

Tekniikan kandidaatintyö

LÄÄKEJÄÄMIEN POISTO JÄTEVESISTÄ ADSORPTIOLLA

Lappeenranta 2021

Siiri Asumalahti

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto

LENS School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Siiri Asumalahti

Lääkejäämien poisto vesistöistä adsorptiolla

Kandidaatintyö

Kevät 2021

25 sivua, 9 kuvaa ja 4 taulukkoa

Työn ohjaaja: Mika Mänttari

Hakusanat: Adsorptio, vedenpuhdistus, jätevesi, jäteveden käsittely

Työssäni tutkin erilaisia adsorptiomateriaaleja ja adsorbentteja. Työn tavoitteena oli arvioida kirjallisuuden perusteella tehokkain adsorptiomekanismi lääkejäämien poistoon vedenpuhdistuksessa. Adsorptio on yleinen keino orgaanisen aineen poistoon jätevedenpuhdistuksessa. Adsorption tyyppejä on monia, mutta vain muutamaa hyödynnetään yleisesti lääkejäämien poistossa vedestä. Lääkejäämien määrä sekä Suomen vesistöissä että Itämeressä on kasvussa ja on ylittänyt sallitut raja-arvot. Tutkin työssäni myös adsorbenteista syntyvää adsorptiojätettä ja sen vaikutusta ympäristöön.

Adsorbentteja on monen tyyppisiä, mutta lääkejäämien erottamiseen jätevedestä sopivat parhaiten aktiivihiili, hiilinanoputket ja polymeerihartsit. Nämä adsorbentit ovat poolittomia tai vain hyvin heikosti poolisia, joten ne pystyvät adsorboimaan lääkejäämät jätevedestä adsorboimatta itseensä runsaasti vesimolekyylejä, ollen siis tehokkaimmat vaihtoehdot lääkejäämien adsorbointiin. Hiilinanoputkia ja polymeerihartseja voidaan valmistaa vain synteettisistä materiaaleista, kun taas aktiivihiiltä voidaan valmistaa uusiutuvista luonnonvaroista kuten pähkinänkuorista ja sahanpurusta. Vaikka hiilinanoputkien ja polymeerihartsien käyttöikä adsorbentteina olisikin pidempi, ne päätyvät elinkaarensa

lopussa jätteeksi, kun taas biopohjaisista aineista valmistettu aktiivihiili on ympäristöystävällisempi ratkaisu.

SISÄLLYS

LYHENNELUETTELO	5
1 JOHDANTO	6
2 MATERIAALIT JA MENETELMÄT.....	7
3 LÄÄKKEET	7
3.1 LÄÄKEJÄÄMIEN KULKEUTUMINEN VESISTÖIHIN.....	10
4 ADSORPTIO	11
4.1 FYSISORPTIO	12
4.2 KEMISORPTIO.....	12
4.3 ADSORPTIOON VAIKUTTAVAT TEKIJÄT.....	13
5 ADSORBENTIT.....	14
5.1 AKTIIVIHILI	15
5.2 POLYMEERIHARTSIT	17
5.3 KITOSAANI.....	17
5.4 ZEOLIITIT.....	17
5.5 HIILINANOPUTKET	18
5.6 ALUMIINIOKSIDI.....	19
6 VEDENPUHDISTUS	19
6.1 ADSORPTIOPROSESSI VEDENPUHDISTUKSESSA.....	20
6.2 ERI ADSORBENTIT VEDENPUHDISTUKSESSA.....	22
7 ADSORPTIOJÄTE.....	22
8 JOHTOPÄÄTÖKSET	23
9 LÄHTEET.....	25

LYHENNELUETTELO

DEHP	Di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti
HBCDD	Heksabromisyklododekaani
PAH	Polisykliset aromaattiset hiilivedyt
PFOS	Perfluorioktaanisulfonaatti
PNEC	Predicted no-effect concentration
RQ	Riskiosamäärä
PS-DVB	Divinyylibentseenillä silloitettu polystyreeni
GAC	Granulated active carbon
PAC	Powdered active carbon

1 JOHDANTO

Lääkejäämien määrä vesistöissä on ollut kasvussa jo pitkään, ja vaikka lääkejäämien pitoisuudet vesistöissä ovat hyvin pieniä, liiallisina pitoisuuksina ne voivat silti uhata vesiekosysteemejä ja niiden monimuotoisuutta. Ennen lääkkeen myyntiä sen sivuvaikutuksia ihmisiin ja eläimiin tutkitaan kattavasti, mutta sivuvaikutukset ympäristöön jäävät usein tuntemattomiksi. Maailmanlaajuisesti käytössä on tuhansia erilaisia lääkkeitä, ja lääkkeiden käytön määrä on koko ajan kasvussa. Vuonna 2018 Suomessa myytiin 3,2 miljardilla eurolla lääkkeitä, joka oli 6,8 prosentin kasvu vuodesta 2017 (Fimea 2018). Lääkejäämiä kulkeutuu vesistöihin monilla eri tavoin, ja lääkejäämien aiheuttamiin ongelmiin on havahduttu ajan kuluessa. 2010-luvun puolivälissä Suomessa aloitettiin lääkejäämien tarkkailu yhdeksässä eri vesistöissä (Ikävalko 2015).

Adsorptio on vedenkäsittelyssä yleisesti käytössä oleva menetelmä, jolla poistetaan vedestä epäpuhtauksia. Adsorptiossa vedessä olevat epäpuhtaudet eli adsorbaatit kiinnittyvät yksittäisiin adsorbentteihin, joita syötetään veteen. Adsorptio voi olla ilmiönä fysikaalinen (fysisorptio) tai kemiallinen (kemisorptio).

Työssäni perehdyn erilaisiin adsorptiomateriaaleihin ja adsorbentteihin, sekä niillä tapahtuviin adsorptiomekanismeihin. Työssäni pyrin myös arvioimaan kirjallisuuden perusteella tehokkaimman adsorptiomekanismin lääkejäämien poistoon vedenpuhdistuksessa. Kun lääkeaine on sitoutunut adsorbenttiin, adsorbentista syntyy adsorbenttijätettä. Tutkin työssäni myös tämän adsorbenttijätteen poistettavuutta vedestä ja kyseisen adsorbentin aiheuttamaa ympäristökuormaa.

Tämä kandidityö on kirjallisuuspohjainen työ, joka on koottu jo tehtyjä tutkimuksia lähteenä käyttäen. Työtä varten lähteitä on etsitty suurilta osin LUT Primo:n tietokannoista. Tutkimuksen tärkein teema on lääkejäämien poistettavuus vedestä adsorption avulla.

2 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tämän kandidaatintyön asiasisältö on koottu jo tehdyistä tutkimuksista, jotka on koottu erilaisista tietokannoista ja kirjallisuuslähteistä. Yleisimmät tietokannat, joista tietoa on etsitty ovat LUT Primo, Science Direct ja Scopus. Lähteinä on lisäksi käytetty myös erilaisia uutisia ja artikkeleita.

3 LÄÄKKEET

Suomessa on myönnetty myyntilupa yli 9500 lääkevalmisteelle (Fimea 2021). Lääkkeet ovat biologisesti voimakkaita kemikaaleja, jotka pienissäkin pitoisuuksissa vaikuttavat kohteeseensa (Carlsson et al 2009). Ne ovat vaarallisia ympäristölle, koska niiden hajoaminen luonnossa voi kestää pitkään ja ne voivat kertyä esimerkiksi kalojen sappinesteeseen. Niiden kertyvyys eliöihin vaihtelee kuitenkin suuresti riippuen lääkeaineesta ja kohde-eliöstä (Haapkylä 2015). Euroopan Unioni tarkkailee lääkejäämien pitoisuutta vesistöissä, mutta kaikki lääkkeet eivät ole ympäristölle yhtä haitallisia. EU:n prioriteettilistalla nimetään 45 vesistöissä esiintyvää haitallista yhdistettä. Näistä aineista 21 on määritelty vaarallisiksi lääkeaineiksi. Tämä lista on esitetty alla olevassa taulukossa I.

Taulukko I. Euroopan Unionin prioriteettilistan haitalliset yhdisteet

Numero	CAS-numero	EU-numero	Prioriteettiaineen nimi
1	120-12-7	204-371-1	antraseeni
2	ei sovelleta	ei sovelleta	bromatut difenyylietterit
3	7440-43-9	231-152-8	kadmium ja kadmiumyhdisteet
4	85535-84-8	287-476-5	kloorialkaanit, C ₁₀₋₁₃
5	117-81-7	204-211-0	DEHP
6	115-29-7	204-079-4	endosulfaani
7	118-74-1	204-273-9	heksaklooribentseeni
8	87-68-3	201-765-5	heksaklooributadieeni
9	608-73-1	210-168-9	heksakloorisykloheksaani

10	7439-97-6	231-106-7	elohopea ja elohopeayhdisteet
11	ei sovelleta	ei sovelleta	nonyylifenolit
12	608-93-5	210-172-0	pentaklooribentseeni
13	ei sovelleta	ei sovelleta	PAH
14	ei sovelleta	ei sovelleta	tributyylitinayhdisteet
15	1582-09-8	216-428-8	trifluraliini
16	115-32-2	204-082-0	dikofoli
17	1763-23-1	217-179-8	PFOS
18	124495-18-7	ei sovelleta	kinoksifeeni
19	ei sovelleta	ei sovelleta	dioksiinit ja dioksiinin kaltaiset yhdisteet
20	ei sovelleta	ei sovelleta	HBCDD
21	76-44-8/1024-57-3	200-962-3/213-831-0	heptakloori ja heptaklooriepoksidi

Lääkeaineiden riskejä luokitellaan myös niiden PNEC-arvon avulla. PNEC-arvo tarkoittaa vesistössä aineen arvioitua haitatonta pitoisuutta, eli jos lääkeaineen pitoisuus vesistössä on pienempi kuin sen PNEC-arvo, sen ei vaikuta negatiivisesti vesistöön. Riskiosamäärä eli RQ-arvo kuvaa haitallisen yhdisteen aiheuttamaa riskiä vesistössä. Mitä suurempi RQ on, sitä suurempi on haitallisten ympäristövaikutusten esiintymisen riski. (Äystö et al a 2020) Taulukossa II on esitetty joidenkin lääkeaineiden PNEC-arvot, RQ-arvot ja vuonna 2019 mitatut pitoisuudet Suomen vesistöissä sekä Itämeressä. Taulukosta II nähdään, että sekä Suomen vesistöissä että Itämeressä on runsaasti lääkeaineita, joiden pitoisuudet ylittävät niille asetetut rajat. Rajat ylittävien pitoisuuksien takia lääkeaineiden poisto vedenpuhdistuksen yhteydessä on tärkeää, jotta lääkeaineet eivät kulkeudu Suomen vesistöihin tai Itämereen.

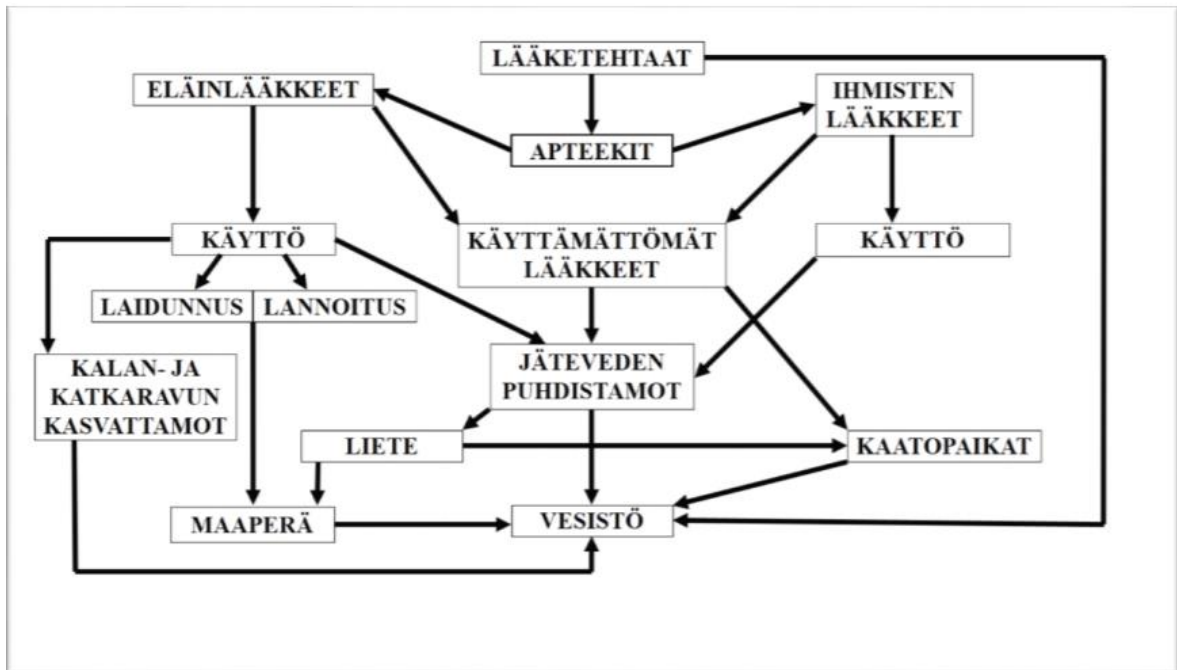
Taulukko II. Lääkeaineiden PNEC-arvot, RQ-arvot ja mitatut pitoisuudet Suomen vesistöissä sekä Itämeressä (Äystö et al 2019)

Lääkeaine	RQ	PNEC ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Mitattu ympäristöpitoisuus($\mu\text{g}/\text{l}$)	
			Suomi	Itämeri
Infektiolääkkeet				
Atsitromysiini	1000	0,00009	0,0015 (4/48)	ND (0/4)**
Klaritromysiini	1,8	0,04	0,002 (26/48)	0,00027 (2/104)
Klotrimatsoli	320000	0,00000005	ND	0,00042 (2/2)
Siprofloksasiini	52	0,005	0,034 (3/15)	ND (0/4)
Tetrasykliini	2,6	0,09	0,002 (1/18)	ND (0/51)
Trimetopriimi	27	0,0058	0,0013 (21/32)	0,00023 (2/18)
Sydän- ja verisuonisairauksien lääkkeet				
Metoprololi	8,2	0,1	0,0038 (35/41)	0,014 (20/141)
Atorvastatiini	2,3	0,19	ND (0/20)	ND (0/2)
Tulehduskipulääkkeet ja kipulääkkeet				
Diklofenaakki	10	0,02	0,022 (60/92)	0,0002 (61/254)
Ibuprofeeni	150	0,2	0,015 (18/27)	0,0061 (14/161)
Parasetamoli	53	1	0,02 (1/8)	0,20 (4/4)
Keskushermostoon vaikuttavat lääkkeet				
Oksatsepaami	67	0,0019	0,0003 (3/3)	0,0004 (11/69)
Sitalopraami	28	0,00635	0,001 (5/9)	0,0023 (2/4)
Hormonitoimintaan vaikuttavat lääkkeet				
17 α - etinyyliestradioli	9,5	0,00035	0,00018 (5/77)	0,00024 (2/107)
17 β -estradioli	40000	0,00008	ND (0/77)	0,0011 (1/65)
Noretisteroni	7,7	0,0005	ND (0/32)	ND (0/2)
Tamoksifeeni	28	0,00038		ND (0/4)
Testosteroni	430	0,00026	ND (0/8)	

3.1 LÄÄKEJÄÄMIEN KULKEUTUMINEN VESISTÖIHIN

Lääkejäämiä päätyy vesistöön useista eri lähteistä, jotka on kuvattu alla olevassa kuvassa 1. Valtaosan päästöistä oletetaan kuitenkin aiheutuvan lääkkeiden asianmukaisesta käytöstä, sillä ihmisen elimistö pitää lääkeaineita vieraina, ja pyrkii pääsemään niistä eroon. Lääkkeen nauttimisen jälkeen se käy elimistössä läpi monimutkaisen prosessin, mutta lopulta erittyy pois elimistöstä. (Piri 2016)

Erilaiset lääkeaineet käyttäytyvät elimistössä eri tavalla. Siinä missä esimerkiksi tulehduskipulääkkeenä käytettävä karbamatsepiini metaboloituu elimistössä lähes kokonaan, esimerkiksi eräs sydän- ja verisuonitautilääke kulkeutuu suurimmaksi osin muuttumattomana vesistöön. Isoimpina pitoisuuksina jätevesistä löytyy helpoiten saatavilla olevat, käsikauppatavarana myytävät, tulehduskipulääkkeet kuten parasetamoli tai ibuprofeeni. (Vieno 2015) Erittymisen jälkeen lääkejäämät kulkeutuvat jäteveden mukana viemäreitä pitkin jätevedenpuhdistamoille. Jätevedenpuhdistamoilla ne puhdistetaan ja puhdistetut jätevedet lasketaan pintaveteen. Pintaveden mukana lääkejäämiä päätyy myös pohjavesiin. Pohjavesistä ja pintavesistä otetaan vesijohtovedeksi puhdistettavaa vettä, joten jos lääkejäämiä ei puhdistusprosessissa onnistuta poistamaan, ne saattavat kulkeutua hanaveteen (Fisher et al 2003) ja vesijohtoverkoston myötä jopa kauppoissa myytäviin pullovesiin (Dove 2006).

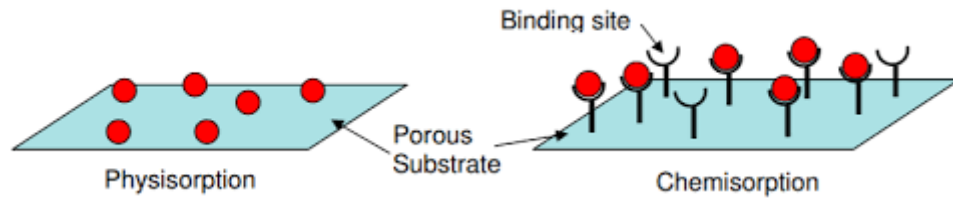


Kuva 1. Lääkejäämien reittejä vesistöön (Piri 2016)

4 ADSORPTIO

Adsorptio on kemiallinen prosessi, jossa adsorbantti sitoo kiinnittyviä molekyylejä eli adsorbaatteja itseensä. Ilmiönä adsorptio voi olla fysikaalinen, eli fysisorptio tai kemiallinen, kemisorptio.

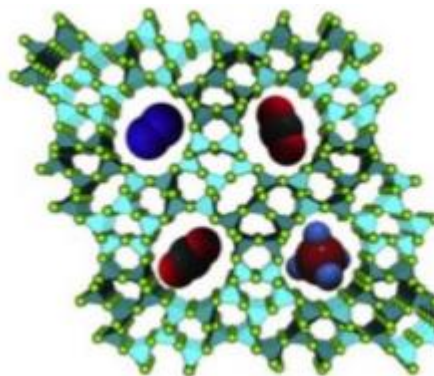
Pintakemiallisessa ilmiössä, kuten adsorptiossa, molekyylit tarttuvat adsorbenttien rajapintaan. Adsorptio voi tapahtua millä tahansa faasien välisellä rajapinnalla, mutta yleensä se kuitenkin tapahtuu kiintoaineen ja nesteen tai kiintoaineen ja kaasun välisellä rajapinnalla. Kemisorptiossa adsorbaatin ja adsorbenttien välille muodostuu kemiallisia sidoksia, kun taas fysisorptiossa adsorbaatti kiinnittyy adsorbenttiin vain melko heikoilla van der Waalsin voimilla. (Ojanen 2008) Alla olevassa kuvassa 2 on esitetty fysisorptio ja kemisorptio.



Kuva 2. Fysisorptio ja kemisorptio (Kusumastuti et al 2019)

4.1 FYSISORPTIO

Fysisorptiossa adsorbaatit eivät muodosta kemiallisia sidoksia, vaan kiinnittyvät adsorbentteihin van der Waalsin voimilla. Fysisorptiossa on myös mahdollista saavuttaa monikerrosadsorptio. Monikerrosadsorptio johtuu adsorbentin pinnalle tarttuneen kerrokseen ja vapaiden adsorbaattimolekyylien välisestä vuorovaikutuksesta. Kuvassa 3 on esitetty hiilidioksidin fysisorptio zeoliitillä.

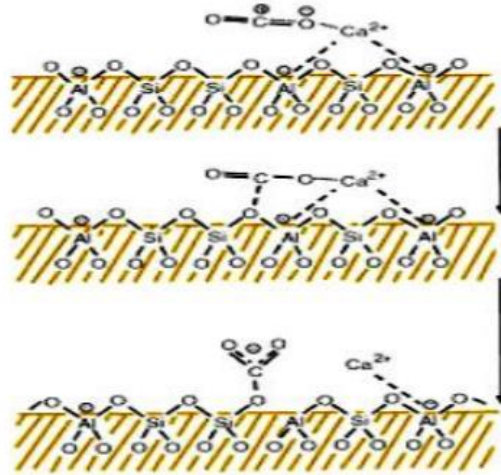


Kuva 3. Hiilidioksidin fysisorptio zeoliitillä (Kusumastuti et al 2019)

4.2 KEMISORPTIO

Kemisorptiossa adsorbaatit kiinnittyvät adsorbentteihin kemiallisilla sidoksilla. Kemisorptiossa tapahtuu valenssielektronien siirtyminen adsorbaatti- ja adsorbenttimolekyylien välillä, jolloin niiden välille muodostuu kovalenttinen sidos. Kemisorption adsorptiokyky on pienempi kovalenttisten sidosten rajallisen määrän takia, mutta kemisorptiossa desorptio ei ole mahdollinen. Kemisorptiossa adsorptio tapahtuu aina

vain yhteen kerrokseen. (Kusumastuti et al 2019) Hiilidioksidin kemisorptio zeoliitillä on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Hiilidioksidin kemisorptio zeoliitillä (Kusumastuti et al 2019)

4.3 ADSORPTIOON VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Adsorptio on vuorovaikutusta adsorbenttin ja adsorbaatin välillä, joten siihen vaikuttavaa monet tekijät. Merkittävimmät adsorptioon vaikuttavat tekijät ovat adsorbenttin ja adsorbaatin kemialliset luonteet, kuten funktionaaliset ryhmät ja yhdisteiden rakenteet. Yleisimmän adsorbenttin, aktiivihiilen, adsorptioon pätevät seuraavat pääsäännöt: (Ojanen 2008)

- suurikokoiset molekyylit adsorboituvat paremmin kuin pienet
- alifaattiset yhdisteet adsorboituvat huonommin kuin aromaattiset yhdisteet
- hydroksyyli ryhmä heikentää adsorptiota
- aminoryhmä heikentää adsorptiota
- sulfoniryhmä heikentää adsorptiota
- ionisoituva molekyyli adsorboituu heikosti
- yhdisteen ketjurakenteen haaroittuneisuus tehostaa adsorptiota
- nitro ryhmä parantaa adsorptiota
- heikosti veteen liukeneva yhdiste adsorboituu hyvin

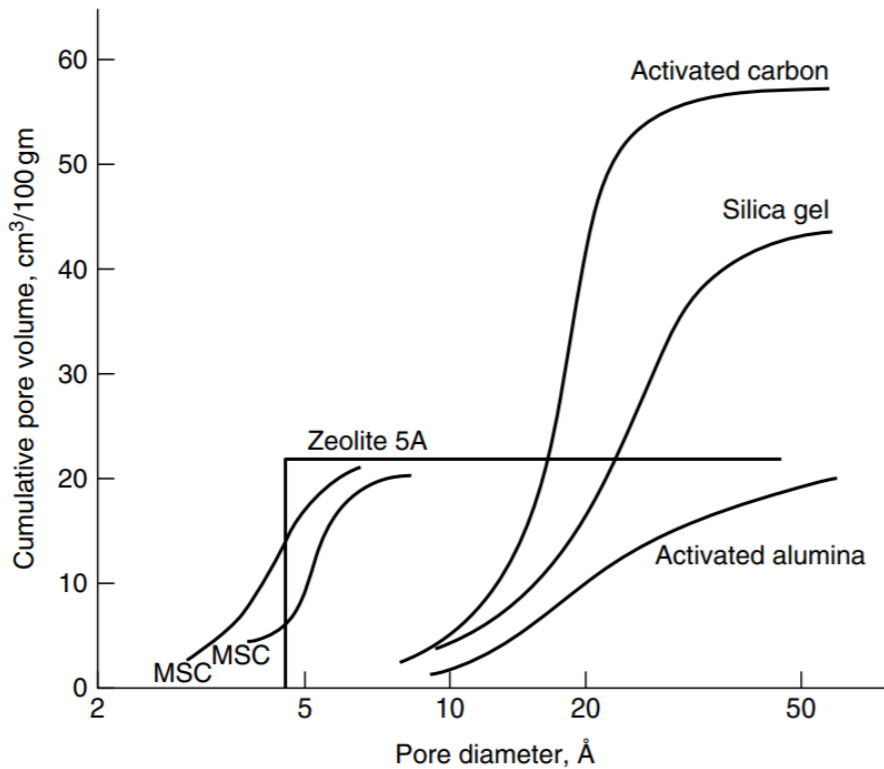
Adsorptio tapahtuu adsorbentin pinnalla, joten adsorbentin pinta-ala vaikuttaa merkittävästi adsorptioon. Käytettävän adsorbentin huokoisuus kasvattaa pinta-alaa, johon adsorbaatti voi adsorboitua vedestä. Esimerkiksi suurikokoiset molekyylit vaativat adsorbentilta suurta huokoskokoja, sillä suurikokoiset molekyylit eivät mahdu pieniin huokosiin. Jos molekyylit eivät pääse adsorbentin huokosiin sisälle, adsorptio rajoittuu vain adsorbentin pinnalle, joka vähentää adsorption tehokkuutta huomattavasti.

5 ADSORBENTIT

Adsorbentteja on monia erilaisia, ja kukin niistä vaikuttaa eri tavalla adsorptioprosessin tehokkuuteen. Adsorbentin tärkeitä ominaisuuksia ovat muun muassa huokoskoko, pinta-ala, ominaispinta-ala ja kestävyys. Vedenpuhdistuksessa käsiteltävät vesimäärät ovat todella suuria, joten myös adsorbentin hinta vaikuttaa adsorbentin valintaan. Halvin adsorbentti ei silti joka tapauksessa ole edullisin vaihtoehto. Hyvin kestävä ja helposti regeneroitava adsorbentti voi olla kokonaiskustannuksiltaan edullisin pitkän käyttöiän ansiosta.

Kemialliselta luonteeltaan adsorbentti voi olla poolinen tai pooliton. Voimakkaasti pooliset adsorbentit eivät sovellu hyvin vedenpuhdistukseen, sillä ne ovat hydrofiilisiä, eli sitovat itseensä enemmän vettä kuin orgaanisia aineita. Poolisia adsorbentteja ovat zeoliitit ja alumiinioksidi. (Ojanen 2008)

Adsorbenttien huokoskoko vaikuttaa adsorption tehokkuuteen huomattavasti. Suuri huokoskoko kasvattaa adsorbentin pinta-alaa ja antaa suurimolekyylisten adsorbaattien päästä adsorbenttien sisälle. Adsorbentin ominaispinta-ala on yleisesti 200–1000 m²/g. Aktiivihiilen ominaispinta-ala voi kuitenkin olla jopa 1500 m²/g. Näin suuri ominaispinta-ala kuitenkin heikentää adsorbentin kestävyttä, jolloin sen regeneroitavuus heikkenee. (Yang 2003) Kuvassa 5 on kuvattu eri adsorbenttien huokoskokojakaumia. Kuvasta 5 nähdään, että adsorbentin huokosen halkaisijan koon kasvu vaikuttaa huokosten tilavuuteen. Mitä tilavammat huokokset adsorbentilla on, sitä enemmän se voi adsorboida lääkeainemolekyylejä sisäänsä. Adsorptiolle käytettävissä oleva kokonaispinta-ala siis suurenee, kun huokoskoko kasvaa, sillä adsorptio ei rajoitu vain adsorbentin pinnalle.



Kuva 5. Eri adsorbenttien huokoskokojakauma (Yang 2003)

5.1 AKTIIVIHILI

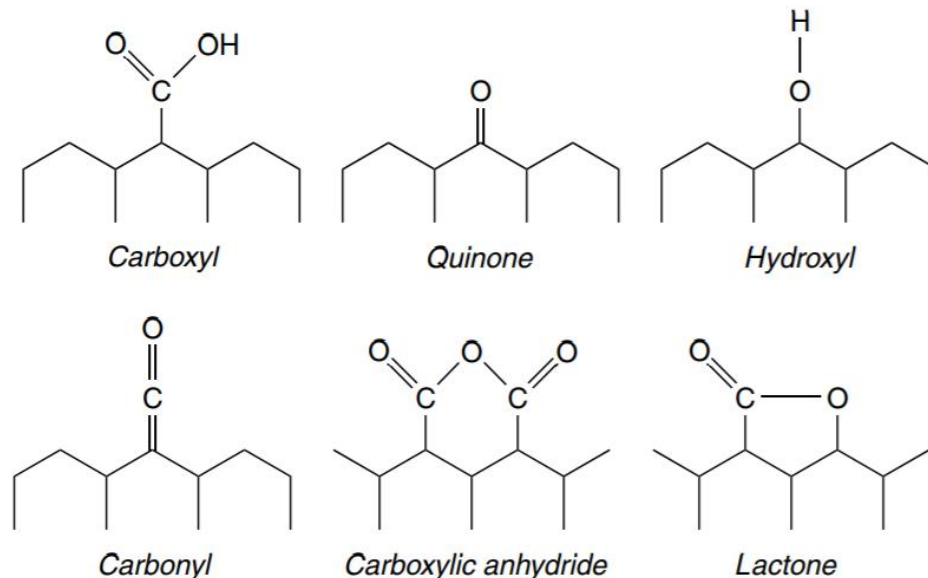
Aktiivihiili on yleisimmin käytetty adsorbentti, ja sitä on käytetty adsorptiossa 1800-luvulta saakka. Aktiivihiili on edullinen muihin adsorbenttimateriaaleihin verrattuna ja sen ominaisuudet tunnetaan hyvin pitkän käyttöajan takia. Aktiivihiilen teho perustuu suurilta osin sen suuriin mikro- ja mesohoukosten tilavuuteen, jotka luovat aktiivihiilelle suuren pinta-alan. (Yang 2003)

Aktiivihiiltä voidaan valmistaa eri materiaaleista, jotka sisältävät hiiltä, kuten pähkinänkuorista tai kivihiilestä. Eri raaka-aineista valmistetun aktiivihiilen adsorptio-ominaisuudet kuitenkin vaihtelevat. Yleisin vaihteleva ominaisuus on huokoskoko, joka toimii perustana adsorptiolle. (Choi et al 2007)

Adsorptiossa käytettävä aktiivihiili on yleensä rae- tai jauhemaisessa muodossa. Rakeista aktiivihiiltä, GAC:tä, käytetään yleensä jatkuvatoimisissa kiintopetiadsorptiokolonneissa,

joita käytetään yleisimmin vedenpuhdistamoilla. Jauhemaaisessa muodossa olevaa aktiivihiiltä. PAC:tä, taas käytetään yleensä panosadsorptiossa. (Yang 2003)

Aktiivihiilen erityispiirre muihin adsorbentteihin verrattaessa on sen pooliton tai vain hyvin heikosti polaarinen pinta. Vaikka aktiivihiili on pooliton adsorbentti, se ei silti ole hydrofobinen, mutta orgaaniset molekyylit adsorboituvat sen pinnalle paljon tehokkaammin kuin vesi. Vaikka suurin osa adsorptiosta tapahtuu van der Waalsin voimien vaikutuksesta, aktiivihiilen adsorptiokyky ei perustu ainoastaan heikkoihin van der Waalsin voimiin. Aktiivihiilen pinnalla esiintyy happamia ja emäksisiä ryhmiä, joista johtuen aktiivihiilen pinta voi varautua pH:n vaihdellaessa. Ryhmien määrään voidaan vaikuttaa käsittelemällä aktiivihiiltä esimerkiksi hapolla. Kuvassa 6 on esitetty aktiivihiilen pinnalla esiintyviä happamia ryhmiä. Kuvassa 6 esiintyvät karboksyyli-, kinoni-, hydroksyyli-, karbonyyli-, karboksyylianhydridi- ja laktoniryhmät. Aktiivihiilen pinnan hapan ryhmä voi osallistua kationinvaihtoreaktioihin, jotka ovat tärkeitä muun muassa antibioottien adsorptiossa. (Yang 2003) Kationinvaihtoreaktiossa syntyvä vety sitoo antibiootin adsorbentin pinnalle, ja voi myös johtaa adsorptiokyvyn kasvuun (Wang et al 2015).



Kuva 6. Aktiivihiilen pinnan happamia ryhmiä (Yang 2003)

5.2 POLYMEERIHARTSIT

Adsorptiossa käytettävät polymeerihartsit voidaan jakaa kolmeen eri kategoriaan; kationinvaihtimiin, anioninvaihtimiin ja neutraaleihin hartseihin. Yleisin käytössä oleva polymeerihartsi on PS-DVB eli divinyylibentseenillä silloitettu polystyreeni.

Polymeerihartsit ovat mahdollinen vaihtoehto aktiivihiilelle vedenpuhdistuksessa, sillä ne ovat osoittaneet 5–10 kertaa suuremman kapasiteetin orgaanisten yhdisteiden adsorbointiin kuin rakeinen aktiivihiili. (Yang 2003)

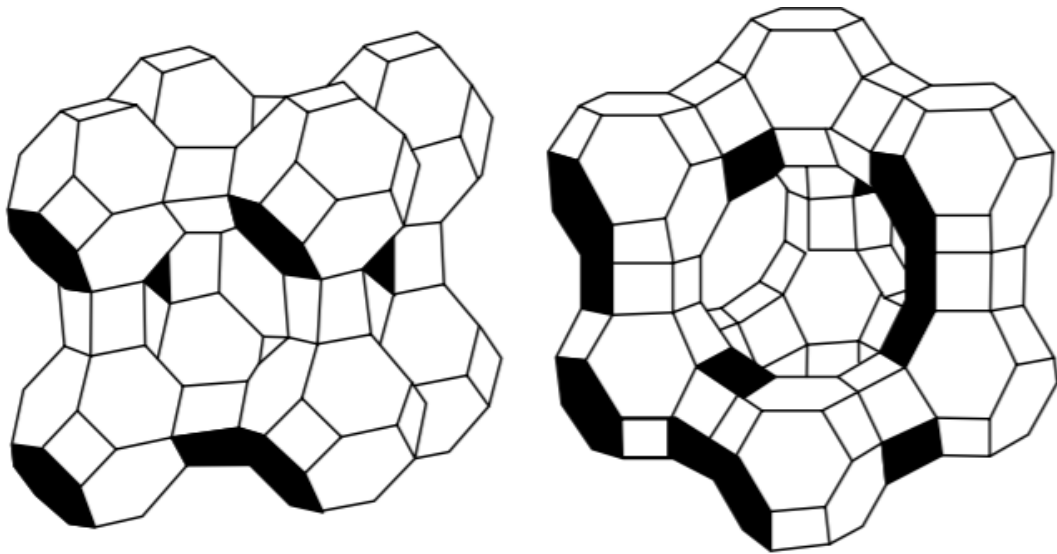
5.3 KITOSAANI

Kitosaani on adsorbenttina käytettävä polymeerimateriaali. Kitosaani on luonnossa mm. hyönteisten kuorissa esiintyvän kitiinin osittain N-deasetyloitu johdannainen. Rakenteeltaan kitosaani on polysakkaridi, eli se muistuttaa selluloosaa. Selluloosan C-2-asemassa oleva hydroksyyli ryhmän sijaan kitosaanissa on NH_2 -ryhmä. (Adriano et al 2005)

5.4 ZEOLIITIT

Zeoliitit ovat alumiinisilikaatteja, joiden molekyylikaava on muotoa $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$. Zeoliittejä esiintyy luonnossa, mutta niitä voidaan myös valmistaa synteettisesti. (Yang 2003)

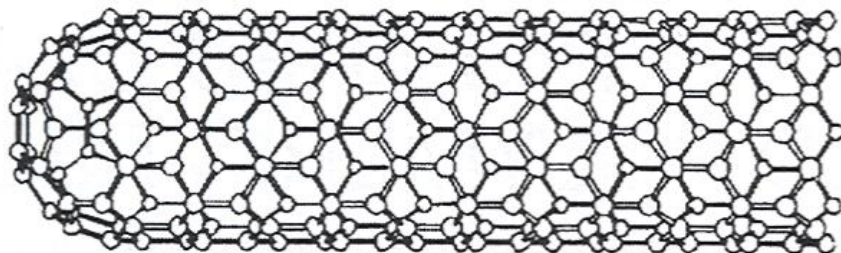
Zeoliittejä on monia erityyppisiä, mutta yleisimmät adsorptiossa ja ioninvaihdossa käytetyt zeoliittityypit ovat A, X ja Y. Zeoliitit koostuvat renkaista, ja erityyppiset zeoliitit koostuvat renkaista, joissa on eri määrä happiatomeita. A-tyypin zeoliitit koostuvat renkaista, joissa on 8 happiatomia. Y- ja X- tyypin zeoliitit koostuvat renkaista, joissa on 12 happiatomia. Kuvassa 7 on esitetty vasemmalla A-tyypin zeoliitin alkeiskoppi ja oikealla X- sekä Y-tyypin zeoliitin alkeiskoppi.



Kuva 7. A-tyypin sekä X- ja Y- tyypin zeoliitin alkeiskoppi (Yang 2003)

5.5 HIILINANOPUTKET

Hiilinanoputket ovat grafiittilevyisiä putkia, joita on yksi- sekä moniseinäisiä. Putkien paksuus vaihtelee tarpeista vaaten muutamasta nanometristä useaan sataan nanometriin. Hiilinanoputket omaavat hyvän lämmön- sekä sähkönjohtokyvyn ja ovat hyvin kestäviä. Hiilinanoputkia käytetään elektroniikan sovelluksissa kuten litiumakuissa ja nanosensoreissa, mutta niiden käyttöä adsorbenttimateriaalina on tutkittu. (Yang 2003) Kuvassa 8 on kuvattu yksiseinäinen hiilinanoputki.



Kuva 8. Yksiseinäinen hiilinanoputki (Yang 2003)

Hiilinanoputkien on arveltu olevan jopa aktiivihiltä tehokkaampia adsorbentteja, sillä niiden pinta on hyvin aromaattinen. Aromaattisen pinnan takia niiden pinnalla on runsaasti π -elektroneja, jotka johtavat hiilinanoputkien suureen adsorptiokykyyn. (Yang 2003)

5.6 ALUMIINIOKSIDI

Toisin kuin monet muut adsorbentit, aktivoitu alumiinioksidi voidaan valmistaa pelkästään lämpökäsittelyllä alumiinitrihydraatista, $\text{Al}(\text{OH})_3$, tai gibsiitistä. Alumiinioksidi on yksi monikäyttöisimpiä adsorbentteja, sillä sen ominaisuuksia voidaan muokata. Alumiinioksidin huokosrakennetta voidaan muokata lämpökäsittelyllä ja pintakemiallisia ominaisuuksia happo-emäs-käsittelyllä. (Yang 2003)

6 VEDENPUHDISTUS

Suomessa suurin osa jätevedestä puhdistetaan kunnallisissa jätevedenpuhdistuslaitoksissa. Ensin raakavedestä saostetaan orgaanista ainesta, joka laskeutuu selkeytysaltaan pohjaan. Kun suurin osa vedessä olleista orgaanisista aineista on poistettu, jäljelle jääneitä mikrobeita tuhotaan otsonilla, joka myös parantaa veden hajua ja makua. Veden alkaliteettia lisätään lisäämällä veteen hiilidioksidia, joka vähentää korroosiota. Jäljelle jääneet orgaaniset aineet poistetaan aktiivihiiisuodatuksella. (HSY 2021) Taulukossa III nähdään lääkeaineiden määrä suomalaisessa jätevedessä ja niiden poistoteho jätevedenpuhdistamoilla. Poistoteho jätevedenpuhdistuksessa on hyvä ibuprofeenin kannalta, jolla on ylivoimaisesti suurin lääkeainepitoisuus jätevedessä.

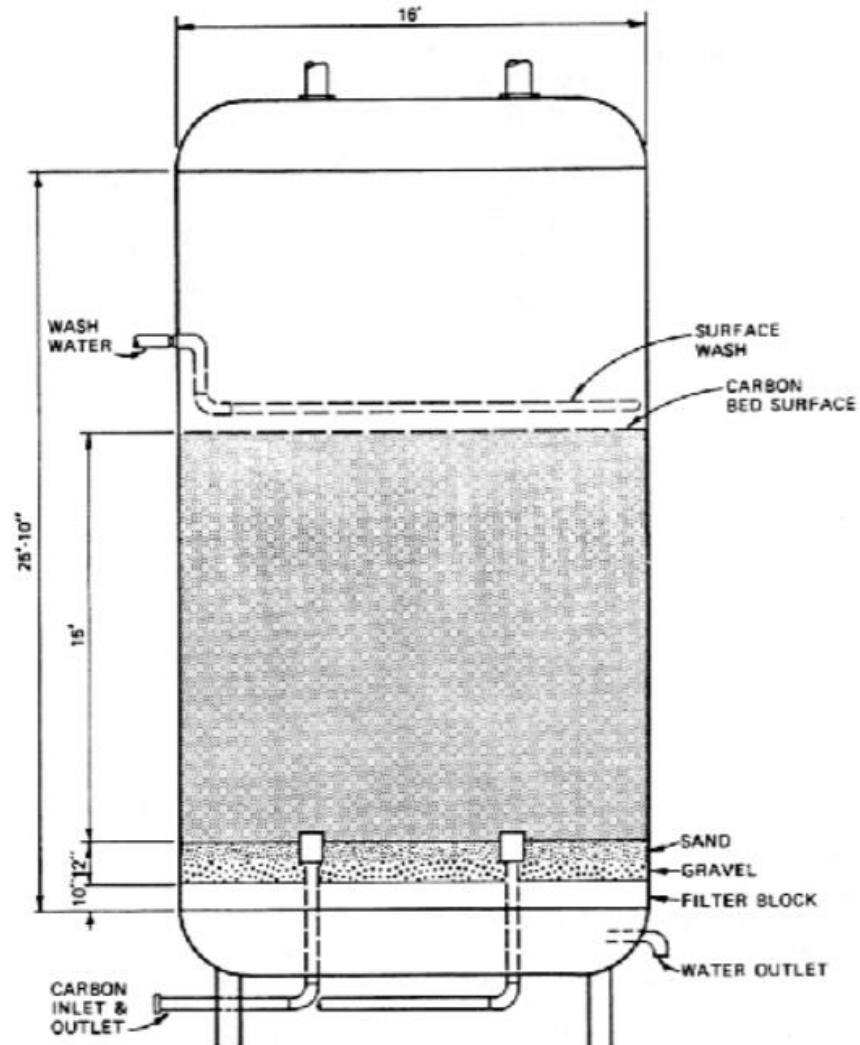
Taulukko III. Valikoitujen lääkeaineiden pitoisuudet tulevassa jätevedessä ja poistotehot suomalaisilla jätevedenpuhdistamoilla (Kruglova et al 2020)

Lääkeaineryhmä	Lääkeaineen nimi	Määrä tulevassa jätevedessä ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Poistoteho (%)
Tulehduskipulääkkeet	Ibuprofeeni	17 ± 7	95
	Diklofenaakki	$1,0 \pm 0,4$	0
Kouristuslääkkeet	Karbamatsepiini	$0,4 \pm 0,1$	neg
Antibiootit	Sulfadiatsiini	$0,03 \pm 0,002$	neg
	Trimetopriimi	$0,06 \pm 0,005$	neg

6.1 ADSORPTIOPROSESSI VEDENPUHDISTUKSESSA

Vedenpuhdistuksessa adsorptioprosessi on usein jatkuvatoiminen, sillä vedenpuhdistamolla virtausmäärät ovat todella suuria. Käytössä oleva adsorbentti, esimerkiksi aktiivihiili, pakataan adsorptiokolonniin ja jätevesi johdetaan kolonnin läpi. Jos adsorptioprosessia suoritetaan pienelle vesimäärälle, esimerkiksi kokeellisissa olosuhteissa, panosprosessin käyttäminen on mahdollista. Adsorptioprosessi koostuu kolmesta osasta; varsinaisesta adsorptiosta, regeneroinnista ja pesusta.

Vedenpuhdistuksessa käytetään yleisimmin kiintopetiadsorptiokontraktoria. Kiintopetiadsorptiokontraktorissa adsorbenttikerros pysyy koko prosessin aikana paikallaan, ja se poistetaan kokonaisuudessaan prosessin jälkeen. Kontraktorin virtaussuunta voi olla ylhäältä alas tai alhaalta ylös. Alaspäinvirtaava kontraktori voi olla paineistettu tai perustua hydrauliseen paineeseen. Paineistetut kontraktorit pystyvät toimimaan suuremmilla virtausnopeuksilla, jonka avulla vettä voidaan käsitellä nopeammin. Hydrauliseen paineeseen perustuvat kontraktorit toimivat hiekkasuodattimen tavoin. Paineistetut kontraktorit ovat yleisimpiä vedenpuhdistuksessa käytettäviä kontraktoreja. (Faust et al 1987) Kuvassa 9 on esitetty kiintopetiadsorptiokontraktori, jossa adsorbenttinä käytetään rakeista aktiivihiiltä.



Kuva 9. Kiintopetiadsorptiokontraktori jossa adsorbenttina käytetään rakeista aktiivihieiltä (Faust et al 1987)

Jos kiintopetiadsorptiokontraktorin virtaussuunta on alhaalta ylöspäin, virtausnopeus tulee pitää alhaisena, jotta adsorbenttipeti pysyy paikallaan. Yleensä alhaalta ylöspäin operoitavassa kontraktorissa adsorptionopeus on kuitenkin melko suuri, sillä adsorbenttin partikkelikoko on pienempi. Adsorptiotehokkuus on myös suurempi sillä vastavirtahuuhtelua ei voida käyttää pedin puhdistukseen alhaalta ylöspäin operoitavassa kontraktorissa. (Faust et al 1987)

Adsorptiokontraktoreja voidaan kytkeä sarjaan tai rinnan. Jos käytössä on useampi adsorptiokontraktori, vedenpuhdistusprosessia ei tarvitse keskeyttää yhden kontraktorin regeneroinnin tai pesun vuoksi.

6.2 ERI ADSORBENTIT VEDENPUHDISTUKSESSA

Suomessa kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa adsorbenteista käytetään yleisimmin aktiivihiiltä. Eri adsorbenttien tehoa lääkaineiden poistossa on kuitenkin tutkittu pienemmässä mittakaavassa. Taulukossa IV on esitetty muutamien lääkaineiden poistoteho eri adsorbenteilla. Poistoteho mg/g kuvaa kuinka monta milligrammaa lääkainetta poistuu grammalla adsorbenttia. Poistoteho on selkeästi paras aktiivihiilellä ja hiilinanoputkilla. (Akthar et al 2015)

Taulukossa IV esitetyt lääkaineet ovat antibiootteja, joilla on yleisesti suuri molekyylikoko. Aktiivihiili, jolla on suuri huokoskoko, sopii erityisesti tällaisten yhdisteiden poistoon.

Taulukko IV Lääkaineiden poistotehoja eri adsorbenteilla (Akthar et al 2015)

Lääkaine	Adsorbentti	Poistoteho, mg/g
Norfloksasoniini	Aktiivihiili	106,5
	Hiilinanoputki	75,3
Enrofloksasiini	Zeoliitit	19,3
Siprofloksasiini	Alumiinioksidi	13,6

7 ADSORPTIOJÄTE

Adsorptioprosessin jälkeen käytetyistä adsorbenteista tulee adsorptiojätettä, kun niitä ei voida enää regeneroida, eivätkä ne enää voi adsorboida orgaanisia molekyyliä.

Kun adsorbentit ovat adsorboineet orgaaniset aineet jätevedestä, ne tulee poistaa jätevedestä, jotta ne eivät päädy luonnonvesistöihin. Vedenpuhdistuksessa adsorptioprosesseissa käytetään yleisimmin kiintopetiadsorptiokontraktoreja. Kiintopetiadsorptiokontraktoreja käytettäessä adsorbentit poistetaan kontraktorista kokonaisuutena petinä eivätkä ne päädy puhdistetun veden kanssa vesistöön.

Adsorbentit ovat kulutustavaraa, joita valmistetaan synteettisesti, ja jotka elinkaarensa lopussa saattavat päätyä esimerkiksi kaatopaikalle. Adsorbenttejä valmistetaan monenlaisista synteettisistä materiaaleista, kuten kitosaanit tai polymeerihartsit, mutta niitä löytyy myös luonnosta, kuten jotkut zeoliitit. Esimerkiksi aktiivihiiltä voidaan myös valmistaa pähkinänkuorista. Pähkinänkuorista valmistettu aktiivihiili ei ole yhtä tehokas adsorbentti kuin kivihiilestä valmistettu aktiivihiili, sillä sen huokoskoko on pienempi (Choi et al 2007). Pähkinänkuorista valmistettu aktiivihiili on kuitenkin ympäristöystävällisempi vaihtoehto kuin kivihiilestä valmistettu aktiivihiili, sillä kivihiili ei ole uusiutuva luonnonavara.

8 JOHTOPÄÄTOKSET

Lääkejäämien poisto vesistä jätevedenpuhdistuksen yhteydessä ja niiden kulkeutumisen estäminen Itämereen ja Suomen vesistöihin on tärkeä askel vesistöjen ja niiden ekosysteemien suojelussa. Tässä työssä pyrin määrittämään tehokkaimman adsorptiomekanismien lääkejäämien poistoon vedenpuhdistuksen yhteydessä. Tutkin myös adsorptiojätteen ja adsorbentin aiheuttamaa ympäristökuormaa.

Adsorptio on yksi tehokkaimmista keinoista poistaa lääkejäämiä vesistä. Eri adsorbenteista sopivimmat lääkejäämien poistamiseen vedestä ovat kuitenkin aktiivihiili, polymeerihartsit ja hiilinanoputket. Aktiivihiili, polymeerihartsit ja hiilinanoputket ovat poolittomia tai vain hyvin heikosti poolisia adsorbentteja, joten ne soveltuvat adsorboimaan lääkejäämiä vedestä adsorboimatta itseensä runsaasti vesimolekyylejä. Ne ovat siis vedenpuhdistuksessa adsorbentteina paljon tehokkaampia kuin esimerkiksi zeoliitit ja alumiinioksidi, jotka ovat poolisia yhdisteitä.

Aktiivihiili on todella huokoinen adsorbentti ja sillä on suuri ominaispinta-ala. Suuren ominaispinta-alan takia sitä ei voi regeneroida yhtä paljon kuin polymeerihartseja ja hiilinanoputkia, joten sen kestävyys adsorbenttina on lyhyempi. Hiilinanoputket ja polymeerihartsit ovat kestävämpiä, ja niiden pidempi elinkaari tasoittaa niiden suuremmat kustannukset aktiivihiileen verrattuna. Esimerkiksi polymeerihartsit ovat osoittaneet jopa 5–10 kertaa suuremman adsorptiokapasiteetin aktiivihiileen verrattuna.

Hiilinanoputkia ja polymeerihartseja voidaan valmistaa vain synteettisistä materiaaleista, toisin kuin aktiivihiiltä, jota voidaan valmistaa esimerkiksi pähkinänkuorista ja sahanpurusta. Biopohjaisista tuotteista valmistettu aktiivihiili ei ole yhtä tehokas adsorbentti kuin kivihielestä valmistettu aktiivihiili, sillä sen huokoskoko on pienempi. Elinkaarensa lopussa hiilinanoputket ja polymeerihartsit kuitenkin päätyvät jätteeksi, kun taas biopohjaisista tuotteista valmistettu aktiivihiili on ympäristöystävällisempi ratkaisu.

9 LÄHTEET

Adriano et al. 2005. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochemical Engineering Journal* 27 (2005) 132–137. Luettu 24.3.2021.

Akthar et al. 2015. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2015.1051121. Luettu 2.6.2021.

Carlsson et al. 2009. Effluent from bulk drug production is toxic to aquatic vertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28: 12, 2656-2662

Choi et al. 2007. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.059. Luettu 12.3.2021.

Dove. 2006. News Feature: Drugs down the drain. *Nature Medicine* 12: 4, 376– 377. Luettu 10.1.2021.

Faust et al. 1987. Adsorption processes for water treatment. s. 130-140. Luettu 12.3.2021.

Fimea. 2021. Myyntiluvat. [Verkkosivusto]. Luettu 3.1.2021. Saatavilla: <https://www.fimea.fi/myyntiluvat>

Fimea. 2018. Tilinpäätös ja toimintakertomus. [Verkkodokumentti]. Luettu 3.12.2020. Saatavilla: https://www.fimea.fi/documents/160140/8650016/Fimea_Toimintakertomus_2018.pdf/867b7233-e20e-e7ad-9f79-33e1511ab50d

Fisher et al. 2003. Gauging the pharmaceutical burden on Sydney's environment: A preventative response. *Journal of Cleaner Production* 11: 3, 315- 320. Luettu 12.1.2021.

Haapkylä, J. 2015. Lääkkeemme päätyvät Itämereen. *Ympäristö3/2015*. Suomen ympäristökeskus.

HSY. 2021. Vedenpuhdistusprosessi lyhyesti. [Verkkosivusto]. Luettu 21.3.2021. Saatavilla: <https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/vedenpuhdistusprosessi/>

Ikävalko, Kari. 2015. Mieskalat muuttumassa naiskaloiksi – EU aloitti laajan vesien lääkejäämien tarkkailun. [Verkkouutinen]. Luettu 12.12.2020. Saatavilla: <https://yle.fi/uutiset/3-8445047>

Kusumastuti et al. 2019. Study On The Mechanism of CO₂ Adsorption Process on zeolite 5A as a Molecular Sieve In RDE System: An Infrared Investigation. Journal of Physics: Conference Series 1198 032009. Luettu 13.2.2021. Saatavilla: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1198/3/032009/pdf>

Kruglova et al. 2020. Lääkeaineiden poistaminen suomalaisista yhdyskuntajätevesistä. Luettu 15.2.2021. Vesitalous 1/2020

Ojanen, Sanna. 2008. Antibioottien poisto vedestä adsorptiolla. [Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto]. Luettu 10.1.2021.

Piri, Jonna. 2016. Lääkejäämien kulkeutuminen vesistöön ja niiden vaikutukset eliöstöön. [LuK-tutkielma, Oulun yliopisto]. Luettu 25.1.2021

Rautio et al. 2013. Jarho P: Lääkkeiden säilyvyys. Kirjassa: Farmaseuttisen kemian perusteet. [Verkkodokumentti]. Luettu 5.1.2021. Saatavilla: <https://www3.uef.fi/documents/415160/2287015/Materiaali+1.pdf/9fd46018-4870-45f6-9096-82d037fa3993>

Vieno, Niina. 2015. Occurrence of Pharmaceuticals in Finnish Sewage Treatment Plants, Surface Waters and Their Elimination in Drinking Water Treatment Processes. [Väitöskirja]. Luettu 20.1.2021. Saatavilla: <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/10024/114107/vieno.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Wang et al. 2017. Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetition exchange resin. [Artikkeli]. Journal of Environmental Sciences 52 s. 111-117. Luettu 23.3.2021.

Yang, Ralph T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2003. Luettu 20.2.2021

Äystö et al. 2019. Ympäristöön päätyvien lääkeainejäämien aiheuttama riski pintavesille Suomessa. Luettu 10.2.2021. Saatavilla: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/307536>.

Äystö et al a. 2020. Lääkejäämien vesistöriskien arviointi Suomessa. Luettu 10.2.2021. Vesitalous 1/2020.

Äystö et al b. 2020. Lääkeaineiden kuorma jätevedenpuhdistamoille ja niiden primääripäästölähteet. Luettu 10.2.2021. Vesitalous 1/2020.