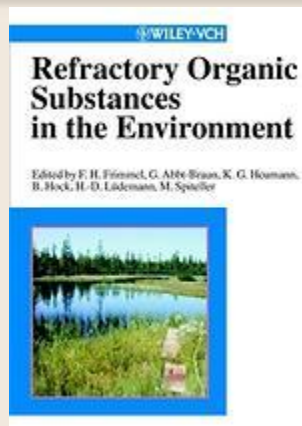




# VESIANALYTIIKAN GLOBAALIT JA AJANKOHTAISET HAASTEET

Luonnonaineiden karakterisointi sekä  
lääkkeet ja hygieniatuotteet



## Refractory Organic Substances in the Environment

[Fritz H. Frimmel](#) (Editor), [Gudrun Abbt-Braun](#) (Editor), [Klaus G. Heumann](#) (Editor), [Berthold Hock](#) (Editor), [Hans-Dietrich Lüdemann](#) (Editor), [Michael Spiteller](#) (Editor), John Wiley and Sons, Inc., (2008)

**Sanakirja: Refractory - uppiskainen**



## Luonnonaineiden karakterisointi sekä lääkkeet ja hygienia tuotteet

- Yleistä luonnonaineista (natural organic matter – NOM)/Johdanto
- Erityyppisiä NOM:in karakterisointiin käytettäviä menetelmiä
  - Joitain NOM:ia kuvaavia yleisiä parametrejä
  - Biologiset testit
  - Eristäminen ja konsentointi
  - Erilaiset fraktiointimenetelmät
  - Alkuainekoostumus ja rakenteelliset määrittämenetelmät
- Yhteenvedo



## Luonnonaineiden karakterisointi sekä lääkkeet ja hygienia tuotteet

- Yleistä lääkeaineista ja henkilökohtaisista hygienia tuotteista (PPCP) / Johdanto
- Esiintyminen
- Lyhyesti analytiikasta
- Poisto vesistä
- Yhteenveto





## NOM? Mitä on NOM?

- NOM on nimensä mukaisesti luonnosta peräisin olevaa orgaanista ainesta
- Koostumus on hyvin kompleksinen (sisältää sekä hydrofobista että hydrofiilistä ainesta)
- Esiintyy kaikkialla vesistöissä, erityisesti pintavesissä
- Luonne ja määrä vaihtelevat

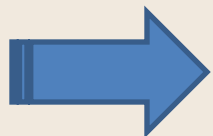
## NOM tänään

- 90-luvun vaihteessa havaittiin NOM:n määrän kasvu
- Mikään puhdistustekniikka ei poista kaikkea NOM:ia



## Haitat

- Vaikuttaa negatiivisesti veden laatuun: väri-, maku- ja hajuhaitat
- Saostuskemikaalien ja desinfiointiaineiden annostusta pitää kasvattaa
  - Lisääntyvä lietteen määrä
  - Potentiaalisten DBP-yhdisteiden (> 600) synty
- Jakeluverkostoissa biologista kasvua enemmän
- Raskasmetallipitoisuudet (kompleksoituminen) kasvavat ja orgaanisten haitta-aineiden adsorptio lisääntyy



**Puhdistusvaatimukset kasvavat**



## Karakterisointi

- HAASTEET: diversiteetti ja konsentraatio

### Bulkkiparametrit

- TOC, DOC, UV-abs. (UV<sub>254</sub>), COD, väri toisinaan
- Lähinnä määrää kuvaavia, eivät kerro luonteesta

### Muut yleisesti kuvaavat

- UV-Vis, adsorptioero, SUVA, fluoresenssi (->BOD)



## Karakterisointi

### Biologiset testit

- Kuvaavat biohajoavan orgaanisen aineksen määrää
- AOC, assimilable organic carbon
- BDOC, biodegradable dissolved organic carbon

### Eristäminen ja konsentrointi

- Yleisimmät ovat käänteisosmoosi (RO), vakuumitislauus ja pakastekuivaus (haittana suolat)

### Fraktiointi

- saostus., liuotinuutto, adsorptiokromatografia, elektroforeesi, ultrasuodatus, SEC, ultrasentrifugointi





## Karakterisointi

### Fraktiointi käyttäen hartseja

- Amberlite XAD-8, XAD-4
- International Humic Substances Society (IHSS)

### Pikafraktiointi

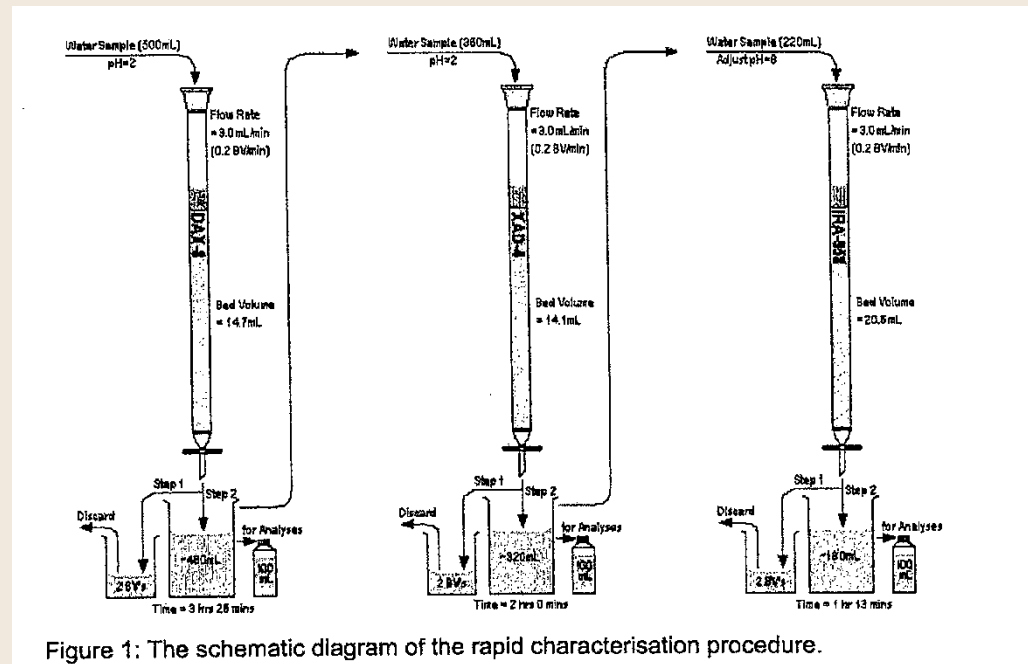


Figure 1: The schematic diagram of the rapid characterisation procedure.



## Alum coagulation, $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$

NEU	CHA	SHA	VHA
Hardly removed	Readily removed by: 1) underdosing 2) extreme overdosing	Removed by 1) traditional 2) enhanced	Removed by 1) traditional 2) enhanced
	Alum dose 30 mg/l (highest r) 180 mg/l	Alum dose 60 - 120 mg/l	Alum dose 60 - 120 mg/l
	Removed by charge neutralisation © KETEK		Removed by sweep coag.



## Karakterisointi

### SEC, HPSEC

- Erilaiset eluentit ja kolonnit
- Erilaiset detektorit: FTIR, on-line DOC, ex/em fluoresenssi, UV-Vis (DAD), on-line OCD
- MS-detektorit: hr-MS, ESI-FTICR-MS
- Yhdistelmät
  
- Molekyylipainomääritykset
- Poistoprosessien arviointi



## Karakterisointi

### Membraanisuodataus

### Muut fraktiointimenetelmät

- RP-HPLC, FFF, FIFFF

### Alkuainekoostumus ja rakenne

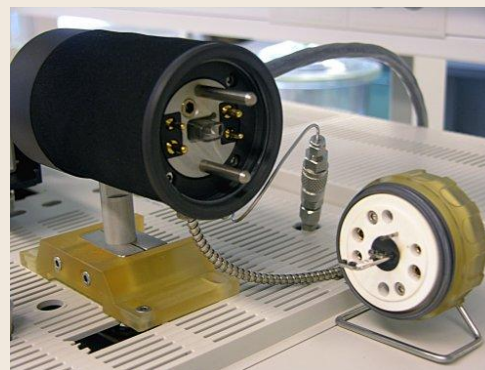
- O/C, H/C, N/C –suhteet
- Koko ja konformaatiomääritykset erilaisissa ympäristöissä (photon correlation spectroscopy), (transmission electron microscopy), AFM, SEM
- Pyrolyysi-GC-MS





## Karakterisointi

### Pyrolyysi-GC-MS



**Table 4**

The predominant pyrolysis by-products from aquatic NOM (adapted from Leenher and Croue, 2003).

Type	Common fragments
Polysaccharides	Methylfuran, furfural, acetylfuran, methylfurfural, levoglucosenone, hydroxypropanone, cyclopentanone, methylcyclopentenone, acetic acid
Aminosugars	Acetamide, N-methylacetamide, propionamide, acetic acid
Proteins	Acetonitrile, benzonitrile, phenylacetonitrile, pyridine, methylpyridine, pyrrole, methylpyrrole, indole, methylindole (from tryptophan), toluene, styrene (from phenylalanine), phenol, p-cresol (from tyrosine)
Polyphenolic compounds	Phenol; o-, m-, p-cresol; methylphenols; dimethylphenols
Lignins	Methoxyphenols
Tannins	Catechol
DNA	Furfuryl alcohol
Polyhydroxybutyrates	Butenoic acid



## Karakterisointi

NMR (<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, 2D, multidimensionaaliset)

LC-MS ja FTICR-MS



## Yhteenveto NOM:in karakterisoinnista

- Juomavesi syntyy pintavesistä globaalisti
- Vedet sisältävät aina sekä epäorgaanista että orgaanista ainesta. Pohjoisilla leveysasteilla NOM:ia on runsaasti
- Yleinen päätelmä on, että NOM pitää poistaa juomavesistä
- Käsittelyprosessien optimointi edellyttää NOM:in ja sen luonteen tuntemista
- Hartsifraktiointi, HPSEC, NMR, LC-MS, FTICR-MS
- Tärkeintä analytiikassa on toistettavuus, ei niinkään NOM:in tarkan rakenteen selvittäminen







## Johdanto

- EU:n alueella käytetään arviolta 3000 erilaista lääkeainetta (kipulääkkeet, antibiootit, diabetes-lääkkeet,  $\beta$ -salpaajat, ehkäisyvalmisteet, laihdutuslääkkeet, masennuslääkkeet, solunsalpaajat, rauhoittavat, impotenssivalmisteet ja sytostaatit)
- Henkilökohtaisten hygieniatuotteiden sisältämät lisäaineet shampoissa, suihkusaippuoissa, ihonhoitotuotteissa, hammashoitotuotteissa, saippuoissa, aurinkovoiteissa, hiustenmuotoilutuotteissa, jne.
- Jo 1990 luvun alkupuolella niiden tuotanto yksin Saksassa ylitti 550 000 t/v



## PPCP:t - esiintyminen

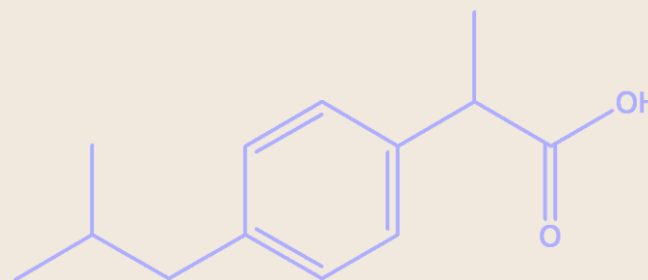
- PPCP-konsentraatiot jätevesipuhdistamoiden vesissä vaihtelevat ng/l tasolta alhaisiin µg/l tasoihin
- Pintavesissä pitoisuudet osuvat pääsääntöiset välille 10 – 500 ng/l
- Jopa pohjavesistä ja juomavesistä on mitattu PPCP jäämiä µg/l tasolla

**Karkeaa arviointia lääkaineiden esiintymisestä jätevesissä voidaan tehdä myös tuotteiden myyntimäärien perusteella.**



## Lääkevuosi 2009

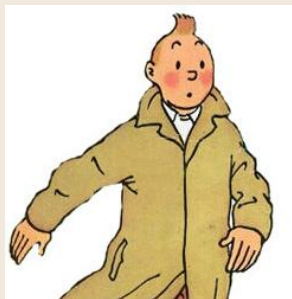
- Suomessa kulutettiin lääkkeisiin 2 629 milj. € (asukasluku 2009-2010 5,351 milj.) => n. 490 €/hlö/v
- Suomessa on käytössä noin 900 hyväksyttyä lääkettä
- Lääkkeitä käytettiin arviolta n. 1 000 000 kg
- Käytetyin lääkeaine oli tulehduskipulääke ibuprofeeni, käyttömäärä ~ 110 000 kg eli suunnilleen 20 g/hlö/v



Lähde: Fimea (ex Suomen lääkelaitos)



## Kulkeutuminen



**32 000 kg**



**29 000 kg**





## Löydökset Suomessa

Kallavesi

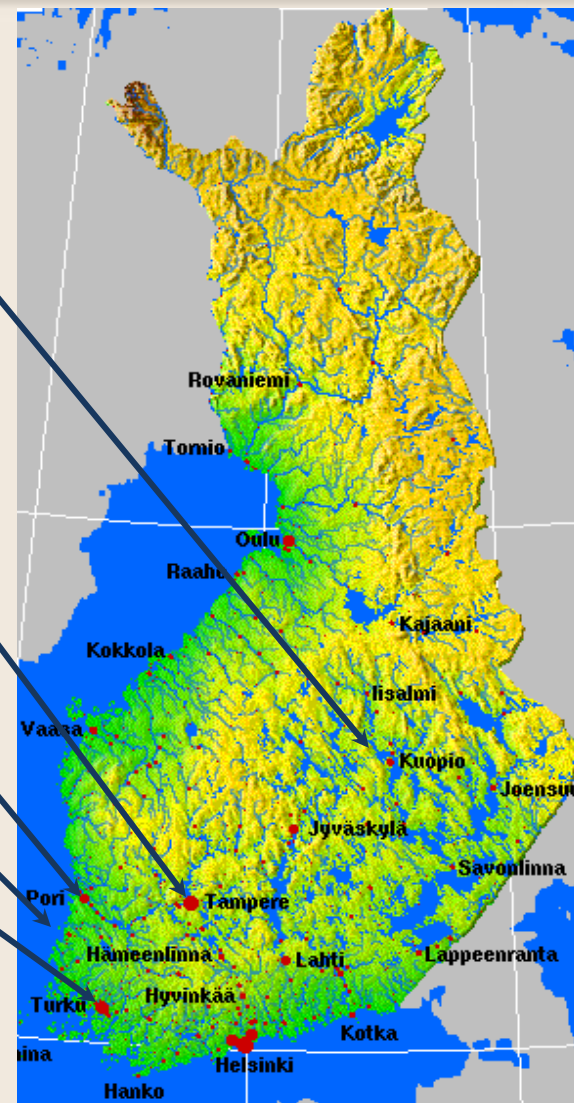
Pyhäjärvi, Näsijärvi, Roine

Kokemäenjoki

Uusikaupunki (makeavesiallas)

Aura-joki

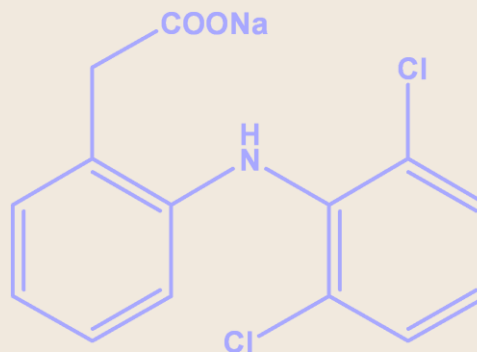
*Galaxolide, tonalide and carbamazepine,  
[ng/l]*





## Tunnettuja haittoja luonnossa

- Useat maat ovat raportoineet, että estrogeeni-johdannainen, ethinyl estradiol (EE2), on syytä uroskalojen ”feminisoitumiseen”. Syytä on todennäköisesti yhteisvaikutukset muiden hormonien tai hormonien kaltaisten yhdisteiden kanssa
- Tulehduskipulääke diclofenac käytettynä eläinlääkinnässä on aiheuttanut kymmenien miljoonien korppikotkien kuolemat Aasiassa





## Analytiikka

Lääkeaineiden analysoinnin peruseriaate useimmille aineille:

- Kiinteäfaasiuutto (patruunarikastus)
- Standardi(e)n lisäys
- Detektointi tapahtuu joko LC-MS- tai GC-MS-laitteistoilla (herkkyysvaatimus)

*Lisää lääkeaineiden analytiikasta:*

*Ternes, T.A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. Trends Anal. Chem. 20, 419-434 (2001)*





## PPCP:t - poistaminen

### Saostus

- päämenetelmä NOM:in ja partikkeleiden poistoon

### Otsonointi

- Hapettaa tehokkaasti PPCP:tä
- Toistaiseksi ei tiedossa haitallisia hapettumistuotteita

### Klooraus

- Ei yleisesti hapeta/poista PPCP:tä. Johdannaiset ovat tuntemattomia

### Aktiivihiiликäsittely

- Tehokas (GAC tai PAC/ultrasuodatus)

### Membraanit

- Nanosuodatus ja käänteisomoosi poistavat täydellisesti





## PPCP:t - poistaminen

### Lupaavia uusimpia menetelmiä

- Edistykselliset hapetusprosessit: alipaine-UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, ja UV/O<sub>3</sub>) sekä selektiiviset hapetusreagenssit ClO<sub>2</sub>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ja O<sub>3</sub>



## Yhteenveto

Merkittävien PPCP-pitoisuuksien löytäminen juomavesistä on hyvin epätodennäköistä laitoksilla, joilla on täydellinen käsittelyjärjestelmä (aktiivihiili, O<sub>3</sub>, membraanit). Ainoastaan jotkut varjoaineet (rtg, esim. iopromide) läpäisevät nämä prosessit.

Pienet vesilaitokset, joilta puuttuvat uusimmat ja kehittyneimmät puhdistusvaiheet, eivät pysty tarjoamaan täydellistä suojaa polaaristen lääkeaineiden poistamiseksi.

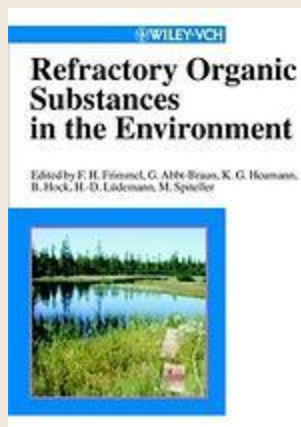
Juomavesien kontaminaatio on täysin mahdollista ja jopa todennäköistä, jos raakavesi on kontaminoitunut.



## Yhteenveto

Mitä voidaan tehdä?

- Lääkkeiden järkevä ja tehokas käyttö
- Käyttämättömien lääkkeiden kattava keräily ja hallittu hävittäminen
- Ympäristövaikutusten hyväksymismenettely
- Eko-luokittelu otettava käyttöön
- Vihreä farmasia ja elinkaariajattelu
- Jätevesikäsittelyn kehittäminen
- Olemassa olevan tiedon parempi saatavuus ja yhteen kokoaminen



Refractory organic substances (ROS) are an essential part of the biogeochemical carbon cycle. Wherever there is life on earth, there will also be ROS in the form of poorly biodegradable leftovers of organisms and as a source for new life. Furthermore, it is now beyond doubt that ROS are closely related to the carbon intensity identified as one of the driving forces in the dynamics of green house gas emission, such that ROS play a key role in sustainable development.