lääkeainepitoisuuksia ympäristössä ja jätevesissä. Näin on käynyt esimerkiksi Uppsalan

vuotuisilla Reggae-festivaaleilla, joiden seurauksena lääkeainepitoisuudet ovat olleet paikallisessa jätevedenpuhdistamossa sekä läheisen joen pintavesissä tavallista korkeammat (Danishvar et al. 2011). Myös vuoden 2013 Jyväskylän Neste Oil -rallin jälkeen huomattiin erityisesti tulehduskipulääkkeiden pitoisuuden kasvu Jyväskylän alueen jäte- ja pintavesissä (Lindholm-Lehto et al. 2015).

3.2 Yleisimmät jätevesissä esiintyvät lääkeaineet

Suomessa käytetään monia lääkkeitä. Yleisimmät käytössä olevat lääkkeet voidaan jakaa eri ryhmiin lääkkeiden käyttötarkoituksen mukaan. Ryhmiä ovat esimerkiksi antibiootit, tulehduskipulääkkeet, kolesterolilääkkeet, mielialalääkkeet, epilepsialääkkeet ja hormonivalmisteet.

Vaikka jätevesiin on kulkeutunut lääkeaineita jo vuosikymmenien ajan, jätevesissä esiintyvistä lääkeaineista ei ole Suomessa kattavaa seuranta-aineistoa. Ilmiötä on tutkittu lähinnä yksittäisissä selvityksissä. Näissä selvityksissä on kiinnitetty huomiota lääkeaineiden esiintymiseen pintavesissä, puhdistetussa jätevedessä sekä puhdistamolle tulevassa jätevedessä. (Äystö et al. 2014)

Vieno (2007) on tutkinut väitöskirjassaan 14 eri lääkeaineen esiintyvyyttä Suomen vesissä. Esiintyvyyttä tutkittiin pintavesissä, puhdistamolle tulevassa jätevedessä (influentti) sekä puhdistetussa jätevedessä (effluentti). Lääkeaineet valittiin tutkimukseen kolmella eri perusteella: 1) lääkkeiden korkea kulutusaste Suomessa 2) aikaisemmista tutkimuksista havaitut korkeat lääkeaineiden pitoisuudet luonnossa 3) lääkeaineen vähäinen hajoaminen elimistön aineenvaihdunnassa. Tutkimukseen valikoituneet lääkeaineet on esitetty taulukossa I. Näytteistä sulfametoksatsolia ei pystytty analysoimaan, sillä se esiintyi vesinäytteissä niin pienissä pitoisuuksissa. Kyseinen lääkeaine on jätetty taulukosta pois.

Taulukko I Vienon (2007) väitöskirjan tutkimuksessa tutkittavat 13 lääkeainetta jaoteltuina viiteen eri ryhmään lääkkeiden käyttötarkoituksen mukaan.

Lääkeaineryhmä	Lääkeaine
Antibiootit	siprofloksasiini, ofloksasiini, norfloksasiini
Epilepsialääkkeet	karbamatsepiini
Tulehduskipulääkkeet	diklofenaakki, ibuprofeeni, naprokseeni, ketoprofeeni
Beetasalpaajat	atenololi, asebutanoli, metoprololi, sotaloli
Seerumin lipidejä muuntava lääke	betsafibraatti

Vienon (2007) tutkimuksessa selvisi, että puhdistamolle tuleva jätevesi sisälsi jokaista tutkimukseen valittua lääkeainetta. Lääkeaineet esiintyivät puhdistamolle tulevassa jätevedessä pitoisuuksissa 0,02–30 µg/L. Lääkeaineiden pitoisuuksien suuruusjärjestys oli suoraan verrannollinen lääkkeiden kulutusasteeseen Suomessa. Puhdistettu jätevesi sisälsi lääkeaineita pitoisuuksissa 0,005–3,9 µg/L. Puhdistusprosessissa on saatu siis poistettua lääkeaineita, mutta mitään lääkeaineita ei ole saatu poistettua kokonaan. Parhaiten jätevedestä saatiin puhdistettua tulehduskipulääkkeet ja antibiootit, sillä näistä poistui yli 80 % alkuperäisestä määrästä. Puhdistettu jätevesi oli pääasiallinen lähde lääkeaineille vesistöjen pintavesissä. (Vieno 2007.)

3.3 Lainsäädäntö haitallisista ja vaarallisista aineista

Vaikka jätevedestä löytyville lääkeaineille ei ole tarkkaa seuranta-aineistoa, seurataan vesistöjen tilaa tarkasti. Yksi vesistöjen seuraamisessa käytettävä ympäristölaatu normi on EQS-arvo, joka kertoo vesistöille asetetun haitta-aineen raja-arvon. Kun EQS-arvo alittuu, on vesistö kemialliselta puhtaustasoltaan hyvä. Puhdistetulle jätevedelle ei ole laatu normeja muuta kuin kadmiumin ja elohopean osalta. (Vieno 2014.)

Vesistöille haitallisista ja vaarallisista aineista on myös kansainvälinen lainsäädäntö. Vesiympäristölle haitalliset aineet (POP-aineet) säädetään maailmanlaajuisesti Tukholman sopimuksella sekä EU:n vesipuitteidirektiivin yhteydessä listalla haitallisista prioriteettiaineista. Näiden lisäksi EU-maissa on säädetty lista tarkkailuaineista. Näille aineille ei ole säädetty EQS-arvoa, joten tarkkailuaineita ei ole hyväksytty prioriteettiainelistalle. Tarkkailuaineista tulee kuitenkin tehdä jokaisessa EU-maassa vesistö tarkkailua ja raportoida tästä EU-komisiolle. (Vieno 2014)

Lääkeaineiden vaikutuksiin ympäristössä on alettu kiinnittää myös kansainvälisesti huomiota, sillä kolme lääkeainetta on päässyt EU:n tarkkailulistalle. Tarkkailulistalla lääkeaineista ovat: (European Parliament News 2013.)

- Diklofenaakki (tulehduskipulääke)
- 17 α-etinyyliestradioli (hormoni)
- 17 β-estradioli (hormoni)

Vaikka lääkeaineiden puhdistukseen jätevedestä on tehokkaita tapoja, ei Suomessa ole tällä hetkellä lääkeaineiden puhdistukseen suunniteltuja jätevedenpuhdistamoja. Tämä johtuu juuri lääkeaineiden puuttuvista raja-arvoista. Jätevedenpuhdistamoilla ei ole velvoitteita puhdistaa lääkeaineita jätevesistä eikä uusiin puhdistustekniikoihin investoida. (LUT-uutiset 3/2015.)

3.4 Lääkeaineiden haittavaikutukset luonnossa

Jätevesistä löydettyjen lääkeaineiden pitoisuudet ovat yleensä nanogrammojen luokkaa. Näistä ei pitäisi olla välitöntä terveydellistä uhkaa, vaikka lääkeaineita pääsisikin takaisin ihmisten elimistöön juomaveden mukana. Mahdollisia terveysriskejä ei kuitenkaan täysin tunneta, sillä altistumista juomaveden mukana tuleville lääkeaineille tapahtuu vuosikymmenien ajan. (Vieno 2007.)

Vaikka lääkeaineita on kulkeutunut ympäristöön vuosikymmeniä, on ongelmaan havahduttu kunnolla vasta viimeisen 20 vuoden aikana. Haitallisiin lääkeaineisiin ympäristössä kiinnitettiin huomiota esimerkiksi 1990-luvun lopulla Intiassa, kun Intian korppikotkakuolemat yleistyivät ja suurin osa korppikotkista kuoli ilman, että syytä kuolemiin tiedettiin (Prakash et al. 2003). 2000-luvun alussa selvisi, että korppikotkakuolemien taustalla oli ollut tulehduskipulääke diklofenaakki, joka oli kulkeutunut korppikotkiin nautanraadoista. Diklofenaakia oltiin käytetty karjan lääkitsemiseen. (Green et al. 2004.)

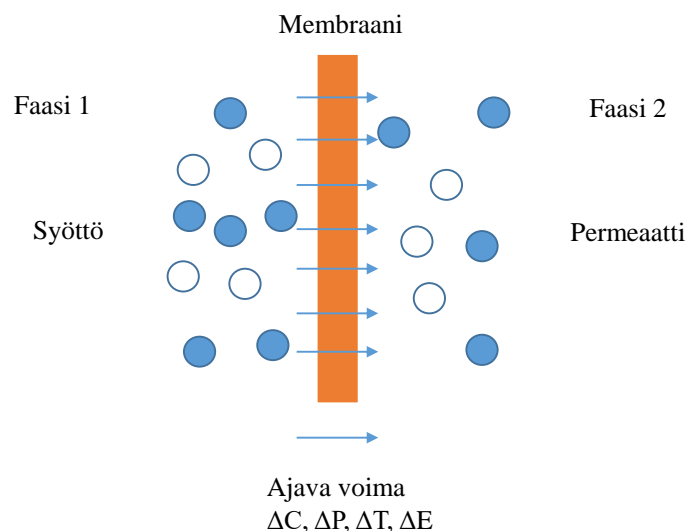
Koska keinotekoiset lääkeaineet on suunniteltu siten, että ne vaikuttavat kohteessaan jo hyvin pieninä pitoisuuksina, ovat ne ympäristölle suuria uhkia. Ympäristöön päästessään lääkeaineen vaikutus ei lakkaa, vaan se voi aktivoitua tai muuntua esimerkiksi mikrobitoiminnan tai auringonvalon vaikutuksesta. (Kronberg et al. 2012.)

Yleensä ympäristössä ei kuitenkaan vaikuta yksittäinen lääkeaine, vaan lääkecocktailit (Carlsson et al. 2006). Näiden vaikutuksia ympäristöön on hyvin vaikea arvioida, sillä lääkkeiden yhteisvaikutuksia ei tunneta kunnolla. Lääkkeet voivat näin muodostaa hyvin haitallisen ja myrkyllisen komponentin, jolla on monia vaikutuksia esimerkiksi vesistöjen ekosysteemeihin.

4 MEMBRAANISUODATUS

4.1 Membraanin ominaisuudet

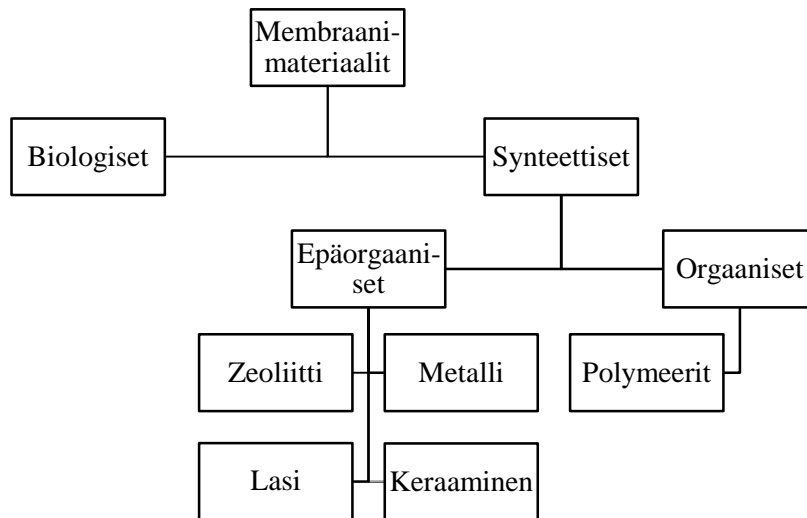
Membraani on puoliläpäisevä kalvo kahden faasin välillä. Membraaneja käytetään suodatusprosesseissa erottamaan liuenneita yhdisteitä toisistaan. Membraani räätälöidään halutun yhdisteen erotukseen tekemällä siitä selektiivinen tiettyjen kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien suhteen. Membraanin selektiivisyyden vuoksi osa liuenneista yhdisteistä pääsee membraanisoodatuksessa läpäisemään membraanin, kun taas joidenkin yhdisteiden membraanin läpäisy on vähäistä. Membraanin toiminta perustuu prosessin ajavaan voimaan, kuten konsentraatio-, paine- tai lämpötilaeroon kahden faasin välillä. (Mulder 1996.) Kuvassa 2 on esitetty kaksifaasinen systeemi, joka on erotettu membraanilla.



Kuva 2 Pelkistetty membraanin toimintaperiaate kaksifaasisessa systeemissä, kun prosessin ajavana voimana on konsentraatio-, paine- lämpötila- tai aktiivisuusero faasien välillä. (Mulder 1996.)

Kuvasta 2 nähdään, että faasissa 1 syötettävästä liuoksesta vain osa yhdisteistä on siirtynyt faasin 2 puolelle saatuun permeaattiin. Käytettävä membraani on ollut selektiivinen faasista 1 faasiin 2 siirtyneiden yhdisteiden ominaisuuksien suhteen.

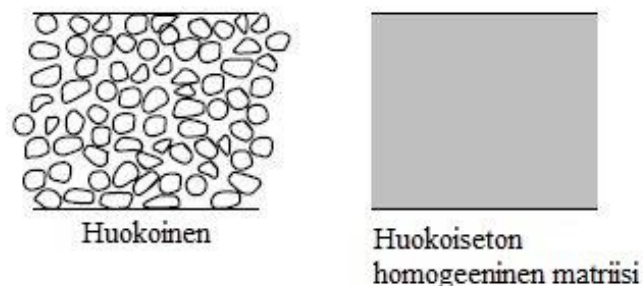
Membraanit voidaan valmistaa eri materiaaleista. Membraanien yleisimpien valmistusmateriaalien jaottelu on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3 Membranien valmistusmateriaalin jaottelu biologisiin ja synteettisiin materiaaleihin (Mulder 1996; Ulbricht 2006).

Kuvan 3 mukaan synteettiset materiaalit jaetaan epäorgaanisiin ja orgaanisiin materiaaleihin. Orgaanisista materiaaleista membranien valmistukseen käytetään polymeerejä. Vastaavasti epäorgaaniset materiaalit ovat zeoliitti, metalli, lasi ja keraaminen.

Rakenteeltaan membraani on symmetrinen tai epäsymmetrinen. Symmetrisen membranin rakennevaihtoehdot on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4 Symmetrisen membranin kaksi erilaista rakennetta (Baker 2004).

Kuvan 4 mukaan symmetrinen membraani on huokoinen tai huokoiseton homogeeninen matriisi. Vastaavasti asymmetrinen membraani koostuu huokoisesta membraanista, jonka päällä on tiivis päällyskerros. Komposiitti membraani on asymmetrisen membraani, joka koostuu erilaisista polymeerikerroksista. (Baker 2004.)

Kuvassa 5 on havainnollistettu, miten membraanisuodatuksen edetessä membraani likaantuu. Tämä aiheuttaa puhtaan veden vuon aleneman, jolloin prosessiveden suodatuskapasiteetti laskee. Tällöin tarvitaan korkeampi suodatuspaine, jotta suodatettava liuos saadaan membraanin läpi. Suodatuksen jälkeen membraania voidaan huuhdella puhtaalla vedellä, jolloin osa kerääntyneestä liasta saadaan poistettua ja puhtaan veden vuo kasvaa. Tällä saadaan membraanin suodatuskapasiteettia nostettua, mutta se ei kuitenkaan välttämättä palaudu alkuperäiselle tasolle. (Strathmann et al. 2006.)

Membraanin likaantumista voidaan ehkäistä esimerkiksi säätämällä prosessin lämpötilaa tai membraanin pinnalle virtaavan nesteen virtausnopeutta. Myös suodatettavan nesteen esikäsitteily on yksi ehkäisykeino. (Arola et al. 2013.)

4.3 Membraanisuodatus jätevedenpuhdistuksessa

4.3.1 Tertiäärinen membraanisuodatus

Riittävän puhtaan jäteveden saamiseksi normaalia jätevedenpuhdistusprosessia tehostetaan tertiäärikäsittelyllä. Tertiäärikäsittely sijaitsee jätevedenpuhdistusprosessin jälkikäsitteilyvaiheessa. Tertiäärikäsittely voidaan tehdä monella erilaisella tekniikalla, kuten esimerkiksi hiekkasuodatuksella, flotaatiolla tai denitrifikaatiosuodatuksella (Kuokkanen & Niemelä 2014). Tertiäärikäsittelyn käytöllä tavoitellaan kiintoainejäämien, ravinteiden sekä orgaanisen aineiden poistoa vedestä. Myös mikro-organismien, kuten bakteerien ja viruksien, poistaminen jätevedestä kuuluu tertiäärikäsittelyn tavoitteisiin. (Arola et al. 2013.)

Membraanisuodatus on paljon käytetty prosessi jätevedenpuhdistamoilla tertiäärikäsittelyssä. Tertiäärinen membraanisuodatuksen avulla saadaan parannettua jäteveden puhtautta. Membraanisuodatus on myös yksinkertainen liittää tavallisen jätevedenpuhdistusprosessin perään. (Alonso et al. 2001.) Tertiäärinen membraanisuodatuksen etu jätevedenpuhdistusprosessissa on, että membraanisuodatuksen sisältävästä puhdistusprosessista voidaan tarpeen tullen ottaa puhdistettua vettä jo ennen membraanisuodatusta. Mikäli puhdistettava vesi on ollut alun perin puhtaampaa, ei kaikkea puhdistettavaa vettä tarvitse turhaan kierrättää membraanisuodatuksen ja näin koko puhdistusprosessin läpi. (Powell.)

4.3.2 Paine-eroon perustuvat membraanisuodatusmenetelmät

Vedenpuhdistusprosesseissa on käytössä neljä erilaista paine-eroon perustuvaa membraanisuodatusmenetelmää. Suodatusmenetelmät ovat mikro-suodatus (MF), ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) sekä käänteisosmoosi (RO). (Gutman 1987; Mulder 1996.)

Membraanisuodatusmenetelmät valitaan käyttöön suodatusliuoksessa olevien erotettavien komponenttien koon perusteella. Jokaiselle membraanisuodatusmenetelmälle on määritelty membraanimateriaalin huokoskoko. Huokoskoko pienemmät komponentit läpäisevät suodatuksessa käytettävän membraanin, kun taas huokoskoko suuremmat komponentit eivät läpäise membraania ja kulkeutuvat esimerkiksi konsentraattiin. Pienin huokoskoko menetelmästä on käänteisosmoosilla ja suurin mikro-suodatuksessa. (Mulder 1996.) Eri suodatusmenetelmien huokoskoot on esitetty taulukossa II.

Taulukko II Paine-eroon perustuvien membraanisuodatusmenetelmien huokoskoot esitettyinä pienimmästä suurimpaan (Gutman 1987; Mulder 1996).

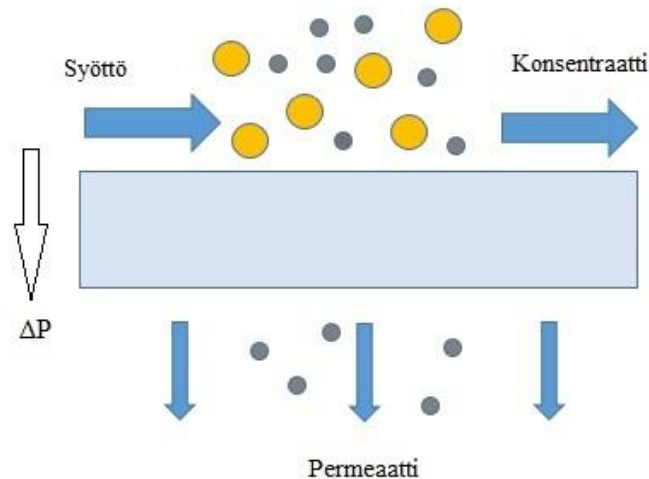
Menetelmä	Huokoskoko [μm]
Käänteisosmoosi	~0,001
Nanosuodatus	< 0,01
Ultrasuodatus	0,01–0,1
Mikrosuodatus	0,1–0,4

Mikrosuodatus poistaa suspendoituneet kiintoaineet ja suurimmat bakteerit. Ultrasuodatus poistaa kaikki bakteerit ja lisäksi polysakkaridit, proteiinit ja suurimmat virukset. Vastavasti nanosuodatuksella saadaan poistettua orgaanisia yhdisteitä ja kaikki virukset. Käänteisosmoosilla saadaan poistettua hyvin pienet epäpuhtaudet, kuten sokerit ja liuenneet suolat. (Mulder 1996.)

Membraanisuodatusmenetelmissä käytettävät suodatuspaineet ovat kääntäen verrannollisia membraanisuodatusmenetelmien huokoskokoihin. Mitä pienempi suodatuksessa käytettävän membraanin huokoskoko on, sitä suurempi on tarvittava suodatuspaine. Jotta liuosta saadaan suodatettua tiheämmän membraanin läpi, tarvitaan siihen suurempi paine. Suodatuspaineet vaihtelevat 0,1–100 bar välillä. (Pinnekamp et al. 2003.)

Katkaisukoolta (MWCO) ilmaistaan molekyylipaino, jota vastaavista partikkeleista membraani pidättää 90 %. Näin ollen membraanin läpi pääsee katkaisukokoa suuremmista partikkeleista alle 10 %. Katkaisukoko ilmaistaan daltonina Da. (Gutman 1987.)

Suodatusmuotona vedenpuhdistusprosesseissa käytetään cross-flow tai dead-end -suodatusta. Cross-flow -suodatus on jatkuvatoiminen suodatusprosessi ja soveltuu hyvin käytettäväksi esimerkiksi teollisen mittakaavan erotusprosesseihin. Dead-end -suodatus on huomattavasti yksinkertaisempi kuin cross-flow -suodatus ja se tehdään panossuodatuksena. (Pinnekamp et al. 2003.) Kuvassa 6 on esitetty yksinkertaistettu cross-flow -suodatuksen toimintaperiaate.



Kuva 6 Cross-flow -suodatuksen yksinkertaistettu toimintaperiaate. Syöttö tulee membraanierotusyksikön sivulta ja jakautuu permeaatti- ja konsentraattivirtoihin. (Gutman 1987.)

Kuvan 6 mukaan cross-flow -suodatuksessa syöttövirta syötetään erotusyksikön toiselta sivulta. Membraanin läpäisevät komponentit poistuvat erotusyksikön alaosasta permeaattivirtana. Membraanin läpäisemättömät komponentit tulevat konsentraattivirtana ulos membraanierotusyksikön toisesta päästä. (Gutman 1987.)

Dead-end -suodatuksen toimintaperiaate on paljon yksinkertaisempi, sillä siinä syöttö johdetaan paineen avulla erotusyksikköön sen yläpuolelta. Membraanin läpäisevät komponentit poistuvat erotusyksikön alapuolelta permeaatissa. (Pinnekamp et al. 2003.)

4.4 Lääkeaineiden poisto jätevedestä membraanisuodatuksella

Lääkeainepartikkeleiden pienen koon takia niiden poistaminen jätevedestä on hankalaa. Lääkeainejäämät esiintyvät jätevesissä myös alhaisissa konsentraatioissa (pitoisuudet mikro- tai nanogrammojen luokkaa). Lisäksi lääkeaineet voivat olla ominaisuuksiltaan hyvin hydrofiilisiä, minkä takia niiden vedestä erottaminen membraaneilla on hankalaa. (Taheran et al. 2015.)

Kaikki membraanisuodatusmuodot eivät poista lääkeaineita. Esimerkiksi mikrosuodatus ei sovellu lääkeaineiden poistoon, sillä mikrosuodatuksessa katkaisukoko on yleensä useita tuhansia daltonia, kun lääkeaineiden molekyylipainot ovat välillä 200–800 Da. (Taheran et al. 2015.) Näin ollen mikrosuodatuksessa lääkeaineet suodattuisivat permeaattiin.

Sahar et al. (2010) ovat tutkineet käänteisosmoosin (RO) tehokkuutta lääkeaineiden poistossa jätevedestä. Tutkimuksessa käänteisosmoosi yhdistettiin puhdistamalla perinteisen jätevedenpuhdistusprosessin (CAS) ja ultrasuodatuksen (UF) perään, jolloin saatiin kaikkien vaiheiden lääkeaineiden erotustehokkuus. Vertailuna käänteisosmoosi yhdistettiin membraanibioreaktoriin (MBR). (Sahar et al. 2010.) Membraanibioreaktori on jätevedenpuhdistuksessa käytettävä prosessi, jossa membraanisuodatus yhdistetään biologiseen aktiivilieteprosessiin. Membraanibioreaktorissa membraani erottaa biomassan ja puhdistetun veden toisistaan. (Park et al. 2015.) Tutkimuksessa lääkeaineista tarkasteltiin kuutta eri antibioottia, kolesterolia sekä tulehduskipulääkkeistä ibuprofeenia, diklofenaakkia ja salisyylihappoa.

Perinteisessä jätevedenpuhdistuksessa poistettiin antibiooteista 29–77 %, joten antibiootteja ei poistettu kauhean tehokkaasti. Perinteinen jätevedenpuhdistus on kuitenkin erottanut ibuprofeenin ja kolesterolin hyvin jätevedestä, sillä niitä kumpaakin on poistettu yli 95-prosenttisesti. (Sahar et al. 2010.)

Membraanibioreaktori poisti suurimmaksi osaksi paremmin antibiootteja kuin tertiäärinen ultrasuodatus. Tämä johtui siitä, että jäteveden esikäsittely on ennen membraanireaktoria eronnut perinteisen puhdistusprosessin esikäsittelystä ja näin membraanibioreaktoriin tullessa aktiivilietteessä on ollut enemmän bakteereja, jotka ovat hajottaneet antibiootteja ja näin nostaneet membraanibioreaktorin erotustehokkuutta antibioottien osalta. Kolesterolin erotustehokkuus oli parempi tertiäärisessä ultrasuodatuksessa (jäännöspitoisuus n. 200 ng/l)

kuin membraanibioreaktorissa (jäännöspitoisuus n. 400 ng/l). Tulehduskipulääkkeiden suhteen erotustehokkuus on ollut membraanibioreaktorissa ja tertiäärissä ultrasuodatuksessa melko sama, sillä kummatkin prosessit poistivat kokonaan salisyylihapon ja ibuprofeenia noin 98 %. Diklofenaakki poistui membraanibioreaktorissa ja tertiäärissä ultrasuodatuksessa melko heikosti, sillä kummatkin poistivat diklofenaakin alkuperäisestä määrästä alle puolet. (Sahar et al. 2010.)

Käänteisosmoosilla poistettiin lääkaineita 93–100-prosenttisesti, mikä oli paremmin kuin muilla membraanisuodatusmuodoilla. Sahar et al. (2010) tutkimuksen pohjalta voidaan näin todeta, että käänteisosmoosi on tehokkain menetelmä lääkaineiden poistoon verrattuna perinteiseen jätevedenpuhdistukseen, ultrasuodatukseen ja membraanibioreaktoriin. Tämä tulos oli odotettavissa, sillä käänteisosmoosilla on membraanisuodatusmenetelmistä pienin huokos- ja katkaisukoko. Parhaiten käänteisosmoosilla poistuvat tulehduskipulääkkeet. Käänteisosmoosi ei kuitenkaan yksinään täysin riitä puhdistamaan lääkaineita jätevesistä, sillä tutkimuksessa käänteisosmoosin jälkeen kolesterolin jäännöspitoisuus 223 ng/l ylitti yli kaksinkertaisesti Euroopan lääkevirasto EMEA:n antaman ohjearvon 100 ng/l. Lisäksi kaikkia antibiootteja jäi puhdistettuun jäteveeseen. (Sahar et al. 2010.) Näin ollen ratkaisuna voisi olla toisen puhdistustekniikan liittäminen käänteisosmoosiin kokonaisvaltaisen puhdistustuloksen saamiseksi.

Nanosuodatus soveltuu vain osittain lääkaineiden poistoon. Nanosuodatuksen katkaisukoko on noin 400–500 Da, joten se poistaa molekyylipainoltaan suurimmat lääkaineet, mutta ei kykene poistamaan pienimpiä lääkaineita (Strathmann et al. 2006.) Nanosuodatus ei siis kykene yhtä tehokkaaseen lääkaineiden poistoon kuin käänteisosmoosi. Nanosuodatuksella on kuitenkin etuja käänteisosmoosin nähden, sillä nanosuodatuksessa käytettävä suodatuspaine on paljon alhaisempi kuin käänteisosmoosissa. Näin ollen suodatusprosessin käyttökustannukset ovat pienemmän käyttöpaineen takia alhaisemmat kuin käänteisosmoosia käyttävässä suodatusprosessissa. (Taheran et al. 2015.) Kun suodatettavasta liuoksesta pitää poistaa pieniä yhdisteitä, hyödynnetään nanosuodatusta yleensä puhdistusprosesseissa esisuodatuksena ennen käänteisosmoosia paremman suodatustuloksen aikaansaamiseksi (Strathmann et al. 2006). Näin olisi voitu tehdä myös Sahar et al. (2010) tutkimuksessa, jolloin olisi saatu nanosuodatuksen tehokkuus esisuodatusmenetelmänä verrattuna ultrasuodatukseen ja membraanibioreaktoriin.

Vaikka membraanisuodataus poistaisi lääkaineet prosessiin syötetystä jätevedestä, jäävät poistetut lääkaineet prosessista saatuun konsentraattiin. Nämä konsentraattiin jääneet lääkainejäämät voivat muodostaa haitallisia yhdisteitä, joiden muuntaminen ei-haitallisiksi yhdisteiksi on tärkeää kokonaisvaltaisen puhdistustuloksen saamiseksi. Tämä on myös yksi syy sille, että membraanisuodatakseen kannattaisi liittää toinen prosessi. (Darowna et al. 2014.)

5 KATALYTTINEN MEMBRAANI

Katalyyttisessä membraanissa membraaniin lisätään katalyyttiä. Katalyyttiset membraanit toimivat membraanireaktoreissa: membraanireaktori on hybridiprosessi, jossa kemiallinen prosessi yhdistyy fysikaaliseen membraanierotusprosessiin. Katalyyttisiä membraaneja hyödyntäviä membraanireaktoreita kutsutaan katalyyttisiksi membraanireaktoreiksi CMR. (Strathmann et al. 2006).

5.1 Katalyyttisen membraanin ominaisuudet

Katalyyttisessä membraanireaktorissa membraani voi toimia kahdella eri tavalla. Ensimmäisessä tavassa membraani toimii puoliläpäisevänä kalvona erottaen liuenneita yhdisteitä toisistaan, mutta on katalyyttisesti inertti eikä osallistu reaktioon. Tällöin reaktion aikaansaava katalyytti sijaitsee erillisenä membraanista sen lähistöllä. Vastaavasti toisessa tavassa membraani toimii myös puoliläpäisevänä kalvona, mutta on katalyyttisesti aktiivinen. Tällöin membraani sisältää katalyyttiä ja osallistuu tapahtuvaan reaktioon. (Arruebo et al. 2011)

Katalyyttinen reaktio tapahtuu katalyytin pinnalla. Reaktiossa muodostuu yleensä hydroksyyli- ja radikaaleja, jotka reagoivat edelleen hajottaen suodatettavassa liuoksessa olevia yhdisteitä. Reaktiossa muodostuneet tuotteet kulkeutuvat membraanisuodatakseen. Katalyyttisen membraanin käytöllä pyritään lähtöaineiden konversion kasvattamiseen, sillä kun katalyyttisessä reaktiossa muodostuneet radikaalit reagoivat eteenpäin ja poistuvat membraanisuodataksessa, pyrkii systeemi eliminoimaan muutoksen ja kemiallisen reaktion tasapaino siirtyä katalyyttisessä reaktiossa tuotteiden puolelle. Tämän johdosta katalyyttisen reaktion lähtöaineiden konversio kasvaa. (Strathmann et al. 2006.)

Katalyyttisissä membraaneissa membraani on polymeerinen tai epäorgaaninen. Epäorgaanisista materiaaleista valmistettaessa membraani on usein keraaminen tai metallinen (Callucci et al. 2011.) Katalyyttisen reaktion saanto ja selektiivisyys voivat riippua membraanin ominaisuuksista, sillä membraanin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet voivat vaikuttaa katalyytin rakenteeseen ja tätä kautta katalyytin selektiivisyyteen. (Strathmann et al. 2006.)

Yksi membraanireaktoreiden sovellus on biokatalyyttinen membraanireaktori. Kemiallisena prosessina siinä on biokatalyyttinen prosessi, joka hyödyntää katalyyttinä erilaisia entsyymejä. Tässä työssä keskitytään kuitenkin puhtaisiin katalyyttisiin membraaneihin ja niiden sovelluskohteisiin. Näin ollen entsyymien hyödyntäminen katalyytteinä jätetään pois. Muita katalyyttisiä reaktoreita ovat korkean lämpötilan reaktorit ja kaasu-kiinteä-neste -reaktorit (Guizard et al. 2009). Jätevedenpuhdistuksessa hyödynnetään kuitenkin eniten fotokatalyyttisiä membraanireaktoreita, joten tämä työ tarkastelee niitä.

5.2 Katalyyttinen prosessi

Katalyytti on aine, joka lisää reaktion nopeutta alentamalla reaktion aktivoitumisenergiaa. Katalyytti on osallisena reaktiossa, mutta ei kulu siinä. Katalyytin vaikutusmekanismi voi olla hyvinkin monimutkainen, eikä täten välttämättä aina tunnettu. Yleisesti katalyytin katsotaan osallistuvan reaktioon muodostamalla jonkin lähtöaineen kanssa hyvin reaktiivisen kompleksin, joka pääsee reagoimaan muiden reaktiossa olevien lähtöaineiden kanssa. Reaktio tapahtuu yleensä katalyytin pinnalla, johon reaktantit adsorboituvat. Kun reaktio etenee, katalyytti regeneroituu ja muodostaa uudelleen aktiivisen kompleksin. Samalla edellisen reaktion tuotteet irtoavat katalyytin pinnasta. (Laitinen & Toivonen 2007.)

Katalyytin hyvyys määritellään sen aktiivisuuden, kestävyuden ja selektiivisyyden perusteella. Aktiivisuus kuvaa, kuinka tehokkaasti lähtöaineet muuttuvat lopputuotteiksi (konversio) ja missä lämpötilassa reaktio tapahtuu. Vastaavasti kestävyys määritetään katalyytin stabiilisuuden kautta, eli kuinka kestävä katalyytti on mekaanisesti, termisesti ja kemiallisesti. Katalyyttisessä prosessissa on tavoitteena prosessissa syntyvien sivutuotteiden vähäinen määrä. Selektiivisyys tarkoittaa, kuinka paljon lähtöaineista reagoi lopputuotteeksi ja kuinka paljon sivutuotteita syntyy. Katalyytin kannattavuutta voidaan tarkastella vertailemalla katalyytin hintaa ja käyttöikä. Myös katalyytin regeneroitavuus on huomioon otettava asia,

sillä se kuvaa, kuinka hyvin reaktiossa toiminut katalyytti saadaan palautettua takaisin aktiiviseksi. (Partanen et al. 2008.)

Katalyyttiset prosessit perustuvat aktiivisen katalyytin toimintaan. Katalyyttinen prosessi voi olla homogeeninen tai heterogeeninen. Homogeenisessä katalyyttisessä prosessissa katalyytti on samassa faasissa reagoivien aineiden kanssa. Heterogeenisessä katalyyttisessä prosessissa katalyytti sijaitsee eri faasissa kuin reagoivat aineet. Heterogeenisessä katalyyttisen prosessin etu homogeeniseen on, että katalyytti on helposti kierrätettävissä, koska se ei sekoitu reagoivien aineiden kanssa. (Bond 1987.)

5.2.1 Katalyytin liittäminen membraaniin

Membraani voidaan tehdä katalyyttiseksi kolmella eri tavalla. Membraani voi olla luonnostaan katalyyttinen, eli se on valmistettu katalyyttisestä materiaalista. Membraanin sekaan voidaan myös sekoittaa valmistusvaiheessa katalyyttiä, jolloin katalyytti sijaitsee membraanin huokosissa. Membraani voidaan päällystää myös katalyytillä, jolloin katalyytti on kerroksena membraanin pinnassa. Katalyytti voi sijaita myös membraanista erillään, mutta silloin membraani ei ole katalyyttisesti aktiivinen. (Callucci et al. 2011)

Jotta reaktio tapahtuisi, katalyytti täytyy aktivoida. Aktivoimiseen voidaan käyttää esimerkiksi ultraviolettisäteilyä tai joissakin tapauksissa myös näkyvää valoa. Seuraavaksi esitellään kaksi yleisesti membraanisuodatukseen yhdistettävää ja lääkeaineiden poistoon käytettävää katalyyttistä prosessia, joiden aktivointi perustuu prosessiin johdettavaan UV-säteilyyn.

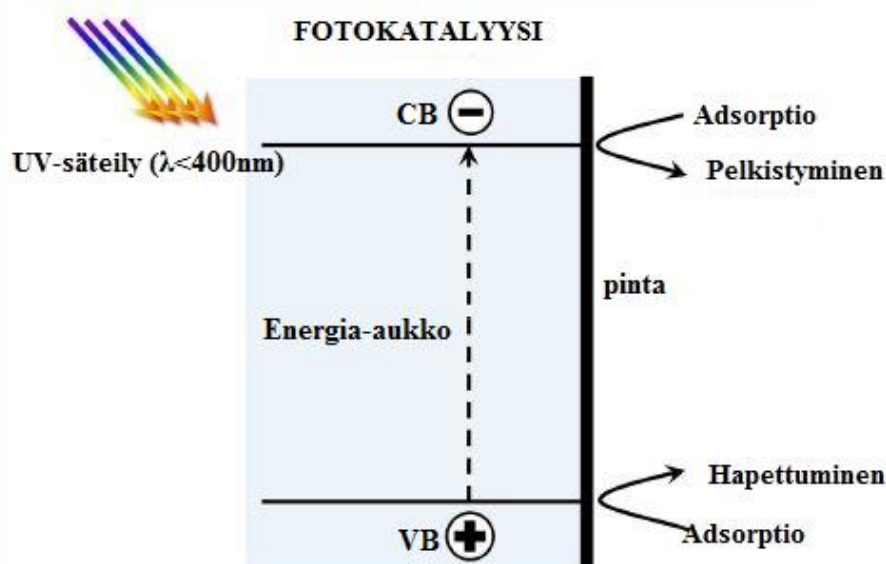
5.2.2 Heterogeeninen fotokatalyyttinen prosessi

Fotokatalyyttisessä prosessissa hapetetaan orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä vähemmän haitallisiksi yhdisteiksi. Hapetus perustuu prosessissa käytettävään UV-säteilyyn tai näkyvään valoon sekä valoa absorboivaan katalyyttiin. (Hannuksela 2006.)

Heterogeenisessä fotokatalyyttisessä prosessissa katalyytti on eri faasissa hajotettavien epäpuhtauksien kanssa. Tällöin esimerkiksi katalyytti voi olla kiinteä ja epäpuhtaudet liuenneena nesteeseen. Heterogeenisessä fotokatalyysissä käytetään katalyyttinä yleisimmin puo-

lijohteita. Puoliyohteista käytetyin katalyytti on titaanidioksidi TiO_2 , sillä titaanidioksidi vastaa hyvin ideaalisen fotokatalyytin ominaisuuksia. Ideaalinen fotokatalyytti on kemiallisesti stabiili ja edullinen käyttää ja valmistaa. Lisäksi ideaalinen fotokatalyytti ei ole haitallinen ympäristölle tai ihmisille. (Carp et al. 2004.)

Fotokatalyysissä fotokatalyytti absorboi UV-säteilyä. Tästä aiheutuu kemiallinen reaktio, jonka seurauksena muodostuu hydroksyyli- ja peroksidi-ioneja. Reaktio voi tapahtua katalyytin pinnalla tai sen lähellä. (Hannuksela 2006.) Fotokatalyytti ei kulu reaktiossa, sillä fotokatalyysissä tapahtuvat hapettumis- ja pelkistymisreaktiot ovat tasapainossa (Fujishima et al. 2008). Heterogeenisen fotokatalyysin toiminta on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7 Fotokatalyysin yksinkertaistettu toimintaperiaate katalyytin pinnalla (Kuva: Zhang 2015, muokattu ; Herrmann 2010)

Kuvassa 7 on esitetty katalyytin valenssi- ja johtavuusvyöt. Kun fotoaktiivinen aine absorboi fotonin, absorboivat aineen valenssivyöllä (VB) olevat elektronit energiaa. Kun energiaa absorboidaan riittävästi, siirtyvät elektronit valenssivyöltä johtavuusvyölle (CB) ja samalla valenssivyölle syntyy positiivia aukkoja. Valenssivyöllä olevat positiiviset aukot ovat hapettavia ja vastaavasti johtavuusvyöllä olevat elektronit pelkistäviä. Kun positiiviset aukot reagoivat hydroksyyli-ionin tai veden kanssa, muodostuu hydroksyyli- ja peroksidi-ioneja OH^\cdot . Vastaavasti johtavuusvyöllä olevat elektronit voivat pelkistää happimolekyylin O_2 , jolloin muodostuu superoksidi- ja vetyperoksidia H_2O_2 . Alue, joka jää valenssivyön ja johtavuusvyön väliin, on energia-aukko. Fotoaktiivisen aineen absorboivan fotonin energian täytyy olla

suurempi kuin valenssi- ja johtavuusvyön välinen energia-aukko. Muuten reaktioita ei tapahdu. (Fujishima et al. 2008; Zhang 2015.)

Fotokatalyyysi voidaan jakaa viiteen eri reaktioon. Reaktiot ovat:

- (1) Reaktion komponenttien kulkeutuminen katalyytin pinnalle.
- (2) Reaktantin adsorptio: reaktion komponentti/komponentit adsorboituvat katalyytin pinnalle.
- (3) Edellä kuvattu fotoaktiiviseen aineen fotonin absorptio, positiivinen aukko syntyy ja elektronit kulkeutuvat johtavuusvyölle.
- (4) Elektroninsiirtoreaktiot: Adsorboitunut komponentti reagoi positiivisten aukkojen ja elektronien kanssa, näistä muodostuu radikaaleja.
- (5) Elektroninsiirtoreaktioissa syntyneiden radikaalien poiskulkeutuminen katalyytin pinnalta katalyytin ympäristöön. (Fujishima et al. 2008; Zhang 2015.)

Fotokatalyyssissä syntyvät hydroksyyliiradikaalit $\text{OH}\cdot$ ovat voimakkaita hapettimia ja voivat hapettamalla hajottaa yhdisteitä. Jotta hydroksyyliiradikaalit toimisivat, vaaditaan hapetusreaktioihin veden ja liuenneen hapen läsnäoloa (Zhang 2015).

5.2.3 Homogeeninen fotokatalyyttinen prosessi

Homogeenisessä fotokatalyyttisessä prosessissa katalyytti on samassa faasissa hajotettavien epäpuhtauksien kanssa. Yleensä katalyytti ja epäpuhtaudet ovat kummatkin liuenneena nesteeseen. Homogeeninen fotokatalyyysi perustuu heterogeenisen fotokatalyyysin lailla hydroksyyliiradikaalien muodostumiseen. Prosessit eroavat toisistaan siten, että homogeenisessä katalyyssissä hydroksyyliiradikaalit muodostuvat vetyperoksidin hajotessa fotokatalyyttisesti (reaktio 1) tai foto-Fenton -reaktiolla (reaktio 2) eikä titaanidioksidia TiO_2 käytetä heterogeenisen fotokatalyyysin tapaan. Kummassakin reaktiossa on läsnä valokvantti $h\nu$. (Ghiselli et al. 2004.)

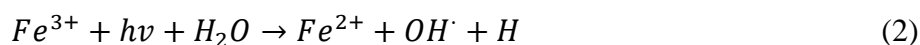


Foto-Fenton -reaktio perustuu siihen, että Fenton-reagensseja altistetaan UV-valolle tai näkyvälle valolle. Fenton-reagenssi koostuu happamassa vesiliuoksessa olevista Fe^{3+} (ferri)-

tai Fe^{2+} (ferro)-ioneista sekä vetyperoksidista. Joissakin tilanteissa Fenton-reagenssi voi sisältää sekä ferri- että ferro-ioneja vetyperoksidin lisäksi. (Ghiselli et al. 2004.)

6 KATALYTTISET MEMBRAANIT LÄÄKEAINEIDEN POISTOSSA

Katalyyttiset membraanit soveltuvat yleisesti ottaen melkein kaikkien lääkeaineiden poistoon jätevedestä. Katalyyttisten membraanien käyttöä jätevedenpuhdistuksessa on tutkittu erityisesti jätevesissä paljon esiintyvien tulehduskipulääkkeiden diklofenaakin ja ibuprofeenin osalta. Seuraavassa on käsitelty katalyyttisten membraanien käytössä huomioon otettavia asioita sekä katalyyttisten membraanien soveltuvuutta lääkeaineiden poistoon jätevedestä.

6.1 Katalyytin vaikutus fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen

Katalyytin paikka ja koostumus vaikuttavat fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen. TiO_2 -partikkelit voivat olla liuenneina reaktioseoksessa ja irti membraanista, kun taas heterogeenisessä fotokatalyysissä TiO_2 -partikkelit ovat kiinni membraanissa. Mikäli katalyytti on liuenneena reaktioseoksessa, sillä on suurempi reagointipinta-ala. Prosessissa käytettävä vesi pitää kuitenkin puhdistaa TiO_2 -partikkeista. Tämä on aikaa vievää ja nostaa prosessin kustannuksia. Tämän takia fotokatalyyttisissä membraaneissa suositaan heterogeenistä fotokatalyysia. (Fischer et al. 2015 a.)

Heterogeenisessä fotokatalyysissä katalyytti sijaitsee membraanin pinnalla tai membraanin huokosissa. Rahimpour et al. (2008) tutkimuksen mukaan membraanin huokosissa olevat katalyytipartikkelit eivät ole niin tehokkaita fotokatalyysissä, kuin membraanin pinnalla oleva katalyytipartikkeleiden muodostama katalyytikerros. Tämä johtuu siitä, että huokosissa olevat katalyytit jäävät helposti piiloon membraanimateriaaliin eivätkä pääse reagoimaan niin hyvin fotokatalyysissä, kuin membraanin pinnalla olevat katalyytipartikkelit. (Rahimpour et al. 2008.)

Membraanin pinnalla olevan katalyytikerroksen ongelmaksi voi kuitenkin muodostua TiO_2 -partikkeleiden agglomeraatio. Agglomeraatiossa katalyytipartikkelit kasaantuvat yhteen membraanin pinnalla. Katalyytipartikkeleiden yhteen kasaantuminen johtuu partikkeleiden

välisistä vahvoista kemiallisista sidoksista. Agglomeraatiosta aiheutuu fotokatalyyysin tehon heikkeneminen, koska valoa absorboiva katalyyttipinta ei ole membraanin pinnalla tasaisena vaan kasaantuneena ja näin absorboiva katalyyttipinta-ala on pienempi. Agglomeraation myötä myös lääkeaineiden hajotus fotokatalyyysissä saattaa heikentyä. Myös membraanin vuo saattaa pienentyä, koska suodatettava neste ei pääse niin hyvin membraanin läpi katalyyttipartikkelikasautuman takia. (Fischer et al. 2015 a.)

Myös katalyytin pitoisuudella on vaikutusta agglomeraation syntyyn. Yleisesti fotokatalyyysin katsotaan tehostuvan, kun katalyytin määrää lisätään. Kuitenkin jos katalyyttiä lisätään liikaa, alkavat katalyyttipartikkelit kasaantua ja fotokatalyyysin teho heikkenee. Liiallisella katalyytin lisäyksellä voidaan saada aikaan myös valon sirontaa ja valon läpäisevyyden pientymistä. Fotokatalyyysissä käytettävälle katalyytille ei voida antaa tarkkaa pitoisuutta, sillä optimaalinen katalyytin pitoisuus riippuu fotokatalyyysillä hajotettavasta yhdisteestä sekä katalyytin luonteesta. (Ahmed et al. 2010.)

Fischer et al. (2015 a) tutkivat laboratoriossa diklofenaakin ja ibuprofeenin poistoa jätevedestä fotokatalyyttisellä membraanilla. Tutkimuksessa heterogeeninen fotokatalyyttinen prosessi yhdistettiin mikrosuodatukseen. Testattavia orgaanisia membraanikalvoja oli kolme: hydrofiilinen polyetteerisulfoni (PES), hydrofiilinen polyvinyylideenifluoridi (PVDF) sekä hydrofobinen polyvinyylideenifluoridi. Tutkimuksen näkökulma oli agglomeraation vähentämisessä ja sitä kautta fotokatalyyysin ja lääkeaineiden hajotuksen tehostamisessa. Agglomeraatiota pyrittiin vähentämään kiteyttämällä TiO_2 -partikkelit tasaisesti membraanin pintaan. Membraani kasteltiin ensin puhtaalla vedellä ja upotettiin sen jälkeen tetraisopropoksidi (TTIP)-etanoli -seokseen. TTIP-käsittelyllä saadaan ehkäistyä katalyyttipartikkeleiden välisiä sidoksia ja näin katalyyttipartikkelit pysyvät pieninä (10-60 nm). Tämän myötä membraanin pintaan kiinnittyy tasainen katalyyttikerros kun katalyyttipartikkelit eivät kasva suuremmiksi kasaantumisen myötä. Liuenneena ollut TiO_2 saatiin membraanin pintaan kiteyttämällä se anataasi-kidemuotoon teflon-astiassa. Kiteytys tapahtui 2 tunnin aikana $110\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa vesihöyryn läsnä ollessa.

Fischer et al. (2015 a) tutkimuksessa agglomeraatio saatiin vältettyä membraanin vesi- ja TTIP-etanoli -käsittelyllä, sillä katalyyttipartikkelit muodostivat tiiviin ja ohuen kerroksen kaikkien kolmen membraanin pintaan. Tämän myötä myös katalyyttipinnan aktiivisuus saatiin pidettyä hyvänä ja fotokatalyyysin teho ei heikentynyt tutkimuksen seuraavissa vaiheissa.

Fischer et al. (2015 a) kokeessa mallinnettiin membraanin fotokatalyyttistä aktiivisuutta metyleenisinisen hajoamisen kautta. Metyleenisininen hajoaa seitsemän välituotteen kautta hiilidioksidiksi ja epäorgaanisiksi tuotteiksi. Moduulissa TiO₂ aktivoitiin kohdistamalla prosessiin intensiteetiltään 7,6 mW/cm² UV-A -säteily. Kaikki kolme polymeerimembraania osoittivat fotokatalyyttistä aktiivisuutta metyleenisinistä kohtaan, sillä jokainen katalyyttisistä membraaneista hajotti sitä. Parhaiten metyleenisinisen hajotukseen sopi kuitenkin hydrofiilinen TiO₂/PVDF -membraani, sillä 120 min jälkeen metyleenisinistä oli hajonnut 100 %.

Fotokatalyyttinen prosessi toimi myös diklofenaakin ja ibuprofeenin hajotuksessa, sillä kummatkin hydrofiiliset TiO₂/PES ja TiO₂/PVDF -membraanit hajottivat lääkkeitä. Vaikka hydrofobisen TiO₂/PVDF -membraanin pintaan onnistuttiin saamaan hydrofiilisten membraanien tavoin tasainen katalyyttikerros, ei hydrofobinen membraani toiminut lääkeaineiden poistossa. Tämä johtui luultavasti siitä, että hydrofobinen membraani hylki lääkeaineita sisältävää vesiliuosta ja suodatettavaa vesiliuosta ei saatu johdettua tasaisesti membraanin pintaan. Hydrofiilisillä membraaneilla oltiin 120 minuutin kohdalla poistettu diklofenaakkia noin 70 % ja ibuprofeenia noin 40 %. Lääkeaineiden poistoa on kuitenkin hankala vertailla keskenään, sillä diklofenaakin pitoisuus kokeen alussa oli 25 mg/l ja ibuprofeenin 100 mg/l. Kummankin lääkkeen poistaminen oli kuitenkin tehokasta. (Fischer et al. (2015 a.)

Tutkimuksen perusteella membraanin pintaan saadun tasaisen katalyyttikerroksen ansiosta hydrofiiliset fotokatalyyttiset membraanit osoittivat korkeaa fotokatalyyttistä aktiivisuutta diklofenaakkia ja ibuprofeenia kohtaan ja hajottivat kumpaakin lääkeainetta. Erityisen hyvää puhdistusprosessissa oli se, että käytetty titaanidioksidi ei menettänyt fotokatalyyttistä aktiivisuuttaan. Vaikka tutkimuksessa saatiin hyviä tuloksia lääkeaineiden poistossa vesiliuoksesta, ehdotettiin tutkimuksessa fotokatalyyttisen prosessin liittämistä nanosuodatukseen vielä paremman puhdistustuloksen aikaansaamiseksi. (Fischer et al. (2015 a.)

6.2 UV-säteilyn ja hydroksyyli-radikaalien vaikutus membraaniin

Fotokatalyyssissä ultraviolettisäteily on yleisimmin käytetty säteily fotokatalyytin aktivoimiseen. Kun lääkkeitä poistetaan katalyyttisillä membraaneilla, tulee membraanin kestää

UV-säteilyä sekä fotokatalyysissä muodostuvia hydroksyyliiradikaaleja. Keraamiset membraanit soveltuisivat tähän tarkoitukseen, mutta ne ovat huomattavasti kalliimpia polymeerisiin membraaneihin verrattuina. (Ching et al. 2006.)

Molinari et al. (2000) ovat tutkineet UV-säteilyn vaikutusta polymeerisiin membraanikalvoihin fotokatalyyttisessä membraanireaktorissa. 11 polymeerimembraania altistettiin laboratoriossa UV-säteilylle 24 tunnin ajan. Kalvojen kestävyttä tarkkailtiin veden permeaattivuon kautta. Mikäli veden permeaattivuo oli UV-käsittelyn jälkeen noussut, oli membraani luultavasti hajonnut ja membraanin huokoskoko kasvanut. Tutkimuksessa polymeerimateriaaleista UV-säteilyä kestivät parhaiten polyakrylinitriili, polysulfoni + polypropyleeni ja fluoridi + polypropyleeni. Molinari et al. (2000) eivät kuitenkaan tutkineet membraanikalvojen kestävyttä hydroksyyliiradikaalien läsnäollessa. Lisäksi he olettivat, että fotokatalyyttisissä membraanin pinnalla oleva katalyyttikerros suojaa membraania UV-valolta.

Ching et al. (2006) ovat laajentaneet polymeerimateriaalien kestävyden tutkintaa UV-säteilyn lisäksi hapettaviin olosuhteisiin. Tutkimuksessaan he vertasivat laboratoriossa 10 eri polymeerimembraanin kestävyttä. Tutkittavat polymeerimembraanit on esitetty taulukossa III.

Taulukko III Ching et al. (2006) tutkimuksessa tutkittavat 10 eri polymeerimembraanimateriaalia ja niiden huokos- tai katkaisukoko.

Membraanimateriaali	Huokoskoko tai katkaisukoko
Polyvinyylideenifluoridi-Pall	0,1 µm
Polykarbonaatti	0,1 µm
Polypropeeni	0,1 µm
Polytetfluorieteeni	0,2 µm
Selluloosa-asetaatti	0,2 µm
Polyvinyylideenifluoridi (PVDFphopic)	0,22 µm
Polyvinyylideenifluoridi-MP	0,22 µm
Polyakrylinitriili	~40 kDa
Polyeetterisulfoni	50 kDa
Polysulfoni	600 kDa

Tutkimus tehtiin asettamalla membraanikalvot väärinpäin milliporevedellä täytettyyn astiaan. Intensiteetiltään $2,1 \text{ mW/cm}^2$ UV-valo kohdistettiin astiaan sen alapuolelta 7 cm etäi-

syydeltä. Membraanikalvoja säteilytettiin aluksi 24 h, mutta lopulta koetta jatkettiin kestävimpien kalvojen osalta 30 päivää. Vastaavasti membraanimateriaalin kestävyyttä hapettavissa olosuhteissa tutkittiin pitämällä membraania 10 päivää 200 mM H₂O₂-liuoksessa. Systemiin kohdistettiin lisäksi UV-säteilyä. Membraanimateriaalin kestävyyttä seurattiin puhtaan veden permeaattivuon kautta, joka testattiin ennen ja jälkeen kokeiden. Lisäksi membraanimateriaalin pinnan muutoksia seurattiin SEM-mikroskoopilla. (Ching et al. 2006.)

Ching et al. (2006) tutkimuksessa UV-säteilyä kestäivät parhaiten polytetrafluorieteeni (PTFE), polyvinyylideenifluoridi (PVDFphopic), hydrofiilinen polyvinyylideenifluoridi (PVDF-Pall) ja polyakryylinirtiili (PAN). Näiden membraanien rakenne ja ominaisuudet pysivät UV-säteilyn aikana melko tasaisina. Membraaneista kaikki eivät kuitenkaan kestäneet hapettavia olosuhteita, sillä esimerkiksi polyakryylinirtiilin rakenne hajosi hapettavissa olosuhteissa. Tutkimuksen mukaan UV-valoa käyttäviin fotokatalyyttisiin membraaneihin tutkittavista polymeerisistä membraaneista parhaiten soveltuvat polytetrafluorieteeni ja hydrofobinen polyvinyylideenifluoridi.

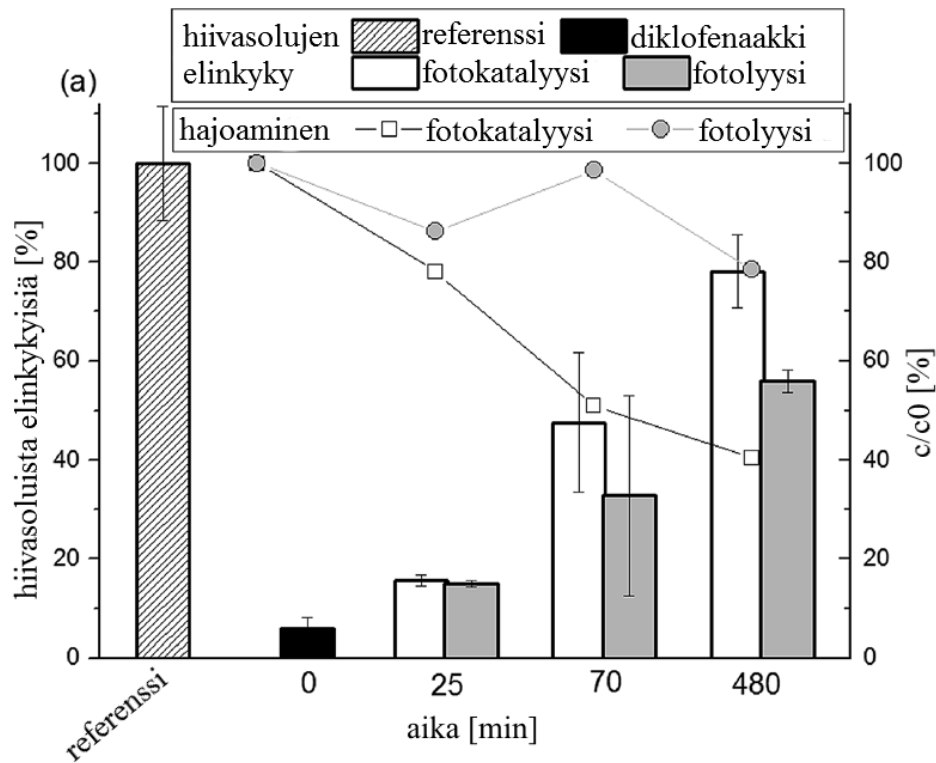
6.3 Lääkeaineiden hajotus

Kun fotokatalyyssissä syntyneet radikaalit hajottavat lääkeaineita, ei niiden hajoaminen aina vastaa esimerkiksi lääkeaineiden suunniteltua hajoamista elimistön aineenvaihdunnassa. Poistettaessa lääkeaineita katalyyttisillä membraaneilla, tulee ottaa huomioon lääkeaineiden hajotuksessa syntyvät mahdolliset haitalliset välituotteet ja niiden käsittely.

Fischer et al. (2015 b) ovat tutkineet diklofenaakin myrkyllisyyttä sen eri hajoamisvaiheissa. Diklofenaakkia hajotettiin fotokatalyyttisellä mikro-suodatusmembraanilla (TiO₂/PES) laboratoriossa. Diklofenaakin myrkyllisyys todettiin saattamalla se vesiliuoksessa kontaktiin leivinihiivan (*Saccharomyces cerevisiae*) kanssa. Hiivasolut reagoivat jo pieniin pitoisuuksiin myrkyllistä ainetta. Ennen fotokatalyyttistä reaktiota diklofenaakki oli näyteliuoksissa pitoisuudessa 25 mg/L. Tutkimuksessa hajotettiin diklofenaakkia vertailun vuoksi fotokatalyyttisen reaktion lisäksi fotolyysillä. Fotolyysissä syntyy radikaaleja, kun pysyvän yhdisteen sidokset katkeavat yhdisteen absorboidessa UV-säteilyä.

Fischer et al. (2015 b) tutkimuksessa käsittelemätön 25 mg/L pitoisuudessa ollut diklofenaakki oli odotetusti myrkyllinen ja lähes kaikki hiivasolut vahingoittuivat. Fotokatalyyttisen reaktion edetessä vahingoittuneiden hiivasolujen määrä väheni, joten myös diklofenaakin

myrkyllisyyden voidaan olettaa vähentyneen kun diklofenaakkia on hajotettu. Fischer et al. (2015 b) tutkimuksessa saatu diklofenaakin pitoisuuden pienentyminen ja vahingoittuneiden hiivasolujen määrä kokeen eri ajanhetkillä on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8 Fischer et al. (2015 b) tutkimuksessa saadut tulokset diklofenaakin hajoamisesta fotokatalyyssillä ja fotolyysillä. Tuloksista ilmenee myös elinkykyisten hiivasolujen määrä diklofenaakin hajoituksen eri vaiheissa.

Kuvan 8 mukaan diklofenaakin hajoitus on ollut tehokkaampaa fotokatalyyssillä kuin fotolyysillä. Mitä enemmän diklofenaakkia on hajotettu, sitä vähemmän vahingoittuneita hiivasoluja on ollut. Fotokatalyyssi ja fotolyysi ovat laskeneet vahingoittuneiden hiivasolujen määrää yhtä paljon noin 25 minuuttiin asti. Tästä eteenpäin fotokatalyyssi on kuitenkin hajottanut diklofenaakkia tehokkaammin kuin fotolyysi ja lopussa fotokatalyyssiä käyttävä prosessi on ollut hiivasolujen kannalta parempi. Hajotusprosessi on tutkimuksessa kuitenkin loppunut 480 minuutin kohdalle ja tällöin liuoksessa on vielä ollut myrkyllisiä komponentteja (soluista elinkykyisiä noin 80 %). Fischer et al. (2015 b) ovat kuitenkin sitä mieltä, että pidemmällä aikavälillä titaanidioksidia käyttävä fotokatalyyttinen membraani pystyisi poistamaan liuoksen myrkylliset komponentit.

Fischer et al. (2015 b) tutkimuksessa diklofenaakin myrkyllisyys on esitetty vain kolmessa eri mittauspisteessä (25, 70 ja 480 min). Mittauksista saa sellaisen kuvan, että liuoksen myrkyllisyys vähenee jatkuvasti eikä myrkyllisyys ole kasvanut missään kohdassa diklofenaakin hajotuksessa syntyvien välituotteiden takia. Mikäli tutkimuksessa olisi esitetty diklofenaakin myrkyllisyys useammalla näytteenotolla, kävisi tutkimuksesta ilmi diklofenaakin hajotuksessa syntyvien välituotteiden mahdollinen myrkyllisyys hajoamisen eri vaiheissa.

Rizzo et al.(2009) ovat osoittaneet, että hajotettaessa diklofenaakkia fotokatalyysillä, saatavan liuoksen myrkyllisyys kasvaa ajoittain syntyvien välituotteiden takia. Rizzo et al. (2009) tekemässä tutkimuksessa diklofenaakin hajotuksessa syntyneen liuoksen myrkyllisyyttä seurattiin laboratoriossa kahden tunnin ajan. Näytteenoton alusta 15–20 min kohdalla liuoksen myrkyllisyys kasvoi, mutta 30–60 minuutin kohdalla liuoksen myrkyllisyys väheni. Liuoksen myrkyllisyyden kasvu 20 minuutin kohdalla johtui myrkyllisten komponenttien syntymisestä ja liuoksen myrkyllisyyden väheneminen 30–60 minuutin kohdalla kertoi näiden komponenttien muuntumisesta vähemmän myrkyllisiksi. Rizzo et al. (2009) tutkimuksen perusteella diklofenaakin myrkyllisyys ei siis vähene jatkuvasti sen hajotessa.

Poistettaessa jätevedestä lääkeaineita katalyyttisillä membraaneilla, tavoitteena on tuottaa täysin myrkytön permeaatti. Mikäli tämä ei kuitenkaan ole mahdollista, pitää lääkeaineiden hapetus lopettaa siihen kohtaan, missä käsitelty liuos on vähiten myrkyllinen.

6.4 Membraanin likaantumisen vähentäminen

Membraanin likaantuminen aiheuttaa membraanin suodatuskapasiteetin alenemista, jolloin myös membraanin erotuskyky saattaa huonontua (Strathmann et al. 2006). Membraanin katalyyttisen aktiivisuuden uskotaan vähentävän membraanisudattimien likaantumista. Katalyyttisten membraanien hyödyntäminen voisi olla ratkaisu membraanisudattimen likaantumisen ehkäisyyn. (Fischer et al. 2015 a.)

Rahimpour et al. (2008) tutkimus tukee hyvin väitettä katalyyttien vaikutuksesta membraanin likaantumiseen. Rahimpour et al. (2008) tutkimuksessa verrattiin neljää eri ultrasuodatusmembraania laboratoriossa. Membraanit olivat: 1) PES-membraani ilman katalyyttiä. 2) PES-membraani, jonka huokosissa oli titaanidioksidia TiO_2 . 3) PES-membraani, jonka huokosissa oli titaanidioksidia TiO_2 ja johon kohdistettiin UV-säteilyä. 4) TiO_2 -päällystetty PES- membraani, johon kohdistettiin UV-säteilyä. Membraanien likaantumista seurattiin

proteiineja ja laktoosia sisältävän vesi-maito -seoksen läpäisyllä. Tätä verrattiin puhtaan veden vuon permeaattiin. Suodatukset tehtiin cross-flow -suodatuksella. Rahimpour et al. (2008) tutkimuksessa saadut tulokset suodatetun vesi-maito -seoksen vuosta on esitetty taulukossa IV.

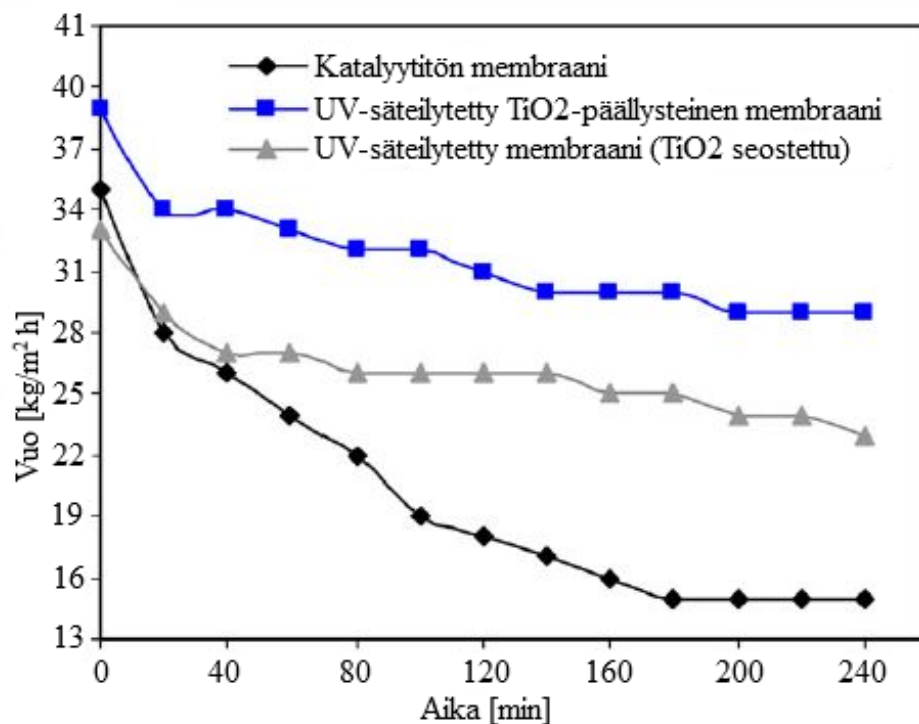
Taulukko IV Rahimpour et al. (2008) tutkimuksessa mitatut vuot ($\text{kg/m}^2\text{h}$) ultrasuodatuksella suodatetulle vesi-maito -seokselle. A= PES-membraani ilman katalyyttiä, B= TiO_2 -päällystetty PES-membraani, C= TiO_2 -päällystetty UV-säteilytetty PES-membraani. B:ssä ja C:ssä TiO_2 on kolmessa eri pitoisuudessa. (Rahimpour et al. 2008.)

UF aika (min)	A ($\text{kg/m}^2\text{ h}$)	TiO ₂ konsentraatio (wt.%)					
		B ($\text{kg/m}^2\text{ h}$)			C ($\text{kg/m}^2\text{ h}$)		
		2	4	6	2	4	6
0	35	31	31	30	32	33	31
20	28	26	28	25	28	29	27
40	26	25	26	25	27	27	26
60	24	24	25	24	26	27	24
80	22	24	25	23	26	26	24
100	19	23	24	23	25	26	24
120	18	23	23	23	25	26	23
140	17	23	23	22	25	26	23
160	16	22	23	21	24	25	22
180	15	22	22	21	24	25	22
200	15	21	22	20	23	24	22
220	15	21	21	20	23	24	21
240	15	20	21	20	22	23	21

Taulukon IV mukaan ultrasuodatuksen alkaessa titaaniidioksidia sisältävien membraanien vesi-maito -seoksen vuo on matalampi kuin katalyyttiä sisältämättömän membraanin. Tämä johtuu siitä, että TiO_2 lisäys membraanin pinnalle muutti membraanin rakennetta paljon huokoisemmaksi ja vesi-maito -seoksen sisältämät partikkelit pääsivät membraanin huokosiin aiheuttaen membraanin likaantumista. Kuitenkin suodatusajan kasvaessa katalyyttiä sisältävän membraanin likaantuminen oli paljon vähäisempää, kuin katalyyttiä sisältämättömän membraanin. Tämä johtui siitä, että katalyyttiä sisältämätön membraani likaantui siten, että membraanin pinnalle muodostui kakkukerros suodattavan liuoksen mukana tulleista partikkeleista. Tämän katsottiin likaannuttavan paljon enemmän membraania kuin katalyyttiä sisältävien membraanien likaantuminen partikkeleiden kertymisestä membraanin huokosiin. Näin ollen TiO_2 lisäys muuttaa membraanin rakennetta, jolloin membraani likaantuu paljon vähemmän kuin katalyyttiä sisältämätön membraani. (Rahimpour et al. 2008.)

Myös katalyyttiä sisältävän UV-säteilytetyn membraanin vuo on korkeampi kuin membraanin, jossa on katalyyttiä, mutta johon ei ole johdettu UV-säteilyä. Näin ollen UV-säteilyllä katsotaan olevan vaikutusta likaantumiseen. Taulukon V mukaan myös katalyytin pitoisuus ei välttämättä paranna membraanin vuota, vaan parhaimmat tulokset on saatu titaanidioksidin massaosuuden ollessa 4 m-%. Tämä johtuu luultavasti siitä, että TiO₂ massaosuuden ollessa 6 m-% katalyyttipartikkelit tukkivat membraanin huokoset aiheuttaen resistanssia suodatettavaa liuosta kohtaan. Näin liuos ei pääse hyvin membraanin läpi ja vuo pienenee. (Rahimpour et al. 2008.)

Rahimpour et al. (2008) tuloksista voidaan vertailla katalyyttiä sisältäviä ja UV-säteilytettyjä PES-membraaneja. Vesi-maito -seoksen vuo näillä kahdella membraanilla on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9 Rahimpour et al. (2008) tutkimuksessa mitatut vesi-maito -seoksen vuot katalyyttiä sisältämättömälle ja kahdelle katalyyttiä sisältävälle membraanille.

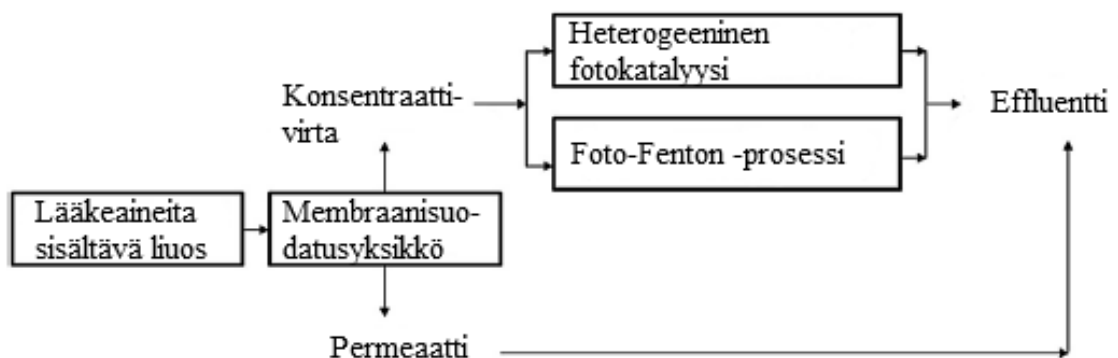
Kuvan 9 mukaan parhaiten likaantumisen ehkäisyssä toimi membraani, jossa katalyytti oli liitetty membraanin pinnalle. Kun katalyytti on membraanin pinnalla, pääsevät katalyyttipartikkelit reagoimaan fotokatalyysissä paljon paremmin kuin membraanin huokosissa olevat katalyytit. (Rahimpour et al. 2008.)

6.5 Konsentraattivirran käsittely

Jatkuvatoimisessa membraanisuoatukseen sisältävässä jätevedenpuhdistuksessa syntyy lääkeaineista puhdistetun tuotevirran lisäksi membraanin läpäisemätön konsentraatti. Konsentraatti sisältää puhdistusyksikköön syötettävästä virrasta poistetut lääkeaineet. Biologiset vaiheet konsentraatin käsittelyssä voivat olla tehottomia lääkeaineiden osalta ja lääkeaineet voivat päätyä vesistöihin käsitellyn konsentraatin mukana (Zhou et al. 2010).

Yksi katalyyttisen membraanin sovelluskohde on fotokatalyyttinen membraanireaktori, jossa fotokatalyyysi on erillisenä membraanisuoatuksesta (Callucci et al. 2011). Tällaista prosessia voidaan soveltaa jätevedenpuhdistuksessa jatkuvatoimisesta suoatuksesta saadun konsentraatin käsittelyyn. Prosessin toimivuutta lääkeaineiden poistoon jätevedestä ovat tutkineet esimerkiksi Martinez et al. (2013).

Martinez et al. (2013) tutkimuksessa fotokatalyyysi liitettiin nanosuoatukseen ja käänteis-osmoosiin. Tutkimuksen lähtökohtana oli, että membraanisuoatusta poistaa suurimman osan lääkeaineista ja lääkeaineet siirtyvät konsentraattiin. Jotta lääkeaineet sisältävä konsentraattivirta voitaisiin tehdä haitattomaksi, liitettiin fotokatalyyysi prosessiin membraanisuoatuksen jälkeen. Fotokatalyyttisessä prosessissa vertailtiin heterogeenistä fotokatalyyysiä ja foto-Fenton -prosessia. Tutkimuksessa tutkittavat lääkeaineet olivat diklofenaakki, sulfametoksatsoli, hydroklooritiatsidi, nikotiini, 4-asetamidoantipyriini ja ranitidiinihydrokloridi. Tutkimuksen koelaitteisto on esitetty alla kuvassa 10.



Kuva 10 Martinez et al. (2013) tutkimuksessa käytetty koelaitteisto, joka sisältää membraanisuoatatusyksikön ja kaksi erilaista fotokatalyyttistä prosessia.

Jokaista lääkeainetta syötettiin membraanisuodatukseseen pitoisuudessa 10 mg/l. Tutkimuksessa käänteisosmoosin erotustehokkuus oli odotusten mukaisesti parempi kuin nanosuodatuksessa. Kummankin membraanisuodatuksen jälkeen lääkeaineita oli kuitenkin poistettu tehokkaasti (99,5-prosenttisesti), sillä lääkeaineet esiintyivät alle 0,5 mg/l pitoisuuksissa saaduissa permeaateissa.

Membraanisuodatuksesta saatu konsentraattivirta on johdettu katalyyttiseen prosessiin, jossa Martinez et al. (2013) tavoite on ollut lääkeaineiden hajottaminen hiilidioksidiksi ja vedeksi. Heterogeenisessä fotokatalyysissä katalyyttinä toimi TiO_2 , foto-Fenton -prosessissa raudan oksidi Fe_2O_3 yhdessä vetyperoksidin H_2O_2 kanssa. Kummassakin prosessissa katalyytti on aktivoitu UV-säteilyllä ($\lambda < 320$ nm).

Kummatkin fotokatalyyttiset prosessit toimivat membraanisuodatuksen kanssa. Integroidussa systeemissä membraanisuodatuksista nanosuodatus oli hieman käytännöllisempi käänteisosmoosiin verrattuna, sillä nanosuodatuksessa ei tarvittu niin suurta suodatuspainetta ja pitkää suodatusaikaa. Heterogeeninen fotokatalyysi ja foto-Fenton prosessi poistivat tehokkaasti lääkeaineita, sillä lääkeaineet poistuivat konsentraattivirrasta 80–100-prosenttisesti. Lääkeaineiden hajotus fotokatalyysillä kesti noin 6 tuntia. Kun tarkastellaan kaikkien lääkeaineiden hajotusta, voidaan foto-Fenton -prosessin sanoa olevan hieman tehokkaampi kuin titaanidioksidia hyödyntävä fotokatalyysi, sillä fotokatalyysi ei poistanut nikotiinista kuin noin puolet alkuperäisestä määrästä. (Martinez et al. 2013.)

Martinez et al. (2013) tutkimuksesta voidaan päätellä, että erillään olevat membraanisuodatus ja fotokatalyyttinen prosessi on yksi sovellus kokonaisvaltaisen lääkeaineiden puhdistustuloksen saamiseksi jatkuvatoimisessa membraanisuodatuksessa. Integroidun systeemin myötä lääkeaineet saadaan erotettua permeaatista ja hajotettua konsentraatissa. Fotokatalyyttistä prosesseista membraanisuodatuksen kanssa käytettäväksi sopivat sekä foto-Fenton prosessi että titaanidioksidia katalyyttinä käyttävä heterogeeninen fotokatalyysi.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä kandidaatintyössä tarkasteltiin katalyyttisten membraanien soveltuvuutta lääkeaineiden poistoon yhdyskuntajätevedestä. Työn tavoitteena oli selvittää, onko katalyyttisen prosessin ja membraanisuodatuksen yhdistelmällä hyötyjä jätevedenpuhdistusprosessin ja lääkeaineiden poiston kannalta. Työ keskittyi katalyyttisistä prosesseista fotokatalyysiin.

Kirjallisuustyössä tarkasteltiin kahta erilaisia fotokatalyyttistä prosessia ja niiden toimivuutta membraanisuodatuksen kanssa. Työssä tutkittiin, miten fotokatalyyttisen prosessin eri ominaisuudet vaikuttavat membraaniin. Tutkittavia ominaisuuksia olivat käytettävä katalyytti, UV-säteily ja syntyvät hydroksyyliiradikaalit. Katalyyttisen membraanin hyötyjä tarkasteltiin lääkeaineiden hajoamisen, membraanikalvon likaantumisen vähentämisen ja membraanisuodatuksen konsentraattivirran käsittelyn kautta.

Fotokatalyyttinen prosessi voidaan yhdistää minkä tahansa paine-eroon perustuvan membraanisuodatuksen kanssa. Käänteisosmoosi on erotustehokkuudeltaan paras suodatusmuoto, mutta fotokatalyyttinen prosessi yhdistettynä mikro- tai ultrasuodatukseseen on myös osoittanut korkeita erotustehokkuuksia esimerkiksi diklofenaakin ja ibuprofeenin osalta. Katalyyttinen prosessi ja membraanisuodatus voidaan pitää myös erillään. Tällöin saadaan tehostettua membraanisuodatuksen toimintaa, sillä fotokatalyyttinen prosessi membraanisuodatuksen jälkeen hajottaa jatkuvatoimisessa cross-flow -suodatuksessa syntyvän konsentraattivirran sisältämät lääkeaineet. Hajotettaessa katalyyttisellä membraanilla lääkeaineita, tulee prosessin turvallisuuden kannalta olla hyvin selvillä lääkeaineiden hajotuksessa syntyvistä myrkyllisistä välituotteista.

Jotta fotokatalyyttinen membraani osoittaisi korkeaa fotokatalyyttistä aktiivisuutta lääkeaineita kohtaan, on katalyytin määrä optimoitava hajotusprosessin kannalta. Myös katalyytin liittämistapa membraaniin vaikuttaa fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen. Hajotettaessa lääkeaineita fotokatalyyttisellä membraanilla, on lääkeaineen lähtöpitoisuudella vaikutus lääkeaineen hajoamisnopeuteen. Kun hajotettavaa lääkeainetta on paljon, vie enemmän aikaa saada hajotettua se.

Fotokatalyyttisessä prosessissa käytettävä UV-säteily ja syntyvät hydroksyyliiradikaalit voivat vahingoittaa membraanimateriaalia. Keraamiset materiaalit kestäisivät näitä olosuhteita-

paremmin, mutta ovat kalliimpia polymeereihin verrattuna. Polymeerimateriaaleista esimerkiksi polytetrafluorieteeni ja hydrofobinen polyvinyylideenifluoridi kestävät UV-säteilyä ja hydroksyyliiradikaaleja.

Vaikka fotokatalyyttinen prosessi yhdistetään membraanisuodatukseen lääkeaineiden hajottamiseksi, on fotokatalyyttisellä prosessilla etuja myös membraanin likaantumisen kannalta. Vaikka aihetta ei ole tutkittu vielä paljon, voidaan sanoa TiO_2 -katalyytin ja UV-säteilyn käytön vähentävän membraanin likaantumista. Jotta membraanin likaantumista saataisiin vähennettyä, on löydettävä oikea pitoisuus käytettävälle katalyytille sekä sijoitettava katalyyttikerros membraanin pintaan membraanin huokosten sijasta.

Fotokatalyyttisiä membraaneja olisi hyvä testata jätevedenpuhdistusprosesseissa laitosmitataavassa jotta nähtäisiin, saavutetaanko katalyyttisten membraanien käytöllä jätevedenpuhdistuksessa ja lääkeaineiden poistossa samanlaisia etuja kuin laboratoriossa. Samalla myös puhdistetussa jätevedessä ja vesistöissä esiintyvien lääkeaineiden lainsäädäntöä pitäisi tiukentaa, jotta jätevedenpuhdistamoilla investoitaisiin uusiin tekniikkoihin. Fotokatalyyttisiä membraaneja voisi myös soveltaa toimimaan näkyvän valon aallonpituuksilla. Tällöin UV-valoa ei tarvittaisi prosesseihin ja UV-valoa kestävämmät membraanimateriaalit voitaisiin ottaa käyttöön. Tärkeintä olisi kuitenkin kasvattaa ihmisten tietoisuutta lääkeaineiden vaarallisuudesta. Näin lääkeaineita ei hävitettäisi väärin ja niiden kulkeutuminen jätevedenpuhdistamoille vähenisi.

LÄHDELUETTELO

- Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A. 2010. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311–330
- Alonso E., Santos A., Solis G.J., Riesco P. 2001. On the feasibility of urban wastewater tertiary treatment by membranes: a comparative assesment. *Desalination* 141(2001) 39–51.
- Andersson J., Woldegiorgis A., Remberger M., Kaj L., Ekheden Y., Dusan B., Svenson A., Brorström—undén E., Dye C., Schlabach M. 2006. Results from the Swedish National Screening Programme 2005. Subreport 1: Antibiotics, Anti-inflammatory substances, and Hormones. IVL Report B1689.
- Apteekkariliitto 2010 [verkkajulkaisu]. Yhä harvempi säilyttää lääkkeet oikein -artikkeli. [viitattu 15.2.2016]. Saatavilla: <http://www.apteekkariliitto.fi/media/tiedotteet/2011/yha-harvempi-sailyttaa-laakkeet-oikein.html>
- Arruebo M., Mallada R., Pina M. Zeolite Membranes: Synthesis, Characterization, Important Applications, and Recent Advances. Julkaistu *Handbook of Membrane Separations -kirjassa* 2011. 7: 269–323 .
- Arola K., Mänttari M. 2013. Membraanisuoatituksen hyödyntäminen kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa. Case: Parikkalan Särkisalmen jätevedenpuhdistamo.
- Baker R.W.2004. *Membrane Technology and applications*. Second edition. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0–07–135440–9.
- Bond G. C. 1987. *Heterogeneous Catalysis. Principles and Applications*. Second edition. Oxford University Press. 176s. ISBN 0–19–855526 –1 .
- Callucci F., Basile A. Hai F.I. 2011. A Review of Membrane Reactors. Julkaistu *Membranes for Membrane Reactors -kirjassa* 2011. Introduction:1–61.
- Carlsson C, Johansson AK, Alvan G, Bergman K, Kühler T. 2006. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? *Sci Total Environ* 2006, 364:67–87

- Carp O., Huisman C.L., Reller A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- Chin S.S., Chiang K., Gordon Fane A. 2006. The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process. *Journal of Membrane Science* 275 (2006) 202–211.
- Daneshvar A, Svanfelt J, Kronberg L, Weyhenmeyer GA. 2012. Neglected sources of pharmaceuticals in river water - footprints of a Reggae Festival. *J Environ Monit* 2012;14:596–603
- Darowna D., Gondzewska S., Morawski A.W., Mozia S. 2014. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from primary and secondary effluents in a photocatalytic membrane reactor. *J Chem Technol Biotechnol* 2014; 89:1265–1273
- European Parliament News 2013 [verkkojulkaisu]. Surface waters: 12 new controlled chemicals, three pharmaceuticals on watch list. [Viitattu 19.2.2016]. Saatavilla: <http://www.europarl.europa.eu/news/en/news-room/20130701IPR14760/Surface-waters-12-new-controlled-chemicals-three-pharmaceuticals-on-watch-list>
- Fischer K., Grimm M., Meyers J., Dietrich C., Gläser R., Schulze A. 2015 a. Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal drugs from water. *Journal of Membrane Science* 478 (2015) 49–57.
- Fischer K., Kühnert M., Gläser R., Schulze A. 2015 b. Photocatalytic degradation and toxicity evaluation of diclofenac by nanotubular titanium dioxide-PES membrane in a static and continuous setup. *Royal Society of Chemistry* 2015, 5, 16340–16348.
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63 (2008) 515–582.
- Ghiselli G., Jardim W.F., Litter M.I., Mabsilla H.D. 2004. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167 (2004) 59–67.
- Green R.E., Newton I., Shultz S., Cunningham A.A., Gilbert M., Pain D.J., Prakash V. 2004. Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent. *Journal of Applied Ecology* 2004, 41:793–800

Guizard C., Amblard P. Current status and Prospects for Ceramic Membrane Applications. Julkaistu Handbook of Membrane Separations -kirjassa 2009. 6:139–179.

Gutman R. G., 1987. Membrane Filtration: The Technology of Pressure-driven Crossflow Processes. IOP Publishing Ltd 210s. ISBN 0–85274–522–2

Hannuksela M. Fotokatalyysi matkalla tieteiskirjallisuudesta käytäntöön. [verkkojulkaisu] Duodecim 2006;122–1845–7. [viitattu 25.3.2016]. Saatavilla: <http://www.terveyskirjasto.fi/xmedia/duo/duo95902.pdf>

Herrmann J-M. 2010. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 216 (2010) 85–93.

Pinnekamp J., Friedrich H. Membrane Technology for Waste Water Treatment. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen & Ministerium für Umwelt und Naturschutz. 2003. German edition 347s. ISBN 3–939377–00–7.

Kaaro J. Tiede-lehti 13/2009. [verkkojulkaisu]. Lääkecocktail maustaa vesistöt –artikkeli. [viitattu 15.2.2016]. Saatavilla: http://www.tiede.fi/artikkeli/jutut/artikkelit/laakecocktail_maustaa_vesistot

Kallioinen M. 2012. [verkkojulkaisu]. Uudet havainnointityökalut membraanien likaantumisen reaaliaikaiseen seurantaan. [viitattu 12.3.2016]. Saatavilla: <https://tapahtumat.tekes.fi/uploads/5f93f110/Kallioinen-4120.pdf>

Kronberg L., Brozinski J-M., Mannio L. Duodecim-lehti 2012 [verkkojulkaisu]. Mihin lääkaineet päätyvät ympäristössä –artikkeli. [viitattu 20.2.2016]. Saatavilla:http://www.duodecimlehti.fi/web/guest/arkisto?p_p_id=Article_WAR_DL6_Articleportlet&p_p_action=1&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&viewType=viewArticle&tunnus=duo10367

Kuokkanen A., Niemelä A. Vesitalous-lehti 3/2014. [verkkojulkaisu]. Jäteveden tertiäärikäsittelyn vaikuttavuus ja käyttökustannukset. [viitattu 1.3.2016]. Saatavilla: http://www.vesitalous.fi/wp-content/uploads/2014/05/Vesitalous_1403_nettili_72.pdf

Laitinen R., Toivonen J. 2007. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 17. painos. Otatieto. 339s. ISBN 978–951–672–242–2.

Lindholm-Lehto P., Ahkola H., Knuutinen J., Herve S. 2015. Occurrence of pharmaceuticals in municipal wastewater, in the recipient water, and sedimented particles of northern lake Päijänne. *Environmental Science and Pollution Research* 2015, 22:17209–17223

LUT-uutiset 23.3.2015. [verkkajulkaisu]. Lääkeainejäämät voidaan poistaa jätevedestä yli 95 prosenttisesti. [viitattu 30.3.2016]. Saatavilla: http://www.lut.fi/uutiset/-/asset_publisher/h33vOeufOQWn/content/laakeainejaamat-voidaan-poistaa-jatevedesta-yli-95-prosenttisesti

Martinez F., Lopez-Munoz M.J., Aguado J., Melero J.A., Arsuaga J., Sotto A., Molina R., Segura Y., Pariente M.I., Revilla A., Cerro L., Garenas G. 2013. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation process for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water research* 47 (2013) 5647–5658.

Molinari R., Mungari M., Drioli E., Di Paola A., Loddo V., Palmisano L., Schiavello M. 2000. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catalysis Today* 55 (2000) 71–78.

Mulder M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Second Edition. Kluwer Academic Publishers. 564s. ISBN 0–7923–4247–X (HB).

Park H-D., Chang I-S., Lee K-J. 2015. *Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. IWA Publishing. 429s. ISBN 978–1–4665–9037–3.

Partanen K., Lassi U. 2008.[verkkajulkaisu]. Highbio-Interreg pohjoinen 2008–2011. Projekti-info 59. Katalyyttien valmistus. [viitattu 20.3.2016]. Saatavilla: https://ciweb.chydenius.fi/project_files/HighBio%20projekti%20INFO/INFO%20HighBio%20F59.pdf

Prakash, V., Pain, D.J., Cunningham, A.A., Donald, P.F., Prakash, N., Verma, A., Gargi, R., Sivakumar, S. & Rahmani, A.R. 2003. Catastrophic collapse of Indian white-backed Gyps bengalensis and long-billed Gyps indicus vulture populations. *Biological Conservation*, 109, 381–390 Powell N. [verkkajulkaisu]. Membrane technology in wastewater treatment: Tertiary membrane filtration (TMF) systems, an economically attractive alternative to membrane bioreactors (MBR). [viitattu 2.3.2016]. Saatavilla: http://www.membraneconsultant.com/MBR-Tertiary_UF_Comparison.pdf

Rahimpour A., Madaeni S.S., Taheri A.H., Mansourpanah Y. 2008. Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 313 (2008) 158–169.

Rizzo L., Meroc S., Kassinos D., Guida M., Russo F., Belgiorno V. 2008. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research* 43 (2009) 979–988.

Sahar E., David I., Gelman Y., Chikurel H., Aharoni A., Messalem R., Brenner A. 2010. The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. *Desalination* 273 (2011) 142–147.

Strathmann H., Giorno L., Drioli E. 2006. *An Introduction to Membrane Science and Technology*. Consiglio nazionale delle ricerche. Institute on Membrane Technology, CNR-ITM at University of Calabria. 394s.

Taheran M., Brar S.K., Verma M., Surampalli R.Y., Zhang T.C., Valero J.R. 2015. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of the Total Environment* 547 (2016) 60–77.

Ulbricht M., 2006. Advanced functional polymer membranes. *Polymer* 47 (2006) 2217–2262

Vieno N. 2007. Occurrence of Pharmaceuticals in Finnish Sewage Treatment Plants, Surface Waters, and Their Elimination in Drinking Treatment Processes. *Väitöskirja*. Tampere University of Technology. Tampere. 117 s.

Vieno N. 2014. Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla -hankkeen loppuraportti. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 34 2014.

Zhang Y. 2015. Modification of Photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment. *Väitöskirja*. Lappeenranta University of Technology. Lappeenranta. 133 s.

Zhou T., Lim T-T., Chin S-S., Fane A.G. 2010. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 932–939.

Äystö L., Mehtonen J., Kalevi K. 2014. Kartoitus lääkeaineista yhdyskuntajätevedessä ja pintavedessä. Kulutuksen ja tuotannon keskus, Suomen ympäristökeskus.