



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

AMOKSITSILLIINI LAGUNDAMINE ERINEVATES
VESIKESKKONDADES FOTO-AKTIVEERITUD
VESINIKPEROKSIIDIGA

DEGRADATION OF AMOXICILLIN IN DIFFERENT AQUEOUS MATRICES BY
PHOTO-ACTIVATED HYDROGEN PEROXIDE

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Maarja Sammelselg

Üliõpilaskood: 153662KAKM

Juhendaja: Niina Dulova, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Eneliis Kattel, doktorant

Tallinn, 2017.a

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 2017

Autor:
/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 2017

Juhendaja:
/ allkiri /

Kaasjuhendaja:
/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....” 2017

Kaitsmiskomisjoni esimees
/ nimi ja allkiri /

Sisukord

Kasutatud lühendid	5
Jooniste loetelu	6
Tabelite loetelu	7
1 Sissejuhatus	8
2 Kirjanduse ülevaade	9
2.1 Amoksitsilliin.....	9
2.1.1 Esinemine vesikeskkonnas	10
2.1.2 Lagunemine looduskeskkonnas	12
2.1.3 Bioakumuleerumine.....	14
2.1.4 Toksilisus	14
2.1.5 Biolagundatavus.....	15
2.1.6 AMX lagundamise meetodid	17
2.2 Fenton-töötlus	19
2.2.1 Süvaoksüdatsiooniprotsessid	19
2.2.2 Klassikaline Fenton-protsess	20
2.2.3 Foto-Fentoni protsess.....	22
2.2.4 Rakendusala	23
2.3 Fenton-töötuse ja UV/H ₂ O ₂ rakendamine looduslikes ja tööstuslikes maatriksites.....	26
2.3.1 UV/H ₂ O ₂ protsess bioloogiliselt töödeldud reovee puhastamisel.....	26
2.3.2 UV/H ₂ O ₂ protsess kolme erineva päritolu heitvee puhastamisel.....	27
2.3.3 Foto-Fentoni protsess haigla reovee eeltöötlemisel.....	29
3 Eksperimentaalne osa	33
3.1 Töölahused ja uuritud maatriksite omadused	33
3.1.1 AMX-i vesilahus.....	33

3.1.2	Maatriksid	33
3.1.3	Vesinikperoksiidi lahus.....	34
3.2	Katsete läbiviimise meetodika.....	34
3.2.1	UV fotolüüs ja UV/H ₂ O ₂ süsteem	34
3.2.2	Fenton ja foto-Fenton süsteem.....	35
3.3	Analüütilised meetodid	35
3.3.1	AMX-i kontsentratsioon	35
3.3.2	Orgaanilise süsiniku koguhulk.....	36
3.3.3	Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsioon.....	36
3.3.4	pH ja elektrijuhtivus.....	36
3.3.5	Ioonkoostise määramine	37
3.3.6	Kahevalentse raua ja üldraua määramine	37
4	Tulemused	38
4.1	UV fotolüüs ülipuhtas vees	38
4.2	UV/H ₂ O ₂ töötlus ülipuhtas vees	39
4.3	Foto-Fentoni töötlus ülipuhtas vees	41
4.4	AMX mineraliseerimine puhtas vees.....	43
4.5	AMX lagundamine erinevates maatriksites	45
5	Kokkuvõte	51
	Abstract.....	52
	Kasutatud kirjandus	53

Kasutatud lühendid

AMX – amoksitsilliin

BHT₅ – biokeemiline hapnikutarve (5 päeva jooksul)

BHT₇ – biokeemiline hapnikutarve (7 päeva jooksul)

HV – heitvesi

JV – joogivesi

KHT – keemiline hapnikutarve

LC₅₀ – letaalne, surmav kontsentratsioon, 50%

LC-MS – vedelikkromatograafia-massispektromeetria

LOS – lahustunud orgaaniline süsinik

NPOC – mittelenduv orgaaniline süsinik

PV – põhjavesi

SOP-id – süvaoksüdatsiooniprotsessid

TOC – orgaanilise süsiniku koguhulk

UV – ultraviolett

UVT – UV läbilaskvus

ÜPV – ülipuhas vesi

HO[•] – hüdroksüülradikaal

SO₄^{•-} – sulfaatradikaal

Jooniste loetelu

Joonis 1. Amoksitsilliini keemiline struktuur (Kaur jt, 2011).....	9
Joonis 2. Sobiva puhastusmeetodi valimise strateegiline skeem (Chatterjee jt, 2013, modifitseeritud)	17
Joonis 3. Aromaatse tsükli lõhkumine hüdroksüülradikaalide abil (Neyens ja Baeyens, 2003).....	22
Joonis 4. UV- ja UV/H ₂ O ₂ protsessi efektiivsus erinevate ravimigruppide eemaldamisel (Kim jt, 2009)	27
Joonis 5. AMX-i lagundamine UV fotolüüsi abil erinevate pH väärtuste juures ([AMX] ₀ =40 µM).....	38
Joonis 6. AMX-i lagundamine UV/H ₂ O ₂ süsteemis erinevate AMX/H ₂ O ₂ moolsuhete juures ([AMX] ₀ =40 µM, reguleerimata pH)	39
Joonis 7. H ₂ O ₂ kontsentratsiooni muutus UV/H ₂ O ₂ süsteemis AMX/H ₂ O ₂ moolsuhte 1/10 juures ([AMX] ₀ =40 µM, reguleerimata pH)	40
Joonis 8. AMX-i lagundamine foto-Fentoni süsteemis erinevate AMX/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ moolsuhete juures ([AMX] ₀ =40 µM, reguleerimata pH kui ei ole märgitud teisiti).....	42
Joonis 9. H ₂ O ₂ kontsentratsiooni muutus UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ süsteemis AMX/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ moolsuhte 1/10/1 juures ([AMX] ₀ =40 µM, reguleerimata pH).....	43
Joonis 10. AMX-i mineraliseerumine UV fotolüüsi, UV/H ₂ O ₂ ja foto-Fentoni süsteemis ([AMX] ₀ =40 µM, [H ₂ O ₂] ₀ =400 µM, [Fe ²⁺] ₀ =40 µM, reguleerimata pH).....	45
Joonis 11. AMX-i lagundamine heitvees UV fotolüüsi, UV/H ₂ O ₂ ja foto-Fentoni süsteemis lähte- ja reguleeritud pH juures ([AMX] ₀ =40 µM, [H ₂ O ₂] ₀ =400 µM, [Fe ²⁺] ₀ =40 µM).....	47
Joonis 12. AMX-i lagundamine ülipuhtas vees UV fotolüüsi, UV/H ₂ O ₂ ja foto-Fentoni süsteemis lähte- ja reguleeritud pH juures ([AMX] ₀ =40 µM, [H ₂ O ₂] ₀ =400 µM, [Fe ²⁺] ₀ =40 µM).....	48
Joonis 13. AMX-i lagundamine põhjavees UV fotolüüsi, UV/H ₂ O ₂ ja foto-Fentoni süsteemis lähte- ja reguleeritud pH juures ([AMX] ₀ =40 µM, [H ₂ O ₂] ₀ =400 µM, [Fe ²⁺] ₀ =40 µM).....	49
Joonis 14. AMX-i lagundamine joogivees UV fotolüüsi, UV/H ₂ O ₂ ja foto-Fentoni süsteemis lähte- ja reguleeritud pH juures ([AMX] ₀ =40 µM, [H ₂ O ₂] ₀ =400 µM, [Fe ²⁺] ₀ =40 µM).....	50

Tabelite loetelu

Tabel 1. Amoksitsilliini esinemine erinevates vetes	10
Tabel 2. Amoksitsilliini lagunemine erinevate tingimuste juures (Gozlan jt, 2013).....	13
Tabel 3. AMX-i eemaldamise efektiivsus bioloogiliste töötlemismeetoditega (Chen jt, 2011).....	16
Tabel 4. AMX-i üldine eemaldamise efektiivsus erinevas reo- ja joogivees (Roccaro jt, 2013).....	18
Tabel 5. Amoksitsilliini eemaldamise efektiivsus süvaoksüdatsiooniprotsessidega (Arslan-Alaton ja Dogruel, 2004; Arslan-Alaton jt, 2004)	18
Tabel 6. SOP-ide põhilised mehhanismid reovee puhastamisel (Deng ja Zhao, 2015) .	19
Tabel 7. Ravimite eemaldamine H ₂ O ₂ /UV ja Fentoni töötlusega (Ikehata jt, 2006).....	25
Tabel 8. Ravimite algkontsentratsioonid proovides (Rosario-Ortiz jt, 2010)	28
Tabel 9. Uuritud veeproovide parameetrid (Rosario-Ortiz jt, 2010).....	28
Tabel 10. Töötlemata reovee, eeltöödeldud reovee ja väljavoolu parameetrid (Kajitvichyanukul ja Suntronvipart, 2006).....	29
Tabel 11. Uuritavas jõevees sisalduvate narkootikumide kogused (Catala jt, 2005).....	31
Tabel 12. Narkootikumide eemaldamise efektiivsused foto-Fentoni protsessiga erinevate H ₂ O ₂ ja aktivaatori kontsentratsioonide juures (Catala jt, 2005).....	32
Tabel 13. AMX mineraliseerimine UV fotolüüsi, UV/H ₂ O ₂ , Fentoni ja foto-Fentoni protsessis reguleerimata pH juures	44
Tabel 14. AMX-i lagundamise kiiruskonstandid erinevates veemaatriksites	46

1 Sissejuhatus

Ravimid on tänapäeval laialdaselt kasutusel nii inim- kui ka veterinaarmeditsiinis, mistõttu tuleb tähelepanu pöörata nende ringlusele meie elukeskkonnas. Aastate jooksul on ravimite kasutamine pidevalt tõusnud, mis suurendab nende esinemise tõenäosust looduskeskkonnas. Kuna ravimid on inimeste poolt loodud sünteetilised ühendid ega kuulu algupäraselt loodusesse, tuleb nende sattumist keskkonda vältida.

Amoksitsilliin (AMX) on beetalaktaam-antibiootikum, millel leidub palju kasutusalasid ning mille esinemist looduskeskkonnas peetakse probleemiks. Antud ühend on küllaltki püsiv ning seda on raske reoveepuhastusjaamades täielikult eemaldada, mistõttu aine kontsentratsioonid looduskeskkonnas aina kasvavad. Kuna amoksitsilliin omab negatiivset mõju elusorganismidele ning ökosüsteemidele, tuleb selle sattumist loodusesse takistada. Vältimaks keskkonna saastumist amoksitsilliiniga, tuleks eelkõige suurendada veetöötlusprotsesside efektiivsust, kuna reoveepuhastusjaamade kaudu toimub aine peamine sattumine loodusesse.

AMX-i tõhusaks eemaldamiseks veest tuleb uurida erinevate töötlusmeetodite efektiivsust antud aine ärastamisel ning leida parim veepuhastusmeetod, mis suudaks saavutada täieliku aine lagundamise. Süvaoksüdatsiooniprotsessid on levinud veetöötlusmeetodid, mis võimaldavad efektiivselt lagundada orgaanilisi aineid. Protsessid põhinevad võimsate hüdroksüülradikaalide genereerimisel, mis on mitteselektiivsed ja tõhusad oksüdeerijad, lagundades paljusid saasteaineid.

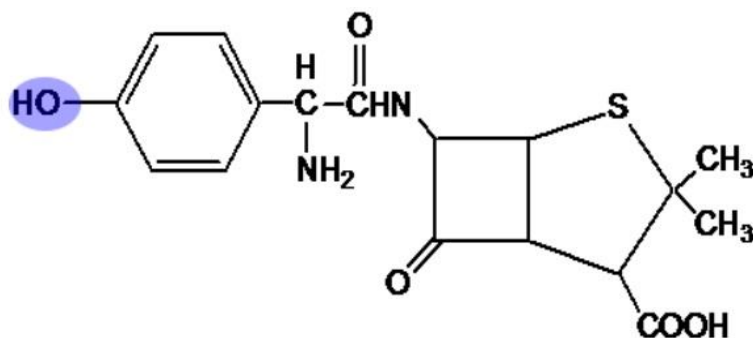
Käesoleva töö eesmärk oli uurida AMX-i lagundamist erinevates vesikeskkondades aktiveeritud vesinikperoksiidiga. Töös uuriti UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni (UV/H₂O₂/Fe²⁺) protsessi efektiivsust aine lagundamisel. Analüüside käigus katsetati erinevaid oksüdandi ja aktivaatori doose ning hinnati nende mõju aine eemaldamisele. Amoksitsilliini eemaldamist uuriti neljas vesikeskkonnas - ülipuhtas vees, joogivees, põhjavees ja heitvees.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Amoksitsilliin

Amoksitsilliini tutvustati suukaudseks kasutamiseks 1970-ndate aastate alguses Ühendkuningriigis ning nüüd on tegemist laialdaselt kasutusel oleva ravimiga. Aastal 1981 patenteeris SmithKline Beecham amoksitsilliin/kaaliumklavulanaat tabletid ja antibiootikumi müüdi esimest korda 1998. aastal kaubanimede Amoksitsilliin (Amoxicillin), Amoxil® ja Trimox® all. (Kaur jt, 2011)

AMX on poolsünteetiline ravim, mis kuulub antibiootikumide klassi penitsilliin (beetalaktaam-antibiootikum). Joonisel 1 on näidatud AMX-i keemiline struktuur. Ravim on osutunud efektiivseks paljude infektsioonide vastu ja seda kasutatakse hingamisteede, seedetrakti, kuseteede ja naha bakteriaalsete infektsioonide raviks ja ennetamiseks. Lisaks kasutatakse AMX-i ka loomahaiguste raviks ja ärahoidmiseks ning kasvustimulaatorina paljude koduloomade ja toiduks kasvatatavate loomade jaoks, näiteks koerad, kassid, tuvid, hobused, broilerid, sead, kitsed, lambad, kariloomad ja kalad. (Elizalde-Velázquez jt, 2016)



Joonis 1. Amoksitsilliini keemiline struktuur (Kaur jt, 2011)

Penitsilliinid e beetalaktaam-antibiootikumid sisaldavad põhikomponendina β -laktaamtuuma, nagu on näha ka Joonisel 1. Sellist tüüpi antibiootikumide keemilist struktuuri tuleb täiendada, et need oleksid stabiilsed hapete suhtes ja resistentsed β -laktamaasi vastu. Lisades ühendile elektronegatiivne rühm, suurendab see aine

hapestabiilsust, kuna amiidi hapnik muudetakse vähem nukleofiilseks nagu seda on tehtud AMX-i puhul. Selle tulemusena ei ründa amiidi hapnik β -laktaamtuuma karbonüülrühma, et seda avada. (Kaur jt, 2011)

2.1.1 Esinemine vesikeskkonnas

Antibiootikumide laialdase kasutamise tõttu inim- ja veterinaarmeditsiinis võib neid aineid esineda looduslikus vesikeskkonnas üha suuremates kontsentratsioonides. Üle maailma on antibiootikume avastatud olmereoves, haigla reoves, reoveepuhastite väljavoolus, pinna-, põhja-, mere- ja joogivees. Tabelis 1 on toodud AMX-i leidumine ja kogused erinevate riikide vetes üle maailma.

Tabel 1. Amoksitsilliini esinemine erinevates vetes

Riik	Analüüsitud veeproovi tüüp	Kontsentratsioon (ng/l)	Viide
Itaalia (Palermo)	Reoveepuhastite väljavool	120,4	Andreozzi jt, 2004b
Itaalia (Roma)		15,2	
Itaalia (Napoli)		1,8	
Ühendkuningriik (Merthyr Tydfil)	Pinnavesi	39–49	Kazprzyk-Horden jt, 2007
Ühendkuningriik (Trefforest Estate)		198–245	
Ühendkuningriik (Cardiff)		56–60	
Austraalia	Olmereovesi	280	Watkinson jt, 2007; Watkinson jt, 2009
Austraalia (Brisbane)	Traditsioonilise reoveepuhasti väljavool	30	
	Haigla reovesi	900	
Austraalia	Reoveepuhasti sissevool	6940	
	Reoveepuhasti väljavool	50	
	Pinnavesi	200	
Itaalia	Olmereovesi	622	Zuccato jt, 2010
Hispaania	Pinnavesi	200	Fatta-Kassinis jt, 2011
	Haigla reovesi	900	
	Olmereovesi	1670	

AMX kuulub ravimite rühma, mis erituvad koos uriini ja ekskrementidega muutumatul kujul. Mittetäieliku metaboliseerumise tõttu on antibiootikumide peamiseks allikaks inimese ja loomade eritised. Teiste allikate hulka kuuluvad kasutamata jäänud antibiootikumide kõrvaldamine, farmaatsiatööstuse jäätmed ning elamute (eramud, ühiselamud, hotellid, hoolekandeesutused) ja ärihoonete (ka haiglad) olmereoveed. Muud võimalikud saasteallikad on reoveepuhastite ja tööstushoonete väljavoolud ja loomasööda jaotamise toimingute äravoolud. (Elizalde-Velázquez jt, 2016)

Tabelis 1 on toodud nelja riigi erinevat tüüpi veeproovides esinenud AMX-i kogused ning nende andemete järgi saab väita, et AMX-i kontsentratsioonid on piirkonniti ning olenevalt analüüsitava proovi tüübist väga erinevad. Näiteks Itaalia erinevatest piirkondadest võetud reoveepuhasti väljavoolu proovid erinevad teineteisest ligikaudu 8-kordselt, vastavalt 1,80, 15,20 ja 120,35 ng/l. Ka pinnavees sisalduvad kontsentratsioonid on erinevad, jäädes vahemikku 39-245 ng/l. Tabelis 1 on toodud ka viie Austraalia reoveepuhasti sisse- ja väljavoolu AMX-i sisalduse keskmine kontsentratsioon. Tulemusest on näha, et AMX-i kontsentratsioon oli sisendis 6940 ng/l ning väljundis 50 ng/l, mis tähendab väga suurt ravimi eemaldamise efektiivsust. Viimase näite puhul tuleb võtta arvesse ka seda, et antud uuringus oli AMX-i määramispiiriks 20 ng/l (Watkinson jt, 2009).

Kuigi AMX-i ei peeta klassikalises mõttes püsivaks aineks, võib selle pideval keskkonda sattumisel esineda pseudo-püsivust. Pseudo-püsivuse korral võib aine olla soodsatel tingimustel, teatud kohas ja kindlal ajal püsiv, kuid on siiski muutuste suhtes vastuvõtlik ning võib seetõttu laguneda või muunduda. (Watkinson jt, 2009) Tabeli 1 tulemuste põhjal saab siiski järeldada, et AMX-i esinemine reo-, pinna- ja heitvees on reaalne probleem, mis vajab täpsemat uurimist ning sobilike puhastusmeetodite väljatöötamist.

Kuigi AMX on antibiootiline ravim, mida kasutatakse palju nii inim- kui ka veterinaarmeditsiinis ning mida eeldatakse leida suurtes kogustes reovees ja pinnavees, väärrib märkimist, et kirjanduse alusel ei ole palju teavet aine esinemise kohta looduskeskkonnas. Selle põhjuseks võib olla asjaolu, et ravimi keemiline struktuur sisaldab ebastabiilset beetalaktaamtuuma, mis põhjustab mõni aeg peale keskkonda sattumist aine hüdrolyüüsi. Teine põhjus võib olla ka see, et analüüsimeetodid ei suuda hinnata kõikide antibiootikumide juuresolekut erinevates proovides või on uuritava

antibiootikumi kontsentratsioon veekeskkonnas madalam kui analüüsimeetodi avastamis- ja määramispiir. (Elizalde-Velázquez jt, 2016)

2.1.2 Lagunemine looduskeskkonnas

Mitmed protsessid, sealhulgas sorptsioon ja biootiline ning abiootiline muundumine, võivad mõjutada orgaaniliste ühendite käitumist ja transporti looduskeskkonnas. Ühendite struktuuri ja keemiliste omaduste tundmine võimaldavad anda esialgse hinnangu nende levikule ja püsivusele keskkonnas. Teadaolevalt sisaldavad beetalaktaam-antibiootikumid laktaamtuumat, mis on ebastabiilne ja kergesti avatav teatud bakterite ensüümide ehk β -laktamaaside poolt. Lisaks on leitud, et laktaamtuum laguneb termiliselt, mille tagajärjel toimub hüdrolyüütiline lõhustumine ja lõplik mineraliseerumine süsihappegaasiks ja veeks. (Elizalde-Velázquez jt, 2016)

Täpne AMX-i iseenesliku lagunemise kulgemine vesikeskkonnas esitati 2013. aastal, kui uuriti antibiootikumi laguproduktide moodustumist erinevates vesilahustes (Gozlan jt, 2013). Tabelis 2 on toodud AMX-i lagunemine viie erineva tingimuse korral kontrollitud laboritingimustes ning pimedas. Tabelis on esitatud andmed AMX-i lagunemise kohta fosfaatpuhvrilahuses tingimustel pH 5, pH 7 ja pH 8. Lisaks uuriti kaht looduslikku päritoluallikat, reoveepuhasti heitvett ja kraanivett. Kui võrrelda pH mõju AMX-i stabiilsusele, siis pH kasvades (5-8) aine iseeneslik lagunemine võimendub. Tulemuste põhjal saab väita, et AMX-i stabiilsus loodulikes vetes võib olla madalam kui tehistingimustes, näiteks kraanivees langeb AMX-i kontsentratsioon 6 päevaga 8,8%-ni. Kuna AMX looduskeskkonnas siiski mingi määral laguneb, on aine laguproduktide teke vesikeskkonnas tähelepanu vajav aspekt.

Samas uuringus keskenduti põhjalikult ka AMX-i laguproduktide tekkele. Neljaliikmeline β -laktaamtuum hüdrolyüsub, mille tulemusena tekib vaheühend AMX-penitsilliinhape, mis täiendavalt sisaldab vaba karboksüülhapperühma. Uurimuses leiti, et erinevad metalliioonid, nagu elavhõbe, tsink, kaadmium, koobalt ja vask võivad katalüüsida β -laktaamtuum lagunemist. Sõltuvalt keskkonna pH-st, võib eelpool toodud vaheühend anda kaht erinevat stabiilsemat ühendit. Kõrge pH juures on AMX-penitsilliinhape amiinrühma vaba elektronpaar võimeline karbonüülrühma nukleofiilseks ründamiseks, mille tagajärjel moodustub kuueliikmeline stabiilne diketopiperasiini tuum

ja AMX-diketopiperasiini laguprodukt. Madala pH juures toimub AMX-penitsilliinhappe dekarboksüülimine, mille tulemusena saadakse AMX-penitsilliinhappe lagunemisprodukt. (Elizalde-Velázquez jt, 2016; Gozlan jt, 2013)

Tabel 2. Amoksitsilliini lagunemine erinevate tingimuste juures (Gozlan jt, 2013)

Tingimused	Kestus (päev)	AMX pindala* (%)
Fosfaatpuhver (pH 5)	3	94,9
	6	93,2
	16	79,2
Fosfaatpuhver (pH 7)	3	85,4
	6	79,9
	16	30,9
Fosfaatpuhver (pH 8)	3	83,9
	6	78,2
	16	26,8
Reoveepuhasti väljavool (pH 6,8)	3	72,2
	6	60,0
	16	-
Kraanivesi (pH 6,5)	3	17,0
	6	8,8
	16	-

*Mass-spektromeetriga identifitseeritud ja UV-detektoriga kvantitatiivselt määratud AMX-i pindala vähenemine 3, 6 ja 16 päeva möödudes

Teistsugune AMX-i derivaat tekib päikesevalguse mõjul, mille tagajärjel toimub kaudne fotolüüs. Fotolüüsi teket võimendab fototundlike ainete nagu humiinhapete olemasolu, mis aktiveerivad vees lahustunud hapnikku amoksitsilliini oksüdeerimiseks, moodustades AMX-S-oksiid laguprodukti. Väärib märkimist, et selle ühendi esinemine vesikeskkonnas on suur probleem, sest AMX-S-oksiidi β -laktaamtuum on endiselt aktiivne ja võib põhjustada bakterite resistentsust ning teisi võimalikke terviseriske inimestele ning mets- ja koduloomadele. Kokkuvõtteks on oluline välja tuua, et eelpool

nimetatud laguproduktid võivad olla lagundamisele vastupidavamad ja toksilisemad kui lähteühend. (Elizalde-Velázquez jt, 2016)

2.1.3 Bioakumuleerumine

Antibiootikume nagu AMX kasutatakse peale inimeste ravimise veel ka looma- ja kalakasvatustes haiguste raviks. Kui ravimite kasutamist ja käitlemist teostatakse valesti, võib see viia nende esinemiseni toiduvarus. Viimase aastakümne jooksul on antibiootikumide esinemine veeorganismide kudedes äratanud erinevate ülemaailmsete organisatsioonide, eriti Ameerika Ühendriikide Toidu- ja Raviameti huvi. Pidev kokkupuude nende farmatseutiliste ühenditega võib põhjustada lähteühendi, nende metaboliitide või mõlema akumulatsiooni veeorganismide kudedes. (Elizalde-Velázquez jt, 2016)

Hiljuti on täheldatud antibiootikumidele resistentsete geenide vahetumist akvakultuuri ja maismaa bakterite, seal hulgas loom- ja inimpatogeenide bakterite vahel. Antibiootikumide nagu AMX-i piiramatult kasutamine mistahes eesmärgil ükskõik millises riigis võib avaldada mõju inimeste ja loomade tervisele maailma mastaabis, seega tuleks seda probleemi käsitleda ühtsete kohalike ja globaalsete ennetusmeetoditega. (Elizalde-Velázquez jt, 2016; Oliveira jt, 2013)

2.1.4 Toksilisus

Kirjanduse andmetel ei peeta AMX-i inimese jaoks oluliselt toksiliseks isegi kõrgetel kontsentratsioonidel, kuid sagedane kasutamine või kokkupuude selle ravimiga võib tekitada allergilisi reaktsioone. Beetalaktaam-antibiootikumite poolt tekitatud allergilisi nähte iseloomustab immuunreaktsioonide spekter, mis varieerub kergest nahalööbest kuni angioödeemi või eluohtliku anafülaksiani, mis omakorda tähendab tõsist ja potentsiaalselt eluohtlikku olukorda, tekitades kahju kudedele üle kogu keha. Kuigi eelpool kirjeldatud olukordi esineb väga harva, tõestavad need jätkuvat vajadust tähelepanelikult kontrollida antibiootikumide jääke looduskeskkonnas. (Elizalde-Velázquez jt, 2016)

Teaduslikus mõttes ei peeta AMX-i toksiliseks ühendiks ning selles tingituna on vähe uuringuid, mis tõestavad AMX-i negatiivset mõju kaladele. On leitud, et Jaapani riisikaladele (*Oryzias latipes*) on surmav AMX-i kontsentratsioon 50%-le

testpopulatsiooni isenditele (LC₅₀) 96 tunni jooksul 1000 mg/l. Teisest küljest leidis 2004. aastal kinnitust AMX-i toksilisus sini-rohevetikate (*S. leopoliensis*) suhtes, kui LC₅₀ jäi 96 tunni jooksul vahemikku 50 ng/l ja 50 mg/l. (Andreozzi jt, 2004a,b; Elizalde-Velázquez jt, 2016)

AMX-i mõju täiskasvanud sebrakaladele (*Danio rerio*) ja embrüotele uuriti 2013. aastal, kui leiti, et ravimi mõjul esines enneaegseid haudumisi, väärarenguid (turse ja saba deformatsioonid) ning kala ebanormaalseid arenguid. Täiskasvanud kalade puhul avastati ka, et AMX pärsib katalaasi tootmist lõpuste ja aju kudedes ning tekitab glutatiooni-S-transferaasi aktiivsuse induktsiooni lihaste, lõpuste ja aju kudedes. (Oliveira jt, 2013)

Need tulemused näitavad, et AMX on võimeline modifitseerima ensüümi normaalset aktiivsust kalades. Kuigi beetalaktaam-antibiootikumide täieulatus kogus vesikeskkonnas ja tagajärjed on suurel määral teadmata, on nende bioloogiline aktiivsus ja toksikoloogia murettekitav. Vaatamata sellele, et tegemist on globaalse probleemiga, ei ole toksikoloogia ja bioloogilise aktiivsuse teadusuuringud piisavad ning probleem vajab täiendavat teadustööd. (Elizalde-Velázquez jt, 2016)

2.1.5 Biolagundatavus

Reoveepuhastites kasutatavatest töötlusmeetoditest on bioloogiline puhastus kõige levinum ja ökonoomsem. Olemasolevad bioloogilised puhastusmeetodid ei suuda siiski tõhusalt mineraliseerida farmaatsiatööstuse reovett. Bioloogilise töötluste võimalikkuse kohta annab meile infot biolagundatavus, mis on oluline reovee parameeter. Kui antud näitaja väärtus on madal, viitab see lagundatava ühendi bioakumuleeruvusele ja püsivusele looduskeskkonnas. (Marcelino jt, 2016)

Biolagundatavuse üheks ligikaudseks indikaatoriks on biokeemilise hapnikutarbe (BHT₇) ja keemilise hapnikutarbe (KHT) suhe. Kui see suhe jääb vahemikku 0,4-0,8 viitab see heale biolagundatavusele. Laboritingimustes valmistatud AMX-i lahuse puhul on leitud, et BHT₇/KHT suhe on null, mis tähendab, et aine ei ole biolagundatav ning sellisel juhul ei ole bioloogiliste töötlusmeetodite kasutamine otstarbekas. (Dehghani jt, 2016) Farmaatsiatööstuse reovee puhul on siiski palju uuritud bioloogilise töötluste efektiivsust (Chen jt, 2011; Marcelino jt, 2016). Erinevate süsteemide AMX-i eemaldamise efektiivsused ja kogused on toodud Tabelis 3.

Tabel 3. AMX-i eemaldamise efektiivsus bioloogiliste töötlemismeetoditega (Chen jt, 2011)

Süsteem	Hüdrauliline viibeag (tund)	AMX-i eemaldamise efektiivsus (%)	Eemaldatud AMX-i kogus (kg/päevas)
Anaeroobne ülesvoolu mudakiht-reaktor	23,5	20,2	52,9
Uudne mikro-aeroobne hüdrolüüsi-hapestumise reaktor	9,3	20,4	157,6
Perioodiline aktiivmudareaktor	14,9	68,2	428,8
Pidev segureaktor	14,9	80,6	158,6

Tabelis 3 on AMX-i sisaldava reovee töötlemise tulemused nelja erineva bioloogilise töötlusmeetodi näitel. Tuginedes tabelis olevatele arvudele selgub, et kõige suurem AMX-i kogus, 428,8 kg AMX-i päevas, eemaldati perioodilises aktiivmudasüsteemis. Kõige madalamat ravimi eemaldamise efektiivsust näitas anaeroobne ülesvoolu mudakiht- reaktor, kus lagundati vaid 52,9 kg AMX-i päevas, mis on rohkem kui kaheksa korda madalam tulemus võrreldes perioodilise aktiivmudareaktoriga.

Farmaatsiatööstuses tekkiva reovee bioloogiline töötlemine on näidanud, et sellise päritoluga vett saab pidada biolagundatavaks ning kuni 80% AMX-i on võimalik eemaldada sarnasest toorveest (Marcelino jt, 2016). Sellest hoolimata on bioloogiline veepuhastus õigustatud siis, kui ravimi kontsenratsioonid on madalad (Chatterjee jt, 2013). Toksikoloogilistest uuringutest selgus, et AMX-i toksilisus väheneb peale bioloogilist töötlust, mis omakorda kohustab täpsemalt uurima ravimi lagundamise mehhanismi. (Marcelino jt, 2016)

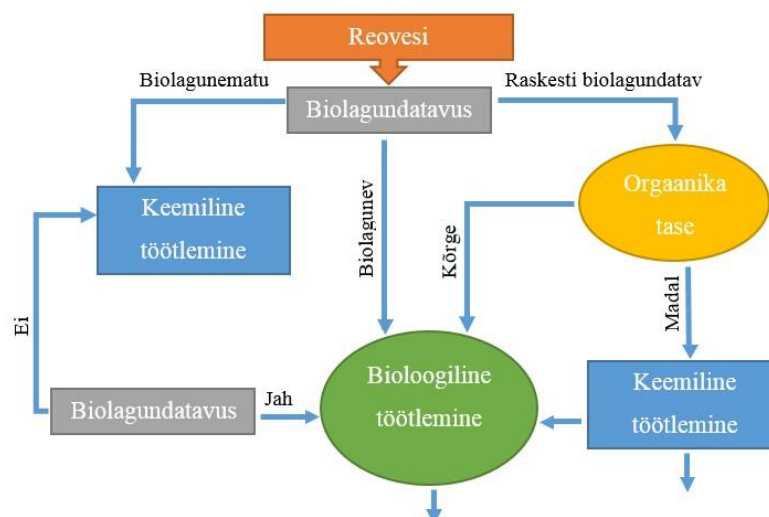
AMX-i lagundamisel mängivad tähtsat rolli nii biolagundamine kui ka adsorptsioon. Adsorptsiooni hindamiseks läbi viidud desorptsioonikatsetes kasutati 14-päevase sünteetilise antibiootikumilahuse aeroobse biolagundamise testist pärit muda. Desorptsiooni testid näitasid, et 12 päeva jooksul vähemalt 54% algsest AMX-ist adsorbeeritakse mudas ning biolagundamist ei toimu. Antibiootikumi adsorptsioon mudas võib viia ravimi akumulereerumisele reoveepuhastites ja pikemas perspektiivis kutsuda esile antibiootikumiresistentsete patogeensete mikroorganismide teket, kelle resistentsed geenid võivad edasi kanduda mitmetele generatsioonidele ning põhjustada

seeläbi tõsiseid probleeme inimeste ja loomade tervisele. (Marcelino jt, 2016; Yang jt, 2012)

2.1.6 AMX lagundamise meetodid

Puhastumisprotsessi valimisel tuleb lisaks tehnilistele ja majanduslikele kriteeriumitele lähtuda ka reovee omadustest ning soovitud heitvee kvaliteedist (Karimi jt, 2011). Kui reovesi sisaldab raskesti biolagundavaid aineid nagu AMX-i, ei ole bioloogiline töötlus iseseisvalt hea lahendus. Üldine sobiva veepuhastusmeetodi valiku skeem on toodud Joonisel 2. Joonisel toodud skeemist lähtuvalt on puhastusmeetodi valimisel tähtis roll biolagundatavusel. Kui tegemist on biolagundamatu ainega, siis on ainuke sobiv meetod keemiline töötlemine, aga kui eksisteerib isegi vähene biolagundamise võimalus, võib kaaluda ka bioloogilist töötlemist või nende kahe meetodi kombineerimist.

AMX-i lagunemist vesikeskkonnas on uuritud jõe-, pinna-, reo- ja tehisvees erinevate bioloogiliste, füüsikalisk-keemiliste ja adsorptsiooniprotsesside ning membraan- ja süvaoksüdatsiooniprotsesside näitel. Sobivaid veepuhastussüsteeme on uuritud laboritasemel, aga ka pilootprojekti ja terviklahenduste tasemel (Roccaro jt, 2013). AMX-i üldine lagundamise efektiivsus erinevate katsetuste põhjal on toodud Tabelis 4.



Joonis 2. Sobiva puhastusmeetodi valimise strateegiline skeem (Chatterjee jt, 2013, modifitseeritud)

Tabelis 4 esitatud andmetele tuginedes saab väita, et AMX-i eemaldamisel on kõige madalamaid tulemusi näidanud koagulatsioon, flokulatsioon ja pehmemdamine. Samas on

väga häid tulemusi andnud bioloogiline aktiivsöe adsorptsioon, kloorimine, osoonimine ja süvaoksüdatsiooniprotsessid (SOP-id).

Tabel 4. AMX-i üldine eemaldamise efektiivsus erinevas reo- ja joogivees (Roccaro jt, 2013)

Puhastusmeetod	AMX-i eemaldamise efektiivsus (%)
Aktiivmudareaktor/membraanbioreaktor	>70
Aktiivsöe adsorptsioon	40-70
Nanofiltratsioon/pöördosmoos	>40
Koagulatsioon/flokulatsioon/pehmendamine	<40
Kloorimine	>90
Osoonimine	>90
SOP-id (O ₃ , UV/H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂)	20-90

SOP-id kuuluvad keemiliste töötlemismeetodite hulka ning on sobivaks alternatiiviks reovee puhastamisel, kui viimane sisaldab potentsiaalselt mürgiseid ja biolagundamatuid saasteaineid. SOP-id eeltöötlusena aitavad vähendada orgaanilise aine sisaldust ning tõsta biolagundatavust (Chatterjee jt, 2013). Tabelis 5 on toodud AMX-i eemaldamise efektiivsus valitud SOP-ide toimetel.

Tabel 5. Amoksitsilliini eemaldamise efektiivsus süvaoksüdatsiooniprotsessidega (Arslan-Alaton ja Dogruel, 2004; Arslan-Alaton jt, 2004)

SOP	Lagundamise efektiivsus	pH	KHT vähenemine (%)	TOC vähenemine (%)
O ₃ (puhverdatud)	Täielik lagundamine	11,5	86	-
O ₃ (puhverdamata)	-*	11,5	49	52
O ₃ /H ₂ O ₂	-	10,5	83	-
UV/H ₂ O ₂	-	7	22	6
Fentoni töötlus	Täielik lagundamine	3	61	33
Fenton-tüüpi töötlus	Täielik lagundamine	3	46	18
Foto-Fentoni töötlus	-	3	56	46
Foto-Fenton-tüüpi töötlus	-	3	66	42
UV fotolüüs	-	-	Ei vähenenud	Ei vähenenud

*Andmed puuduvad

Tabelis 5 toodud andmed pärinevad uuringust, milles kasutati Istanbuli farmaatsiaettevõtte penitsilliini tootmise pesuvett. Kõigi tabelis nimetatud SOP-ide puhul oli töötlemise ajaks 60 minutit. Algne AMX-i kontsentratsioon oli 400 mg/l (Arslan-Alaton ja Dogruel, 2004), v.a O₃/H₂O₂ protsessi puhul (KHT = 830 mg/l) (Arslan-Alaton jt, 2004). Tabeli 5 tulemuste põhjal saab järeldada, et AMX lagundati täielikult Fentoni ja Fenton-tüüpi töötlusmeetodiga. Kuigi teiste süsteemide kohta polnud lagunemisastet täpselt määratud, tasub kindlasti välja tuua ka O₃/H₂O₂ protsess, kus KHT vähenes 83%.

2.2 Fenton-töötlus

2.2.1 Süvaoksüdatsiooniprotsessid

SOP-id on defineeritud kui oksüdatsiooniprotsessid, milles genereeritakse vee puhastamiseks piisavas koguses hüdroksüülradikaale (HO[•]). Hiljem laienes kontseptsioon ka teistele oksüdatsiooniprotsessidele, milles genereeritakse nt sulfaatradiikaale (SO₄^{•-}) (Deng ja Zhao, 2015). Tabelis 6 on toodud põhilised SOP-ide tüübid, peamine oksüdant ning oksüdatsioonil toimuvad erinevad kaasmehhanismid.

Tabel 6. SOP-ide põhilised mehhanismid reovee puhastamisel (Deng ja Zhao, 2015)

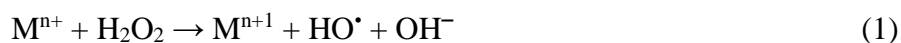
SOP	Põhiline oksüdant	Teised kaasmehhanismid
O ₃	HO [•]	Otsene O ₃ oksüdatsioon
O ₃ /H ₂ O ₂	HO [•]	Otsene O ₃ oksüdatsioon H ₂ O ₂ oksüdatsioon
O ₃ /UV	HO [•]	UV fotolüüs
UV/TiO ₂	HO [•]	UV fotolüüs
UV/H ₂ O ₂	HO [•]	UV fotolüüs H ₂ O ₂ oksüdatsioon
Fentoni töötlus	HO [•]	Raua koagulatsioon Rauasette adsorptsioon
Foto-Fentoni töötlus	HO [•]	Raua koagulatsioon Rauasette adsorptsioon UV fotolüüs
Ultraheli	HO [•]	Akustiline kavitatsioon põhjustab <ul style="list-style-type: none"> • ajutiseid kõrgeid temperatuure (≥5000 K) ja rõhke (≥1000 atm) • lisaks HO[•] veel H[•] ja HO₂[•]

SOP	Põhiline oksüdant	Teised kaasmehhanismid
Soojus/persulfaat	SO ₄ ^{•-}	Persulfaadi oksüdatsioon
UV/persulfaat	SO ₄ ^{•-}	Persulfaadi oksüdatsioon UV fotolüüs
Fe ²⁺ /persulfaat	SO ₄ ^{•-} /HO [•]	Persulfaadi oksüdatsioon Raua koagulatsioon Rauasette adsorptsioon
OH ⁻ /persulfaat	SO ₄ ^{•-} /HO [•]	Persulfaadi oksüdatsioon

Reovee puhastamisel SOP-iga genereeritakse piisav kogus hüdroksüül- või sulfaatradikaale, et kõrvaldada raskesti eemaldatavaid orgaanilisi ühendeid, anorgaanilisi saasteaineid või parandada vee biolagundatavust. Veepuhastuse efektiivsus sõltub SOP-i tüübist, eemaldatava saasteaine füüsikalistest ja keemilistest omadustest ja protsessi tingimustest. SOP kasutamisel reovee puhastamises eeldatakse, et tugevad oksüdandid lagundavad saasteaineid nii efektiivselt, et viimased muundatakse vähem toksilisteks või mittetoksilisteks ühenditeks, seega pakuvad sellised protsessid lõplikku lahendust reoveetöötlusel. (Deng ja Zhao, 2015)

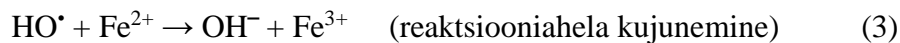
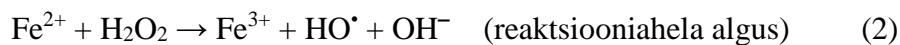
2.2.2 Klassikaline Fenton-protsess

Vesinikperoksiid (H₂O₂) on tugev oksüdeerija (E⁰ = 1,8 V), mille rakendamine erinevate orgaaniliste ja anorgaaniliste saasteainete eemaldamisel on hästi välja kujunenud (Neyens ja Baeyens, 2003). Sellegipoolest pole H₂O₂ üksinda piisavalt efektiivne kõrge kontsentratsiooniga ja raskesti lagunevate saasteainete eemaldamiseks, mis on tingitud madalast reaktsioonikiirusest mõistliku H₂O₂ koguse juures. Lagundamisprotsessi edukuse suurendamiseks kasutatakse siirdemetallide (Mⁿ⁺) soolasid, mis aktiveerivad H₂O₂ nii, et moodustuvad HO[•], mis on veelgi tugevamad oksüdandid (E⁰ = 2.8 V) (Neyens ja Baeyens, 2003):

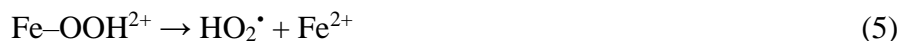


Fentoni reaktsioon põhjustab oksüdandi aktiveerimist, mille tagajärjel tekivad äärmiselt reaktsioonivõimelised hüdroküülradikaalid, mis ründavad ja hävitavad orgaanilisi saasteaineid. Fentoni reaktiiv on segu H₂O₂ ja kahevalentsest rauast (Fe²⁺), kus viimane algatab ja aktiveerib H₂O₂ lagunemist. Tulemusena tekivad hüdroksüülradikaalid, mille

genereerimine põhineb keerulisel reaktsioonide jadal vesilahuses (Kitis jt, 1999; Lu jt, 2001; Yoon jt, 2001):



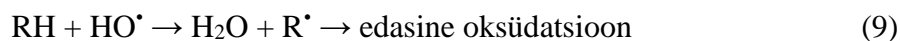
Moodustunud kolmevalentne raudioon (Fe^{3+}) võib samuti aktiveerida H_2O_2 , põhjustades nii selle lagunemist veeks ja hapnikuks (Neyens ja Baeyens, 2003). Reaktsiooni käigust tekivad ka Fe^{2+} ja hüdroperoksüülradikaalid (HO_2^\bullet). Antud reaktsioonid on kirjeldatavad võrranditega 4-8:



Reaktsioone 4 ja 5, mis toimuvad H_2O_2 ja Fe^{3+} vahel, tuntakse kui Fenton-tüüpi reaktsioone (Walling ja Goosen, 1973; De Laat ja Gallard, 1999).



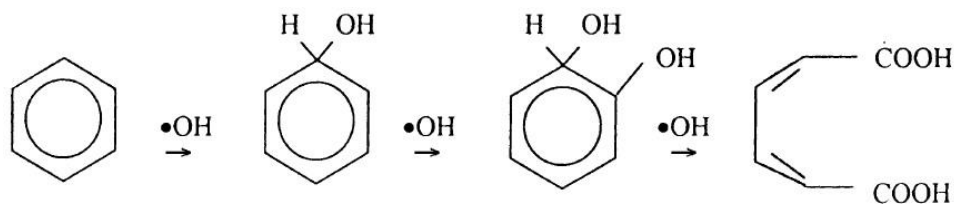
Reaktsioonis 7 on näha, et hüdroksüülradikaalid võivad oksüdeerida orgaanikat (RH) ning moodustada orgaanilisi radikaale (R^\bullet), mis on väga reaktsioonivõimelised ning mida saab edasi oksüdeerida (Venkatadri ja Peters, 1993; Walling ja Kato, 1971; Lin ja Lo, 1997):



Kui reaktiivide kontsentratsioon pole limiteeriv, siis on võimalik orgaanika täielikult lagundada e mineraliseerida. Sellisel juhul muudetakse saasteained süsihappegaasiks, veeks ja anorgaanilisteks sooladeks. Üldine Fentoni keemia arvestades dissotsiatsiooni vett on võimalik lihtsustada kujule (Walling, 1975):

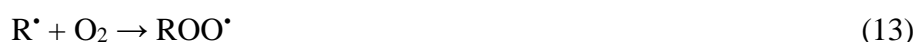


See üldreaktsioon näitab, et H₂O₂ lagunemiseks on vajalik H⁺ juuresolek ehk happeline keskkond, mis tagaks maksimaalse hüdroksüülradikaalide tekke. Varasemad Fentoni protsessi uuringud on tõestanud, et optimaalne pH tase on tavaliselt 3 juures. Orgaaniliste substraatide ja kahevalentsete raudioonide liia juuresolekul ning madala pH juures liituvad hüdroksüülradikaalid aromaatses tsükliga, lõhkudes nii nende struktuuri (Joonis 3). (Neyens ja Baeyens, 2003)



Joonis 3. Aromaatse tsükli lõhkumine hüdroksüülradikaalide abil (Neyens ja Baeyens, 2003)

Hüdroksüülradikaal võib eemaldada orgaanilisest molekulist ühes vesiniku aatomi ning seeläbi algatada oksüdatsiooniahela (Walling, 1975; Lipczynska-Kochany jt, 1995):



Saadud orgaanilised radikaalid võivad edasi oksüdeeruda Fe³⁺-ks ja redutseeruda Fe²⁺ mõjul või dimeriseeruda (Tang ja Tassos, 1997).

2.2.3 Foto-Fentoni protsess

Foto-Fentoni protsess on energeetiliselt täiendatud Fentoni reaktiiv. Tegemist on H₂O₂/Fe²⁺ ja UV-kiirguse (λ < 600 nm) kombinatsiooniga, mis lisab süsteemi täiendavalt hüdroksüülradikaale. Need radikaalid moodustuvad Fe³⁺ fotokeemilisel taandamisel Fe²⁺-ks ja vesinikperoksiidi fotolüüsil (Faust ja Hoigne, 1990):



Fenton-protsessi kiiritamine UV-kiirguse või nähtava valgusega suurendab tugevalt erinevate saasteainete lagunemiskiirust. Kiirguse toimetel tekkinud kahevalentsed raudioonid sisenevad klassikalisse Fenton-reaktsiooni, et toota täiendavalt hüdroksüülradikaale, mistõttu oksüdatsiooni kiirus on suurem kui klassikalises Fenton-protsessis. Lisaks sellele toimub protsessis HO[•] genereerimine vee lagunemise tulemusena, mis tähendab, et protsessi saab läbi viia väiksema koguse vesinikperoksiidiga. (Machulek jt, 2012)

Põhjalikult on uuritud pH mõju foto-Fentoni protsessile. Nagu eelpool juba mainitud, on Fenton-tüüpi protsesside puhul optimaalne pH 3 lähedal. Foto-Fentoni süsteemi puhul on pH olulisuse hindamiseks vaja tutvuda Fe³⁺ neeldumisspektriga. Kui pH < 2, on domineerivaks ühendiks Fe(H₂O)₆²⁺ ehk Fe³⁺, mis absorbeerib nõrgalt ultraviolettkiirguse üle 300 nm. Kui pH > 3, on lahus Fe³⁺ suhtes üleküllastunud ning tekib Fe(OH)₃, mis on aldis sadestumisele. Kui aga pH on 3 juures, moodustub raud Fe(OH)²⁺ ühendi, mis neelab peaaegu kogu ultraviolettkiirguse spektri piirkonnas kiirgust. (Machulek jt, 2012)

Foto-Fentoni protsessil on mitmeid eeliseid, näiteks ei teki reaktsiooniproduktidena uusi saasteaineid ja meetod vajab väikestes kogustes rauasoola. Nii Fenton-protsessi kui ka foto-Fentoni protsessi puhul saab vajadusel reaktsiooni lõpus suurendada pH väärtust ning sadestada järelejäänud Fe³⁺ raudhüdroksiidina. Protsessis tarbimata jäänud vesinikperoksiid võib vees iseeneslikult laguneda, kuid see sõltub aine jääk-kontsentratsioonist. Need omadused teevad Fenton-tüüpi protsessidest kulutõhusad ja keskkonnasõbralikud veetötlusmeetodid. (Machulek jt, 2012)

2.2.4 Rakendusala

Viimastel aastakümnetel on esile kerkinud ülemaailmne keskkonnaprobleem seoses mikrosasteainete esinemisega looduslikus vesikeskkonnas. Mikrosasteaineteks peetakse suurt ja üha laienevat hulka nii antropogeenseid kui ka looduslikke aineid. Nende hulka kuuluvad ravimid, hügieenitooted, steroidhormoonid, tööstuskemikaalid, pestitsiidid ja paljud teised prioriteetsed saasteained. Mikrosasteainete tavalised kontsentratsioonid vees jäävad vahemikku ng/l kuni mg/l. (Luo jt, 2014)

Praegu kasutusel olevad reoveepuhastid ei ole disainitud selleks, et nende abil kõrvaldada mikrosaasteaineid, seega pääsevad palju neist tänu oma püsivusele või pidevale juurdevoolule läbi reoveepuhastusprotsesside keskkonda. Lisaks ei ole ettevaatusabinõud ja järelevalvemeetmed seoses mikrosaasteainetega veel väga hästi välja kujunenud. Kõige selle tagajärjel satuvad paljud neist vesikeskkonda, kus need on ohuks loodusele ja ka joogiveetööstusele. (Luo jt, 2014)

Tulenevalt mõnede mikrosaasteainete vastupidavusele, ei ole neid võimalik eemaldada efektiivselt traditsiooniliste, füüsikalise-keemiliste ja bioloogiliste meetoditega (Luo jt, 2014). Raskesti lagundatavate saasteainete eemaldamiseks vesikeskkonnast saab edukalt rakendada SOP-e, mis võimaldavad kõrget lagundamisvõimet ja –kiirust, omavad desinfitseerivat mõju ning on mitte-selektiivsed. Hüdroksüülradikaalide mitte-selektiivsuse tõttu suudavad need erinevate mehhanismidega, nagu vesiniku liitmine, radikaal-radikaal reaktsioon, elektrofiilne asendusreaktsioon, elektroni loovutamise reaktsioon, rünnata paljusid orgaanilisi ja anorgaanilisi ühendeid, mis võib lõpuks viia ka saasteaine täieliku mineraliseerimiseni (Ikehata jt, 2006; Luo jt, 2014).

SOP-e saab edukalt kasutada farmaatsiatööstuse produktide eemaldamiseks veest. Tabelis 7 on toodud mõningad näited ravimite eemaldamise kohta kahe SOP näitel – Fenton-protsess ja UV/H₂O₂ süsteem. SOP-ides läbivad ravimid oksüdatsiooniprotsesse ning spontaanseid muundumisi. Teatud juhtudel ei tähenda algse ühendi lagundamine tõhusat töötlusprotsessi, näiteks kui laguproduktid on samuti bioloogiliselt aktiivsed. Seetõttu on vaja lisaks aine otsesele lagundamisele määrata ka teisi veekvaliteedi parameetreid, mis aitaksid töötlusprotsessi efektiivsust hinnata, näiteks orgaanilise süsiniku koguhulk (TOC), KHT, lahustunud orgaaniline süsinik (LOS). Samas tuleb arvestada, et need parameetrid ei anna otsest informatsiooni laguproduktide ega ka töödeldud vee ohutuse kohta. (Ikehata jt, 2006)

Tabelis 7 on toodud andmed, mis annavad üldise ülevaate erinevat tüüpi ravimite lagunemise kohta vesikeskkonnas. Välja on toodud just selle töö raames kõige enam huvipakkuvad töötlusmeetodid: UV/H₂O₂ ja Fenton-protsess. Tabelis 7 esitatud tulemustest järeldub, et nii Fenton-töötlus kui ka UV/H₂O₂ protsess on ravimite eemaldamisel efektiivsed ning kõikide uuritavate ainete puhul (v.a klorofibriinhappe ja paratsetamooli) puhul saavutati aine täielik lagundamine.

Tabel 7. Ravimite eemaldamine H₂O₂/UV ja Fentoni töötusega (Ikehata jt, 2006)

Ravim	SOP	pH	Aine sisaldus (mg/l)	Efektiivsus	TOC vähenemine (%)
Karbamasepiin	UV/H ₂ O ₂	5	4,7	Täielik lagundamine 4 min jooksul	35
Diklofenak	UV/H ₂ O ₂	-	296	Täielik lagundamine	40
Paratsetamool	UV/H ₂ O ₂	5,5	1,51	>90%-line lagundamine 1 min jooksul	40
Klofibriinhape	UV/H ₂ O ₂	5	322	>90%-line lagundamine	12
Propranolool	UV/H ₂ O ₂	7,4	0,3255	Täielik lagundamine	-
Aklarubitsiin	Fenton-töötlus	-*	500	Täielik lagundamine	-
Doksorubitsiin	Fenton-töötlus	-	400	Täielik lagundamine	-
Idarubitsiin	Fenton-töötlus	-	500	Täielik lagundamine	-
Pirarubitsiin	Fenton-töötlus	-	1000	Täielik lagundamine	-
Ifosfamiid	Fenton-töötlus	-	2700	Täielik lagundamine	-
Melfalaan	Fenton-töötlus	-	2000	Täielik lagundamine	-

*andmed puuduvad

SOP-e peetakse paljulubavateks meetoditeks võitlemaks mikrosaaainetega vesikeskkonnas. Mikrosaaainete lagundamiseefektiivsus sõltub mitmetest faktoritest: oksüdandi ja aktivaatori doos, ravimite kontsentratsioon, üldised veekvaliteedi näitajad ja protsessi töörežiim. Tõestust on leidnud fakt, et anorgaaniliste ja orgaaniliste vee ja reovee komponentide esinemine pärsib sageli lagundatava aine eemaldamise efektiivsust ning seega suureneb vajamineva oksüdandi kulu. Lisaks tuleks tähelepanu pöörata sellele, et alati ei ole täielik mineraliseerimine reoveepuhastuses vajalik nõue, kuna tihti on olulisem suurendada töödeldava vee biolagundatavust, et kasutada bioloogilist järeltöötlust. (Ikehata jt, 2006)

2.3 Fenton-töötuse ja UV/H₂O₂ rakendamine looduslikes ja tööstuslikes maatriksites

Paljudes piirkondades valitsev veepuudus on esile tõstnud vajaduse veevarude suurendamiseks vee taaskasutuse abil. Kuigi töödeldud vee taaskasutamine näiteks olmes võib tunduda hea alternatiivina, on sellele lahendusele vastu nii avalikkus kui ka teadlased, kes kardavad taaskasutatava vee võimalikku negatiivset mõju tervisele. Üheks väljakutseks vee taaskasutamise juures on ravimite, hügieenivahendite, leegiaeglustajate ja röntgenkiirte kontrastainete eemaldamine. SOP-id on osutunud efektiivseks mitmesuguste orgaaniliste saasteainete eemaldamisel joogi-, pinna- ja reoveest. (Catala jt, 2005; Rosario-Ortiz jt, 2010)

2.3.1 UV/H₂O₂ protsess bioloogiliselt töödeldud reovee puhastamisel

Kim jt (Kim jt, 2009) uurisid 41 ravimi eemaldamise efektiivsust eeltöödeldud reovees UV-kiirgust kasutavate protsessidega (UV ja H₂O₂ fotolüüs). Uuring leidis aset kolmes järjestikus reaktoris, millest iga maht ja hüdrauliline viibeaeg olid vastavalt 35 liitrit ja 5 minutit. Katsetes kasutati bioloogiliselt puhastatud ja liivafiltri läbinud vett. Uuritud vesi sisaldas 10 valuvaigistit, 4 antiarütmikumi, 12 antibiootikumi ja 15 muud tüüpi ravimit. Joonisel 4 on toodud nende 4 gruppi jaotatud ravimite eemaldamise efektiivsused kahe UV-kiirgust kasutava protsessi puhul.

Ainult UV-kiirguse abil toimunud protsessi tulemused näitasid, et 12 ravimi puhul esines 90%-line eemaldamise efektiivsus juba esimeses reaktoris. Olenemata tugevast UV doosist reaktoris (923 mJ/cm²) ning efektiivsuse tõusust kontaktaja suurendamisel, oli raske saavutada eelpool toodust suuremat eemaldamise efektiivsust. Uuringus leiti, et 12 ravimi eemaldamise efektiivsus jäi 15-minutilise viibeaja juures alla 50% ning 25 ravimi jaoks oli efektiivsus veelgi madalam ehk vahemikus 1-43%. UV/H₂O₂ süsteemis suudeti aga enamike ühendite jaoks saavutada 90%-line eemaldamise efektiivsus. UV/H₂O₂ protsessi tõhusus viitab sellele, et HO^{*} (tekib reaktsiooni 15 käigus) osaleb suurel määral ravimite eemaldamise protsessis. (Kim jt, 2009)

Tabel 8. Ravimite algkontsentratsioonid proovides (Rosario-Ortiz jt, 2010)

Ravim	Kontsentratsioon (ng/l)		
	LVNV	RMCO	PCFL
Meprobamaat	1000	510	720
Dilantin	160	260	210
Karbamasepiin	210	460	320
Primidoon	190	200	240
Atenolool	1400	2600	320
Trimetoprim	120	760	38

Testide tulemused näitasid, et H₂O₂ puudumise korral jäi dilatini eemaldamise efektiivsus 0-65% vahele, mis näitab, et ühend on fotolüüsi abil osaliselt eemaldatav. Viie ülejäänud ravimi puhul jäi eemaldamine alla 10%, mis viitab, et neid ühendeid ei saa fotolüüsi teel lagundada. (Rosario-Ortiz jt, 2010)

Tabel 9. Uuritud veeproovide parameetrid (Rosario-Ortiz jt, 2010)

Proov	TOC (mg/l)	UVT (%)	pH	Leelisus (mg/l)	Ammoonium (mgN/l)	Nitrit (mgN/l)	Nitraat (mgN/l)
LVNV	6,6	72	8,2	128	<0,2	<0,05	14,8
RMCO	10,3	67	7,1	101	1,28	0,40	13,8
PCFL	10,3	55	7,6	269	6,98	0,77	9,38

Nagu oli eeldatud, suurenes ravimainete oksüdatsiooni efektiivsus 300 mJ/cm² UV-kiirguse juures H₂O₂ lisamisel. Kõige suurem oli töötlemise efektiivsus LVNV proovis, millele järgnesid vastavalt proovid RMCO ja PCFL. Näiteks UV-kiirguse 300 mJ/cm² ja H₂O₂ doosi 20 mg/l juures oli karbamasepiini eemaldamise efektiivsus 74%, 46%, ja 25% vastavalt LVNV, RMCO ja PCFL proovides. Samadel tingimustel oli ravimite üldine eemaldamise efektiivsus vahemikus 45-82% proovis LVNV ning vähem kui 50% proovides RMCO and PCFL. (Rosario-Ortiz jt, 2010)

Kui UV-kiirgust tõsteti 500 mJ/cm² juurde, suurenes ka ravimite oksüdatsioon kõigis proovides. LVNV proovis saavutati viie ravimi eemaldamisel suurem kui 89% efektiivsus. Võrreldes teiste ühenditega, osutus kõige raskemini lagundatavaks meprobamaat, seda eriti RMCO ja PCFL proovides. Ülejäänud viie eemaldamise

efektiivsus jäi eelpool toodud tingimustel keskmisele tasemele vastavalt 50-70% RMCO ja 25-60% PCFL proovis. (Rosario-Ortiz jt, 2010)

Kõige kõrgema UV-kiiruse 700 mJ/cm² juures tõusis dilatini eemaldamise efektiivsus H₂O₂ lisamata 65%, 58% ja 54% vastavalt proovides LVNV, RMCO, and PCFL, mis viitab fotolüüsi intensiivistumisele. Teise viie ühendi eemaldamise efektiivsused jäid proovides RMCO ja PCFL vahemikku vastavalt 67-85% ja 38-74% H₂O₂ doosi 20 mg/l juures. Kuigi saadud protsessi efektiivsus on hea, ei suudetud seda viia alla määramispiiri. Selleks, et ravimite sisaldus peale puhastust oleks alla määramispiiri, on vaja tugevat UV-kiirgust ning suurt H₂O₂ doosi. (Rosario-Ortiz jt, 2010)

2.3.3 Foto-Fentoni protsess haigla reovee eeltöötlemisel

Uuringu eesmärgiks oli foto-Fentoni töötlust kasutades vähendada saasteainete toksilisust ja suurendada seeläbi haigla reovee biolagundatavust (Kajitvichyanukul ja Suntronvipart, 2006). Analüüsitav vesi oli pärit Bangkoki (Tai) haiglast, täpsemalt 60% analüüsiruumist ja 40% laborist. Reovee analüütilised parameetrid enne ja pärast puhastusprotsesse on toodud Tabelis 10. Tabelis on toodud haigla töötlemata reovee, foto-Fentoni töötluste läbinud reovee ja fotokeemiliselt/bioloogiliselt töödeldud heitvee parameetrid.

Tabel 10. Töötlemata reovee, eeltöödeldud reovee ja väljavoolu parameetrid (Kajitvichyanukul ja Suntronvipart, 2006)

Parameeter (ühik)	Töötlemata reovesi	Foto-Fentoni töötluste läbinud reovesi	Väljavool peale fotokeemilist ja bioloogilist puhastust
KHT (mg/l)	1350	310	67,5
BHT ₅ (mg/l)	410	159	8
Heljum (mg/l)	115	45	35
Heljumi kuumutuskadu (mg/l)	65	25	10
Cl ⁻ (mg/l)	300	47	30
NH ₄ ⁺ (mgN/l)	80	20	13
NO ₂ ⁻ (mgN/l)	<0,0005	<0,0005	<0,0005
NO ₃ ⁻ (mgN/l)	0,50	0,35	0,20

Haigla reovesi koosneb paljudest mittebiolagundatavatest ainetest ning vee BHT₅/KHT suhe on suhteliselt madal (~0,3). Tabelis 10 toodud algproovi parameetrid viitavad

sellele, et reovett ei saa efektiivselt traditsiooniliste aktiivmuda protsesside abil puhastada. (Kajitvichyanukul ja Suntronvipart, 2006)

Protsessi optimaalne pH oli 3, mis põhines BHT₅ ja KHT suurimal vähendamise efektiivsusel, mille väärtused olid vastavalt 33% ja 43%. Optimaalne H₂O₂ doos määrati pH 3 juures 135 mg/l Fe²⁺ lisamisel. BHT₅ ja KHT vähenemise efektiivsus tõusis H₂O₂ doosi suurendamisel, saavutades KHT/H₂O₂ mass-suhete 1/1, 1/2, 1/3 ja 1/4 korral KHT eemaldamise vastavalt 43%, 63%, 72% ja 77%.

Optimaalne KHT/Fe²⁺ suhe oli 1/0,1, kuna Fe²⁺ kontsentratsiooni tõstmisel 0,05 mg/l kuni 0,1 mg/l, tõusis KHT eemaldamise efektiivsus 49%-lt 77%-ni. KHT/Fe²⁺ mass-suhete 1/0,2 ja 1/0,3 korral oli KHT eemaldamise efektiivsus vastavalt 67% ja 45%, mis viitab sellele, et liiga suur aktivaatori kogus pärsib süsteemi tulemuslikkust. Protsessis olevad üleliigsed Fe²⁺ võivad ise reageerida HO[•]-ga ning seeläbi pidurdada reaktsiooniahelat. (Kajitvichyanukul ja Suntronvipart, 2006)

Märgatav biolagundatavuse paranemine saavutati KHT/H₂O₂/Fe²⁺ mass-suhte 1/4/0,1 korral ning pH 3 juures. Neil tingimustel tõusis BHT₅/KHT suhe 0,30-lt 0,52-ni. Töös uuriti ka kombineeritud fotokeemilise ja bioloogilise süsteemi sobivust haigla reovee puhastamiseks. KHT, BHT₅ ja TOC väärtuseid suudeti bioloogilise töötuse lõpuks suurel määral vähendada. (Kajitvichyanukul ja Suntronvipart, 2006)

Uuringu tulemuste põhjal saab järeldada, et foto-Fentoni protsess on sobiv haigla reovee puhastamiseks, kuna parandab vee kvaliteeti ja vähendab oluliselt põhiliste reovee parameetrite väärtuseid. Samuti leidis kinnitust, et foto-Fentoni protsess sobib reovee eeltöötuseks, kuna BHT₅/KHT suhte tõstmine selle meetodi abil on efektiivne ning see võimaldab järgnevalt kasutada bioloogilist töötust. Selle UV/H₂O₂/Fe²⁺ protsessi puhul aga tasub tähelepanu pöörata optimaalse H₂O₂ ja Fe²⁺ koguse leidmisele, et süsteem toimiks tõhusalt. (Kajitvichyanukul ja Suntronvipart, 2006)

2.3.4 Narkootiliste ainete eemaldamine pinnaveest foto-Fentoni protsessiga

Catala jt (2005) uurisid oma töös heterogeense foto-Fentoni protsessi optimeerimist narkootikumide eemaldamiseks looduslikust veest. Töötlusmeetodi efektiivsust uuriti erinevate H₂O₂ ja aktivaatori dooside korral 150 W keskmise rõhuga elavhõbelambi

kasutamisel. Uuringus kasutatud pinnavesi oli pärit Manzanaresi jõest Hispaanias, mis asub 100 m allavoolu reoveepuhastist, mille väljavoolus on varasemate uuringute käigus esinenud narkootikumide (Mendoza jt, 2014). Analüüsitavaid vett külmutati enne katsetamist ning raskemate kuivainete eemaldamiseks kasutati gravitatsioonilist dekanteerimist. Töötlemata jõevees sisalduvate narkootikumide kontsentratsioonid on toodud Tabelis 11. Uuritava vee TOC väärtus oli 60 mg/l ja pH 6,6. Tabelis 11 toodud info kinnitab, et narkootikumide ei suudeta tihti reoveepuhastites täielikult kõrvaldada.

Tabel 11. Uuritavas jõevees sisalduvate narkootikumide kogused (Catala jt, 2005)

Narkootikum	Kontsentratsioon (ng/l)
Efedriin	156,33
MDMA	27,03
Metamfetamiin	1,90
Alprazolam	6,79
Diazepam	138,33
Lorasepaam	123,00
Bensoüülekoniin	7,22
Kokaiin	7,27
EDDP	97,53
Metadoon	26,97
Morfiin	3,57

Töötlemata pinnavee puhastamist foto-Fentoni protsessiga uuriti kahe erineva tahke Fe₂O₃ aktivaatori koguse korral (0,1 g/l ja 0,6 g/l) ja kolme H₂O₂ kontsentratsiooni juures (100%, 50% ja 25% stöhhiomeetriliselt arvatud kogusest). Tabelis 12 on toodud narkootikumide kontsentratsioonid pärast foto-Fentoni protsessi rakendamist. Kuigi keskmine eemaldamise efektiivsus oli kõikidel tingimustel suurem kui 75%, olenes see suuresti ka ühendist. Enamik uuritud narkootikumidest suudeti edukalt jõeveest eemaldada, näiteks efedriini, diasepaami ja EDDP efektiivsus oli >99%. Madalamad tulemused eemaldamise efektiivsusega 32%, 47% ja 59% saavutati vastavalt metamfetamiini, alprasolaami ja morfiini puhul.

Kuna paljude ühendite olemasolu peale töötlemist ei tuvastatud, viitab eemaldamise efektiivsus määramispiirini jõudmist. Kui algne kontsentratsioon oli määramispiirile lähedal, siis on ühendi vähenemise määr (protsent) suhteliselt madal ning tõhusust tuleks

mõista selle protsessi käigus saavutatud miinimumina. Katse tulemused tõendavad, et esialgne H₂O₂ kontsentratsioon ei mõjuta antud puhastusprotsessi efektiivsust uuritavate ühendite eemaldamisel. Lisatud H₂O₂ tarbiti katsetes täielikult, välja arvatud 100%-lise H₂O₂ kontsentratsiooni korral 0,6 g/l aktivaatori juuresolekul, kus oksüdanti jäi lahusesse vähem kui 10 mg/l. (Catala jt, 2005)

Tabel 12. Narkootikumide eemaldamise efektiivsused foto-Fentoni protsessiga erinevate H₂O₂ ja aktivaatori kontsentratsioonide juures (Catala jt, 2005)

Narkootikum	H ₂ O ₂ kontsentratsioon					
	25%		50%		100%	
	Eemaldamise efektiivsus (%) erineva aktivaatori koguse juures					
	0,1 g/l	0,6 g/l	0,1 g/l	0,6 g/l	0,1 g/l	0,6 g/l
Efedriin	>99	>99	>99	>99	>99	>99
MDMA	>95	95	>95	>95	>95	>95
Metamfetamiin	>32	>33	>33	>33	>32	>33
Alprasolaam	>47	>47	>47	>47	>47	>47
Diasepaam	>99	99	>99	>99	>99	>99
Lorasepaam	>88	>88	>88	>88	>88	>88
Bensoülekoniin	>92	>92	>92	>92	>92	>92
Kokaiin	>98	>99	>98	>96	>98	>98
EDDP	>99	>99	>99	>99	>99	>99
Metadoon	>98	>98	>98	>98	>98	>98
Morfiin	>59	>59	>59	>59	>59	>59

Uuringu tulemused näitasid, et heterogeenne foto-Fentoni protsess on suuteline uuritavaid ühendeid tulemuslikult elimineerima. Kuigi enamike narkootikumide kontsentratsioone vähendati alla analüütilise määramispiiri, jäid näiteks diasepaam, EDDP ja MDMA siiski väga väikestes kontsentratsioonides uuritavasse lahusesse.

2.4 Töö eesmärgid

Töö eesmärgiks oli uurida AMX-i lagundamist ja mineraliseerimist vesikeskkonnas UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni töötuse abil. Analüüsiti ravimi eemaldamise efektiivsust erinevate H₂O₂ ja Fe²⁺ dooside juures ning käsitleti pH ja vesikeskkonna koostise mõju erinevate töötlemisprotsesside tõhususele. AMX-i eemaldamist uuriti puhtas vees, joogivees, põhjavees ja bioloogiliselt töödeldud olmereovees e heitvees.

3 Eksperimentaalne osa

3.1 Töölahused ja uuritud maatriksite omadused

3.1.1 AMX-i vesilahus

Uuritava ainega töölahuse valmistamiseks lahustati 1 liitris bidestilleeritud vees 0,0168 g AMX trihüdraati ($C_{16}H_{25}N_3O_8S \cdot H_2O$, $M=419,4$ g/mol). AMX-i täielikuks lahustamiseks segati lahust 30 minutit magnetsegajal. Saadud lahuses oli AMX-i kontsentratsioon 40 μ M ning kõik katsed viidi läbi sama algkontsentratsiooni juures bidestilleeritud ehk ülipuhtas vees (ÜPV).

3.1.2 Maatriksid

AMX-i eemaldamise efektiivsust reaalses vesikeskkonnades uuriti heitvees (HV), põhjavees (PV) ja joogivees (JV). Bioloogiliselt töödeldud reovesi (teise astme puhastusega heitvesi) oli pärit Tallinna reoveepuhastusjaamast. Eelnevalt töötlemata põhjavesi oli pärit 19 meetri sügavusest puurkaevust (Harjumaal). Joogivesi oli pärit Tallinna veepuhastusjaama joogivee hoidlast. Kõigi kolme vesikeskkonna parameetrid on toodud Tabelis 13.

Tabel 13. Põhja-, joogi- ja heitvee keemiline koostis ja peamised parameetrid

Parameeter	Ühik	Põhjavesi	Joogivesi	Heitvesi
pH		8,10	7,40	7,40
Üldleelisus	mgCaCO ₃ /l	308	130	186
Elektrijuhtivus	μ S/cm	730	390	1275
Üldorgaaniline süsinik (TOC)	mg/l	0,15	6,40	7,85
Fe ²⁺	mg/l	0,06	0,03	0,25
Üld Fe	mg/l	0,17	0,05	0,57
F ⁻	mg/l	-*	3,5	2,4
Cl ⁻	mg/l	90,4	102,1	794,1
NO ₃ ⁻	mg/l	-	-	38,7
PO ₄ ³⁻	mg/l	-	-	-
SO ₄ ²⁻	mg/l	42,1	15,7	68,2

*Alla määramispiiri (F⁻<1,10 mg/l, NO₃⁻<4,47 mg/l, PO₄³⁻<3,51 mg/l)

3.1.3 Vesinikperoksiidi lahus

Vesinikperoksiidi lahuse valmistamiseks lahjendati reaktiivi PERDROGEN™ ($\geq 30\%$ H_2O_2) ülipuhta veega. Vesinikperoksiidi lahuse kontsentratsioon määrati spektrofotomeetriliselt lainepikkuse $\lambda=254$ nm juures UV/Vis spektrofotomeetriga (GENESYS 10S, Thermo Scientific). Lahuse kontsentratsioon arvutati valemiga (Eisenberg, 1943):

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \text{ (M)} \quad (16)$$

kus

A - proovi absorptsioon,

l - küveti pikkus (1 cm),

ε - molaarse absorptsiooni koefitsent, mis $\lambda=254$ nm juures on $19,6 \text{ l}/(\text{M} \cdot \text{cm})$.

Antud valemi põhjal kontrolliti vesinikperoksiidi kontsentratsiooni enne katse teostamist.

Seadme nullimiseks kasutati bidestilleeritud vett.

3.2 Katsete läbiviimise meetodika

3.2.1 UV fotolüüs ja UV/ H_2O_2 süsteem

UV fotolüüs ja UV/ H_2O_2 protsess viidi läbi perioodilises segureaktoris toatemperatuuril ($23 \pm 1^\circ\text{C}$). Silindrilises klaasreaktoris töödeldi UV-kiirgusega 800 ml $40 \mu\text{M}$ AMX-i lahust. Mõlemad protsessid toimusid püsival segamiskiirusel (300 rpm) kahe tunni jooksul. UV fotolüüsi protsessis reguleeriti H_2SO_4 abil lahuse pH 3-ni ja NaOH abil lahuse pH 7,5 ja 9-ni. UV/ H_2O_2 protsessis pH-d ei reguleeritud. UVC lamp lülitati sisse 5 minutit enne katse algust, et saavutada ühtlane intensiivsus. Töös kasutati madalsurve elavhõbeda lampi (Philips TUV PL-S, 11 W), mis paigaldati kvartstoru sisse reaktori keskele. Keskmise UVC-kiirguse intensiivsus oli $7,1 \text{ mW}/\text{cm}^2$. UV/ H_2O_2 süsteemi korral lisati AMX-i lahusesse vahetult enne katse algust oksüdandina H_2O_2 lahust. Katse jooksul võeti kindlate intervallide järel 4 ml proovi AMX-i lagundamise ning 20 ml proovi TOC-i hindmiseks. Peale iga proovi võtmist, peatati katseklaasis oksüdatsiooniprotsess, et oleks võimalik hinnata uuritava aine kontsentratsiooni proovivõtu hetkel. Oksüdatsiooni peatamiseks kasutati AMX-i kontsentratsiooni määramisel etanooli (mahtsuhtega 10/1

vastavalt proov/etanool) ja TOC-i määramisel pulbrilist Na_2SO_3 (molaarsuhtega 1/10 vastavalt $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{SO}_3^{2-}]$). Maatriksite (põhja- ja heitvee) puhul filtreeriti proove 0,45 μm tselluloosatsetaat-filtritega enne LC-MS-i sisestamist. Iga katse alguses ja lõpus määrati lahuse pH. Kõik katsed viidi läbi samas reaktoris ja sama lambiga.

3.2.2 Fenton ja foto-Fenton süsteem

Fentoni ja foto-Fentoni protsessid viidi läbi samas reaktoris sarnaste töötingimuste juures. Foto-Fentoni protsessi puhul oli süsteemi lisatud ka UVC-kiirgust emiteeriv lamp, mis mida kasutati ka fotolüüsi katetes. Olenevalt sellest, kas tegemist oli Fentoni või Fenton-tüüpi protsessiga, reguleeriti lahuse pH 3-ni H_2SO_4 abil või jäeti algne pH. Fe^{2+} allikas ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) viidi lahusesse tahkel kujul ning lasti mõned minutid magnetsegajal täielikult lahustuda. Vahetult enne katse algust lisati lahusesse oksüdandina H_2O_2 lahust. Sarnaselt fotolüüsi testidega, võeti katse jooksul kindlate intervallide järel 4 ml proovi AMX-i lagundamise ning 20 ml proovi TOC-i hindamiseks; peale iga proovi võtmist peatati katseklassis oksüdatsiooniprotsess etanooli või Na_2SO_3 -ga, et oleks võimalik hinnata uuritava aine kontsentratsiooni proovivõtu hetkel. Iga katse alguses ja lõpus määrati lahuse pH.

3.3 Analüütilised meetodid

3.3.1 AMX-i kontsentratsioon

Protsesside efektiivsuse hindamiseks määrati AMX-i kontsentratsiooni muutus vedelikkromatograaf-massispektromeetriga (LC-MS, Shimadzu LCMS 2020), mis oli varustatud Phenomenex Gemini-NX 5 μ C18 110Å kolonniga (150 \times 2,0 mm, 1,7 μm sisediameetriga). Eluendina kasutati 0,3% metaanhappe vesilahust (90%) ja 0,3% metaanhappega atsetonitriili (10%) ning voolukiirust hoiti 0,2 ml/min. Kogu analüüsi kestus oli 15 minutit ja süstitud proovi maht oli 40 μl . Massispektromeetrit kasutati täieliku skaneerimise režiimis (skaneerimise vahemik 50-500 m/z). Instrumenti kasutati positiivse elektropihustusionisatsiooni režiimis ja massispektromeetriga saadud tulemusi töödeldi Shimadzu LabSolutions tarkvara abil.

3.3.2 Orgaanilise süsiniku koguhulk

Orgaanilise süsiniku koguhulk määrati TOC analüsaatori Multi N/C® 3100 (Analytik Jena) abil. Ülipuha vee puhul on TOC ja mittelenduv orgaaniline süsinik (NPOC) väärtused võrdsed, seega kasutati NPOC meetodit selle analüüsi lühikese kestuse tõttu. Maatriksite ehk joogi-, põhja- ja heitvee puhul kasutati TOC-i meetodit. NPOC-i meetodiga määramiseks oli vaja proovi hapestada, selleks lisati analüüsitavale proovi kogusele (20 ml) 0,2 ml 2 M HCl. Edaspidi tähistatakse nii TOC-i kui ka NPOC-i meetodiga määratud orgaanilise süsiniku koguhulka TOC-i terminiga.

3.3.3 Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsioon

Selleks, et teha kindlaks, kui palju jäi töötuse puhul H₂O₂ lahusesse alles ning sellest järeldada, kas tegu oli optimaalse kogusega, määrati H₂O₂ jääk. Töödeldud veeproovides sisalduva vesinikperoksiidi jääkkontsentratsiooni määramiseks kasutati UV/Vis spektrofotomeetrit (GENESYS 10S, Thermo Scientific). Selleks lisati proovile titaansulfaati, et moodustuks vesinikperoksiid-Ti⁴⁺ kompleks. Lisades 0,5 ml Ti(SO₄)₂ lahust (1,23 g TiO₂·SO₃·2H₂O + 50 ml konts. H₂SO₄ → 250 ml ülipuhas vesi) 4,5 ml reaktorist võetud analüüsitavat proovile, mõõdeti saadud segu absorptsioon lainepikkusel λ=410 nm 1 cm küvetis. Spektrofotomeeteriga määramiseks kasutati null-lahusena reaktorist võetud 4,5 ml proovi ja 0,5 ml H₂SO₄ lahuse (50 ml konts. H₂SO₄ → 250 ml ülipuhas vesi) segu. Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsioon määrati standardpunktide kalibratsiooni abil.

3.3.4 pH ja elektrijuhtivus

Proovi pH määramiseks kasutati digitaalset pH/ioon-meetrit (Mettler Toledo S220). Selleks, et vajadusel UV fotolüüsi, Fentoni või foto-Fentoni protsessi puhul pH-d reguleerida, kasutati H₂SO₄ vesilahuseid (0,1, 0,2, 0,5 ja 1 M) ja NaOH vesilahuseid (0,1, 0,2, 0,5 ja 1 M). Töölahuse pH määrati enne katse algust ning katse lõpus.

Üldise ionide sisalduse leidmiseks mõõdeti analüüsitavates veeproovides elektrijuhtivus. Parameetri määramiseks kasutati digitaalset elektrijuhtivuse andurit (HQ 430d flexi, HACH Company).

3.3.5 Ioonkoostise määramine

Uuritavate maatriksite ionide sisalduse täpsemaks määramiseks kasutati ioonkromatograafiat (761 Compact IC, Metrohm Ltd.) juhtivusdetektor (Suppressed CD) ja kolonniga METROSEP A Supp 5 (100 × 4,0 mm). Seadme abil määrati F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ ja SO₄²⁻ anioonid. Eluendina kasutati 3,2 mM Na₂CO₃ + 1,0 mM NaHCO₃ puhverlahust. Standardne voolukiirus oli 0,7 ml/min ja süstitud proovi maht oli 20 µl.

3.3.6 Kahevalentse raua ja üldraua määramine

Üldraua määramiseks segatati 9 ml analüüsitavat veeproovi 1 ml vastava komplekslahusega. Komplekslahus on saadud *o*-fenantroliini lahuse (0,28%), H₂SO₄ (2N), ammooniumatsetaadi puhverlahuse (40 g CH₃COONH₄ + 50 ml CH₃COOH 96% → 100 ml bidestilleeritud vesi) ja hüdroksüülamiinkloriidi lahuse (10%) mahtsuhte 1/1/1/0,5 korral. Proovid jäeti 2 tunniks seisma ning raua kontsentratsioon määrati UV/Vis spektrofotomeetriga (GENESYS 10S, Thermo Scientific) lainepikkusel λ = 492 nm 1 cm küvetis. Fe²⁺ sisalduse määramiseks segati 9 ml analüüsitavat proovi 1 ml vastava komplekslahusega. Komplekslahuse saamiseks kasutati samasuguseid reaktiive nagu üldraua määramise komplekslahuses. Reaktiivide *o*-fenantroliin lahus, H₂SO₄ ja ammooniumatsetaadi puhverlahus vahekord antud komplekslahuses oli 1/1/1. Proovides sisalduv Fe²⁺ kontsentratsioon määrati 15 minuti möödudes UV/Vis spektrofotomeetriga (GENESYS 10S, Thermo Scientific) lainepikkusel λ=492 nm 1 cm küvetis.

3.3.7 Üldleelisuse määramine

Analüüsitud maatriksite üldleelisuse leidmiseks pipeteeriti 100 ml uuritavat vett 250 ml koonilisse kolbi. Üldleelisuse määramiseks tiitriti proovi 0,1 M HCl lahusega 0,1% metüüloranži juuresolekul. Üldleelisus arvutati valemiga (Koorits, 1996):

$$\text{Üldleelisus} = \frac{k \cdot V_0 \cdot 0,1 \cdot 1000}{V} \text{ (mg-ekv/l)} \quad (17)$$

kus

k – koefitsient HCl-lahuse kontsentratsiooni ümberarvutamiseks väärtusele 0,1 M,

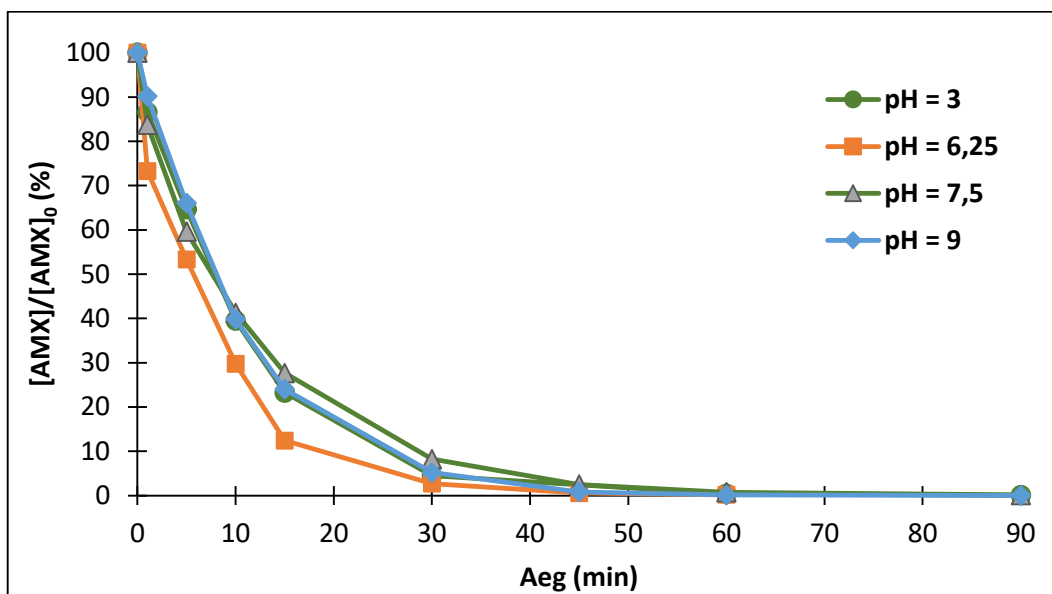
V₀ – veeproovi tiitrimiseks metüüloranži juuresolekul 0,1 M HCl lahuse ruumala (ml),

V – veeproovi ruumala (ml).

4 Tulemused

4.1 UV fotolüüs ülipuhtas vees

UVC-kiirguse mõju AMX-i lagundamisele uuriti ülipuhtas vees nelja erineva pH juures. Katsete tulemustest selgus, et AMX-i kontsentratsioon väheneb UV fotolüüsi käigus eksponentsiaalselt ning tegemist on pseudo-esimest järku reaktsiooniga AMX-i suhtes. Kasutades lineaarset graafikut, kus AMX-i kontsentratsioon on logaritmilises sõltuvuses ajast, saame leida pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandid. Tulemuseks saadi kiiruskonstandid 0,0943, 0,1081, 0,076 ja 0,1079 l/min vastavalt pH 3, 6,25, 7,5 ja 9 juures. Joonisel 5 on kujutatud tulemused, mis kajastavad AMX-i kontsentratsiooni muutumist ajas UV fotolüüsi käigus nelja erineva pH juures.



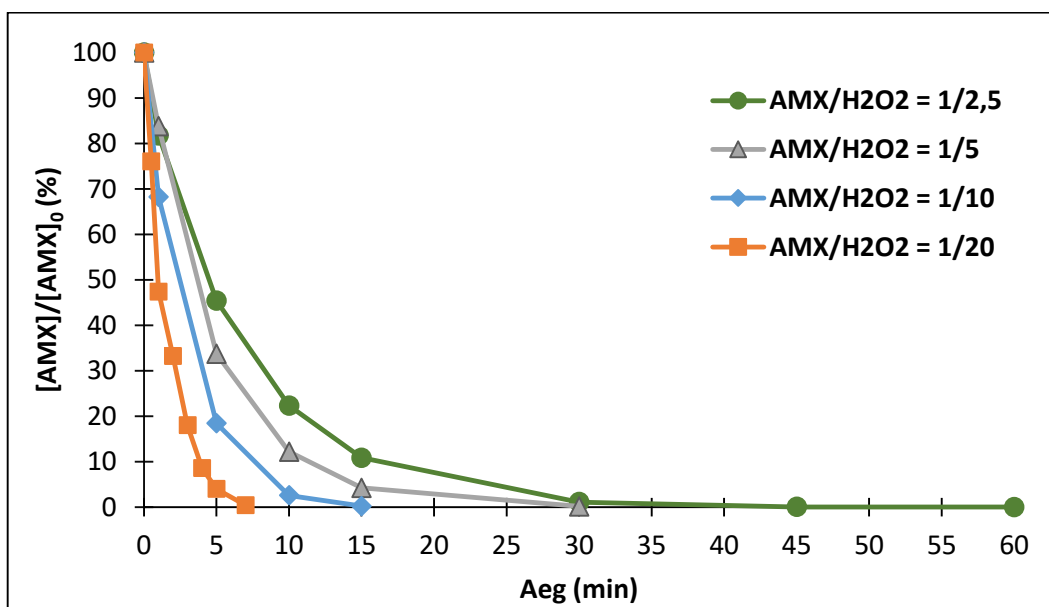
Joonis 5. AMX-i lagundamine UV fotolüüsi abil erinevate pH väärtuste juures ($[AMX]_0 = 40 \mu M$)

Katsetulemustest selgus, et AMX lagunes ka ainult UV fotolüüsi abil. Vähemalt 99%-liseks lagunemiseks kulus pH 3, 7,5 ja 9 juures 90 minutit, kuid pH 6,25 juures ligikaudu 60 minutit. Katsete põhjal arvatud kiiruskonstante võrreldes saab järeldada, et reaktsiooni kulg on UV fotolüüsi puhul pH-st enamasti sõltumatu. Lahuse lõpp-pH jäi alg-pH 3 (reguleeritud) puhul samaks, teiste katsete korral pH 6,25, 7,55 ja 9,02 juures oli lahuse lõplik pH väärtus vastavalt 4,54, 5,96 ja 6,20. Kuna vähemalt 99%-line AMX-

i lagunemine toimus ka lähte-pH juures, teostati H_2O_2 ja Fe^{2+} optimaalsete koguste määramise katsed reguleerimata pH juures.

4.2 UV/ H_2O_2 töötlus ülipuhtas vees

UV/ H_2O_2 protsessi mõju AMX-i lagundamisele uuriti ülipuhtas vees erinevate vesinikperoksiidi kontsentratsioonide juures. Selleks tehti nelja erineva H_2O_2 doosi juures katseid, kus AMX/ H_2O_2 moolsuhe oli 1/2,5, 1/5, 1/10 ja 1/20. Kõik katsed viidi läbi reguleerimata pH juures. Sarnaselt UV fotolüüsi katsetega selgus, et AMX-i kontsentratsioon väheneb H_2O_2 fotolüüsi käigus eksponentsiaalselt ning tegemist on pseudo-esimest järku reaktsiooniga AMX-i suhtes. Saadud tulemuste põhjal leiti pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandid. Tulemuseks saadi kiiruskonstandid 0,1683, 0,2186, 0,3974 ja 0,6256 l/min vastavalt AMX/ H_2O_2 moolsuhete 1/2,5, 1/5, 1/10 ja 1/20 juures. Joonisel 6 on esitatud tulemused, mis kajastavad AMX-i kontsentratsiooni muutust ajas UV/ H_2O_2 protsessi käigus erinevate H_2O_2 kontsentratsioonide juures.

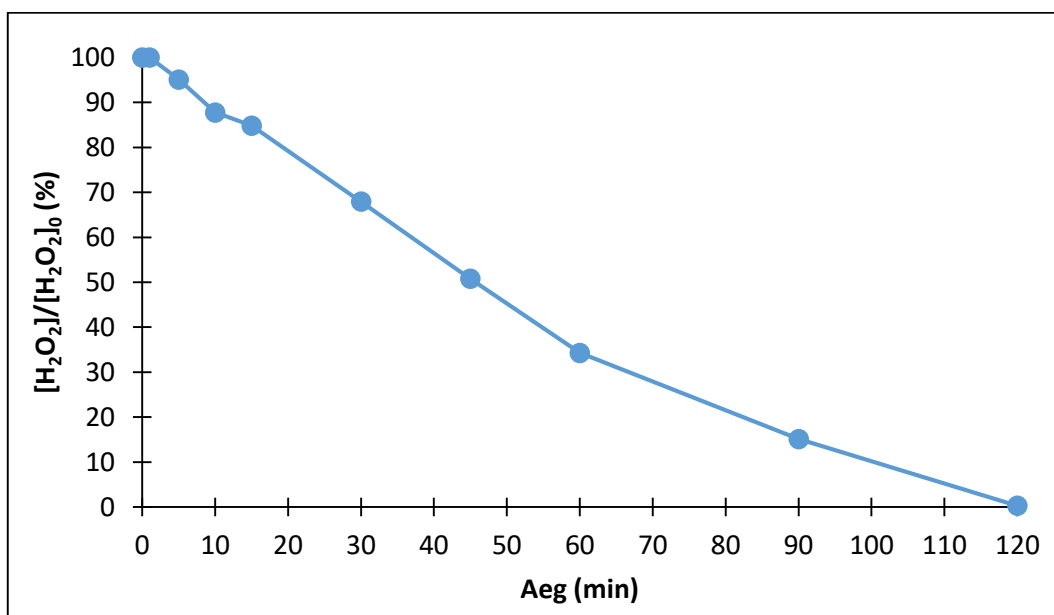


Joonis 6. AMX-i lagundamine UV/ H_2O_2 süsteemis erinevate AMX/ H_2O_2 moolsuhete juures ($[\text{AMX}]_0=40$ μM , reguleerimata pH)

Tulemustest selgus, et AMX-i lagundamise efektiivsus H_2O_2 fotolüüsiga oli otseselt seotud H_2O_2 kontsentratsiooniga, seega AMX-i lagunemise kiirus kasvas H_2O_2 doosi

suurendamisel. AMX/H₂O₂ moolsuhete 1/2,5, 1/5, 1/10 ja 1/20 korral kulus >99% AMX-i lagundamiseks aega vastavalt 60, 30, 15 ja 7 minutit. Saadud tulemustest järeldub, et kõige kulutõhusam ja efektiivsem oli protsess AMX/H₂O₂ moolsuhte 1/10 korral, kuna peaaegu kogu oksüdandi kogus tarbiti süsteemis ravimi lagundamiseks ära (alles jäi 0,3%) ning protsess oli rohkem kui 3 korda kiirem võrreldes UV fotolüüsiga. Seega, fotofentoni protsessi efektiivsuse uurimiseks kasutati sama AMX/H₂O₂ moolsuhte (1/10).

UV/H₂O₂ süsteemi AMX/H₂O₂ moolsuhte 1/10 korral uuriti ka H₂O₂ kontsentratsiooni muutust katse vältel (Joonis 7). Jooniselt on näha, et oksüdanti kulub terve katse vältel ühtlaselt ning kogu H₂O₂ kulub AMX-i lagundamiseks ära. Katse 60. ja 120. minutil oli lahuses H₂O₂ alles vastavalt 34% ja 0,3%. Selle tulemuse põhjal saab järeldada, et tegemist on katse jaoks soodsaima H₂O₂ kogusega. Moolsuhete 1/2,5, 1/5 ja 1/20 korral oli jääk H₂O₂ kontsentratsioon 60. minutil vastavalt 44%, 65% ja 16% ning 120. minutil 23%, 29.5% ja 0%.



Joonis 7. H₂O₂ kontsentratsiooni muutus UV/H₂O₂ süsteemis AMX/H₂O₂ moolsuhte 1/10 juures ([AMX]₀=40 μM, reguleerimata pH)

Katsetes uuriti ka pH muutust protsessi alguses ja lõpus. Moolsuhete 1/2,5, 1/5, 1/10 ja 1/20 korral oli alg-pH vastavalt 6,51, 6,50, 6,43 ja 6,40 ning lõpp-pH vastavalt 4,31, 4,15, 4,13 ja 4,12. Tulemuste põhjal saab väita, et mida suurem on H₂O₂ doos protsessis, seda

madalam on lahuse lõplik pH. Selline pH väärtuse muutumine on tingitud happelise H₂O₂ lisamisest, mis vähendab pH väärtust ning mille edasiste reaktsioonide käigus lagundatakse orgaanilised ühendid orgaanilisteks hapeteks.

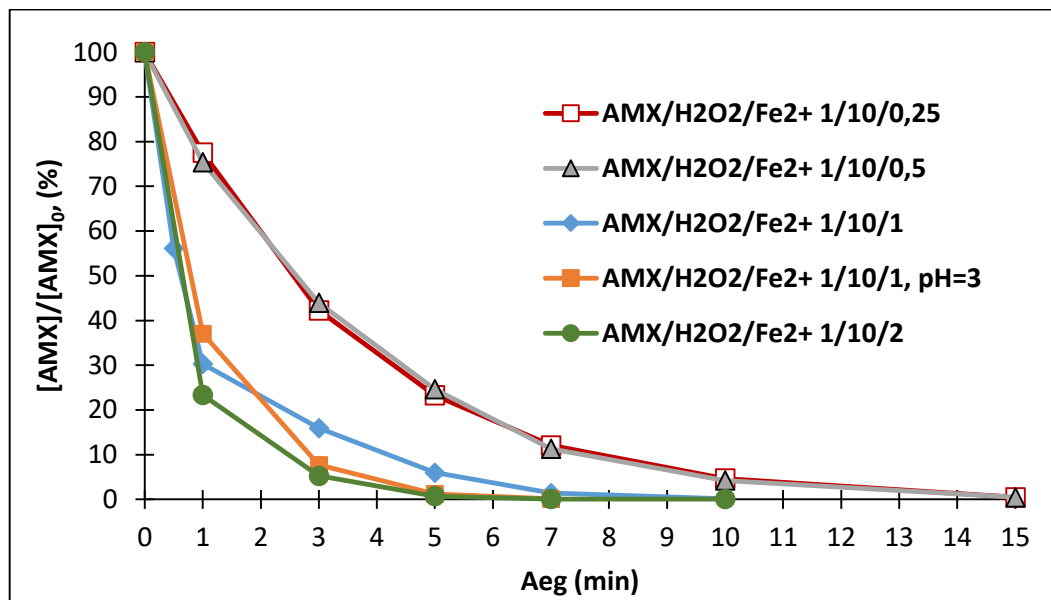
UV/H₂O₂ süsteemi puhul teostati ka pimekatse, kus AMX-i lagundamine toimus ainult vesinikperoksiidiga (AMX/H₂O₂ moolsuhe 1/10). Katse tulemusena vähendati 120 minuti jooksul AMX-i kontsentratsiooni puhtas vees 97%-ni, mis tõestab, et protsessi edukaks toimimiseks on vajalik UVC-kiirguse olemasolu.

4.3 Foto-Fentoni töötlus ülipuhtas vees

Foto-Fentoni protsessi mõju AMX-i lagundamisele uuriti ülipuhtas vees fikseeritud H₂O₂ ([H₂O₂]₀=400 µM) ning erinevate Fe²⁺ kontsentratsioonide juures. Selleks tehti nelja erineva Fe²⁺ doosi juures katseid, kus AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhe oli 1/10/0,25, 1/10/0,5, 1/10/1 ja 1/10/2. AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhte 1/10/1 jaoks tehti katse nii reguleerimata kui ka reguleeritud pH ehk pH 6,4 ja 3 juures. Sarnaselt UV ja H₂O₂ fotolüüsi katsetega selgus, et AMX-i kontsentratsioon väheneb foto-Fentoni protsessi käigus eksponentsiaalselt ning tegemist on pseudo-esimest järku reaktsiooniga AMX-i suhtes. Katsete tulemuste põhjal leiti pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandid. Tulemuseks saadi kiiruskonstandid 0,3477, 0,3520, 0,6503, 0,9244 ja 0,9874 l/min vastavalt AMX/H₂O₂/Fe²⁺ suhete 1/10/0,25, 1/10/0,5, 1/10/1, 1/10/1 (pH=3) ja 1/10/2 juures. Joonisel 8 on esitatud tulemused, mis kajastavad AMX-i lagundamist foto-Fentoni protsessi käigus erinevate Fe²⁺ kontsentratsioonide juures.

Tulemusest selgus, et mida suurem oli Fe²⁺ kontsentratsioon, seda kiirem oli AMX-i lagunemine. Kui võrrelda moolsuhete 1/10/0,5 ja 1/10/2 kiiruskonstante selgub, et viimane oli 2,8 korda suurem. Võrreldes süsteemi AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhtega 1/10/1 kahe erineva pH juures selgus, et reguleeritud pH 3 juures oli protsess 1,4 korda kiirem kui reguleerimata pH juures (pH=6,44). Kui pH=3, siis on lahuses raudioonid Fe²⁺ kujul, mis aktiveerivad efektiivselt H₂O₂ lagunemist hüdroksüülradikaalideks. Seetõttu ongi uuritud protsess happelises keskkonnas kõige efektiivsem, kuna HO[•]-d tekivad kiiremini võrreldes teiste süsteemidega. Antud tulemuse põhjal saab järeldada, et pH reguleerimise abil on võimalik Fe²⁺ kontsentratsiooni vähendada, mis omakorda võib vähendada töötlusmeetodi maksumust. Kui võrrelda katseid AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhete 1/10/1

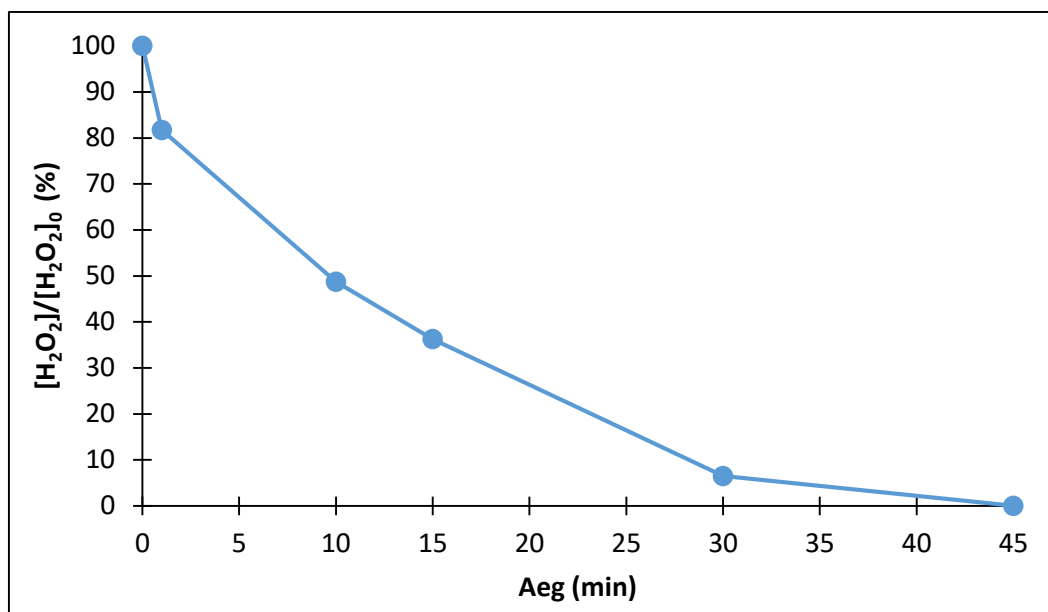
(pH=3) ja 1/10/2 korral, siis osutus tõhusamaks foto-Fentoni protsess, kuhu oli lisatud suurem kogus aktivaatorit (protsess moolsuhtega 1/10/2). Protsess oli ligikaudselt 1,1 korda kiirem kui katse moolsuhtega 1/10/1 (pH=3).



Joonis 8. AMX-i lagundamine foto-Fentoni süsteemis erinevate AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhte juures ([AMX]₀=40 μM, reguleerimata pH kui ei ole märgitud teisiti)

Kui võrrelda pH muutust erinevates katsetes, siis AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhte 1/10/0,25, 1/10/0,5, 1/10/1 ja 1/10/2 juures oli lahuse alg-pH vastavalt 6,53, 6,37, 6,44 ja 6,56 ning lõpp-pH vastavalt 4,52, 4,58, 4,17 ja 4,08. Reguleeritud pH 3 juures omas lahuse sama alg- ja lõpp-pH väärtust. Jääk H₂O₂ oli kõigis AMX/H₂O₂/Fe²⁺ katsetes 120 minuti pärast 0%, kuid moolsuhte 1/10/0,25 ja 1/10/0,5 korral oli 60. minutil vastavalt alles 6% ja 3% H₂O₂.

UV/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemis uuriti AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhte 1/10/1 korral H₂O₂ kontsentratsiooni muutust katse vältel (Joonis 9). Joonisel on näha, et võrreldes UV/H₂O₂ süsteemiga, kulub foto-Fentoni protsessis oksüdant ära poole kiiremini. Saadud tulemus tõestab, et Fe²⁺ avaldab protsessile aktiveerivat mõju, aktiveerides H₂O₂ nii, et HO[•] saaksid moodustuda kiiremini kui UV/H₂O₂ protsessis.



Joonis 9. H_2O_2 kontsentratsiooni muutus UV/ H_2O_2 / Fe^{2+} süsteemis AMX/ H_2O_2 / Fe^{2+} moolsuhte 1/10/1 juures ($[AMX]_0=40 \mu M$, reguleerimata pH)

Samadel tingimustel teostati ka Fentoni protsess reguleerimata pH juures (AMX/ H_2O_2 / Fe^{2+} moolsuhe 1/10/1, pH 6,5). Fentoni protsessi rakendades vähendati AMX-i kontsentratsiooni 120 minutiga 31%-ni ning saadud pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandi väärtus oli 0,0068 l/min. Võrreldes Fentoni ja foto-Fentoni protsesside kiiruskonstante, saab järeldada, et UVC-kiirgusega ja reguleerimata pH juures oli protsess umbes 96 korda aeglasem.

4.4 AMX mineraliseerimine puhtas vees

AMX mineraliseerimist puhtas vees uuriti erinevate töötlemisprotsesside käigus. Tabelis 13 on toodud UV fotolüüsis, UV/ H_2O_2 süsteemis, Fentoni ja foto-Fentoni protsessis toimunud TOC-i muutus katsete 60. ja 120. minutil.

Tabelis 13 toodud UV fotolüüsi tulemusest selgub, et 120 minuti jooksul toimus vaid 13%-line AMX-i mineraliseerumine. Kuigi AMX oli lagundatav fotolüüsi teel (Joonis 5), tähendab vähene mineraliseerumine seda, et protsessi käigus tekivad laguproduktid, mida on vaja täiendavalt uurida, et saada aimu nende mõjust keskkonnale. Seega ei lahenda UV fotolüüs AMX-i eemaldamise probleemi vesikeskkonnas täielikult, vaid võib tekitada

potentsiaalse uue ohu tundmatute laguproduktide kujul. TOC-i väärtuse vähenemine aja jooksul UV fotolüüsi käigus on toodud Joonisel 10.

Tabel 13. AMX mineraliseerimine UV fotolüüsi, UV/H₂O₂, Fentoni ja foto-Fentoni protsessis reguleerimata pH juures

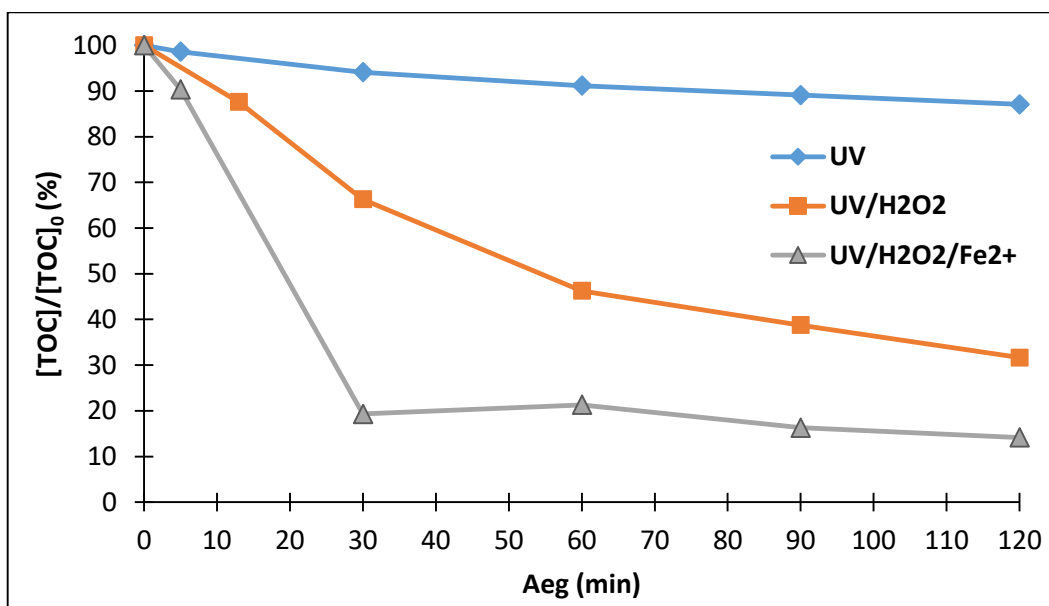
Protsess	Moolsuhe	AMX-i mineraliseerumine, %	
		60 min	120 min
UV fotolüüs		9	13
H ₂ O ₂ (AMX/H ₂ O ₂)	1/10	1,6	1,8
UV/H ₂ O ₂ (AMX/H ₂ O ₂)	1/2,5	16	36
	1/5	34	59
	1/10	54	68
	1/20	76	86
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (AMX/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	1/10/1	1,8	2
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (AMX/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	1/10/0,25	68	81
	1/10/0,5	71	84
	1/10/1	79	86
	1/10/1*	80	90
	1/10/2	73	85

*pH=3

UV/H₂O₂ süsteemis kasvas AMX-i mineraliseerumine koos oksüdandi doosi suurendamisega ning vastavalt AMX/H₂O₂ moolsuhetele 1/2,5, 1/5, 1/10 ja 1/20 saadi mineraliseerumise määraks 120. minutil vastavalt 34%, 59%, 68% ja 86%. Moolsuhte 1/10 kohta on toodud Joonisel 10 TOC-i vähenemine aja jooksul H₂O₂ fotolüüsi käigus. H₂O₂ oksüdatsiooni puhul toimus mineraliseerumine vaid 1,8% ulatuses (Tabel 13), mida võiski oodata, kuna protsessis lagunes vaid 3% AMX-i.

Foto-Fentoni (UV/H₂O₂/Fe²⁺) süsteemis saavutati erinevate aktivaatori koguste korral vähemalt 81%-line AMX-i mineraliseerumine. Vastavalt AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhetele 1/10/0,25, 1/10/0,5, 1/10/1, 1/10/1 (pH=3) ja 1/10/2 olid mineraliseerumise väärtused katse 120. minutil vastavalt 81%, 84%, 86%, 90% ja 85%. Tulemustest on näha, et kui üldiselt kasvab mineraliseerumine aktivaatori doosi suurendamisel, siis suhete 1/10/1 ja

1/10/2 puhul puudub raua doosi suurendamisel mineraliseerumise suurenemise efekt, seega pole aktivaatori koguse tõstmine mõistlik. Moolsuhte 1/10/1 kohta on Joonisel 10 toodud TOC-i vähenemine ajas foto-Fentoni protsessi käigus. Kõige efektiivsem oli foto-Fentoni protsess pH 3 juures, kus AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhe oli 1/10/1 ning 120 minutiga saavutati 90%-line mineraliseerumine. Sama moolsuhtega teostati katse ka Fentoni protsessis, kuid sel juhul saavutati vaid 2%-line mineraliseerumine.



Joonis 10. AMX-i mineraliseerumine UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni süsteemis ([AMX]₀=40 μM, [H₂O₂]₀=400 μM, [Fe²⁺]₀=40 μM, reguleerimata pH)

Joonisel 10 esitatud tulemuste põhjal saab väita, et foto-Fentoni protsess oli uuritud töötlusmeetoditest kõige efektiivsem, vähendades 30 minuti jooksul TOC-i väärtust 20%-ni. Protsessi efektiivsus seisneb selles, et optimaalse oksüdandi koguse puhul kiirendab ja tõhustab aktivaatori lisamine H₂O₂ lagunemist ning seeläbi HO[•] teket, vähendades nii puhastatava vee töötlemisaega. Süsteem UV/H₂O₂ oli vähem efektiivne, vähendades TOC-i väärtust 32%-ni (120 min) ning selleks oli vajalik kaks korda suurem H₂O₂ doos võrreldes foto-Fentoni protsessiga.

4.5 AMX lagundamine erinevates maatriksites

AMX-i lagundamise uurimiseks erinevates vesikeskkondades kasutati heit-, põhja- ja joogivett. Katsetes uuriti kolme erineva veepuhastusprotsessi – UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni süsteemi (reguleerimata pH ja pH 3 juures) – efektiivsust ning tulemusi võrreldi ülipuhta vee katsetega. Kõikide katsete puhul olid AMX/H₂O₂ ja AMX/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhted vastavalt 1/10 ja 1/10/1. Tabelis 14 on toodud iga protsessi ning maatriksi jaoks arvatud pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandid.

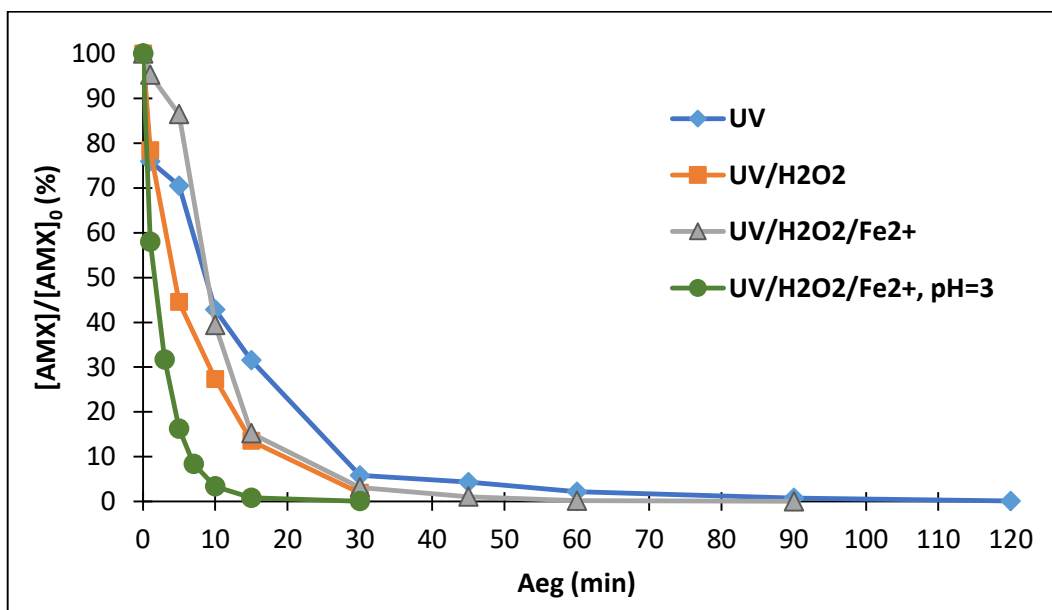
Tabel 14. AMX-i lagundamise kiiruskonstandid erinevates veemaatriksites

Maatriks	Protsess	pH	k_1 (l/min), $r^2 \geq 0,99$
ÜPV	UV fotolüüs	6,25	0,1081
	UV/H ₂ O ₂	6,43	0,3974
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	6,44	0,6503
		3,01	0,9244
HV	UV fotolüüs	7,13	0,0542
	UV/H ₂ O ₂	7,51	0,1258
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	7,30	0,1069
		3,02	0,3143
PV	UV fotolüüs	7,76	0,0960
	UV/H ₂ O ₂	7,89	0,2568
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	7,77	0,3567
		3,02	0,9640
JV	UV fotolüüs	7,38	0,0757
	UV/H ₂ O ₂	7,63	0,2363
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	7,67	0,1351
		3,01	0,5794

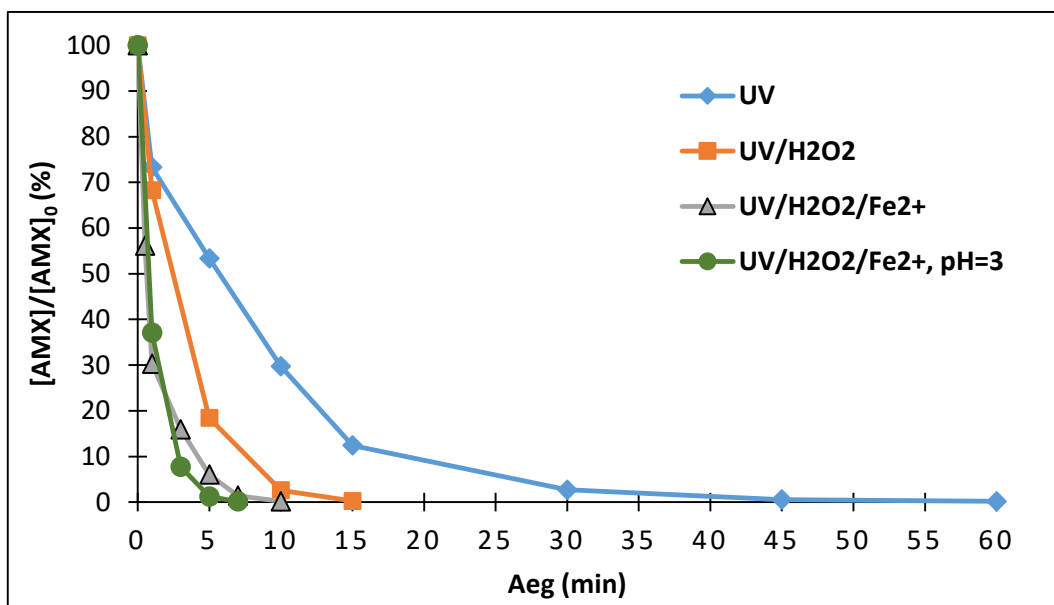
Maatriksitega teostatud katsete tulemused näitasid, et eelmises peatükis tehtud järeldused kehtivad ka reaalsete vete puhul. Üldtendentsi järgi osutusid kiiruse alusel tõhusamateks protsessideks alustades kiiremast Fentoni protsess, UV/H₂O₂ ja UV fotolüüs. Võrreldes töötlusmeetodite kiiruskonstante saab väita, et foto-Fentoni protsess pH 3 juures oli kõige efektiivsem töötlusmeetod, olles 2-4 korda kiirem kui foto-Fentoni protsess reguleerimata pH juures ja UV/H₂O₂ protsess. Kõige kiirem oli eelpool nimetatud süsteem PV-s, kus reaktsiooni kiiruskonstandiks oli 0,9640 l/min, millele järgnesid ÜPV, JV ja HV vastavalt konstantidega 0,9244, 0,5794 ja 0,3143 l/min.

Kõikide töötlusmeetodite puhul kasvasid kiiruskonstandid maatriksites vastavalt järjekorrale HV, JV, PV ja ÜPV. Kõige aeglasem AMX-i lagundamine toimus UV fotolüüsi käigus, kus kiiruskonstandid olid ÜPV, HV, PV ja JV korral vastavalt 0,1081, 0,0542, 0,096 ja 0,0757 l/min.

AMX-i lagundamine heitvees erinevate protsesside käigus on esitatud Joonisel 11. Selgus, et kõige kiiremini ehk 30 minutiga lagundati >99% AMX-i foto-Fentoni protsessi (pH=3) abil. UV, UV/H₂O₂ ja UV/H₂O₂/Fe²⁺ (reguleerimata pH juures) süsteemis toimus >99% AMX-i lagundamine vastavalt 120, 45 ja 60 minuti jooksul. Kui võrrelda saadud tulemusi ülipuhta vee katsetes saadud tulemustega (Joonis 12), kus >99% AMX-i lagundamine oli 2-6 korda kiirem, saab järeldada, et heitvees sisalduvad ained mõjutavad protsessi kiirust, muutes seda aeglasemaks. See tuleneb asjaolust, et oksüdeeritakse lisaks AMX-ile veel teisi orgaanilisi ja anorgaanilisi aineid.



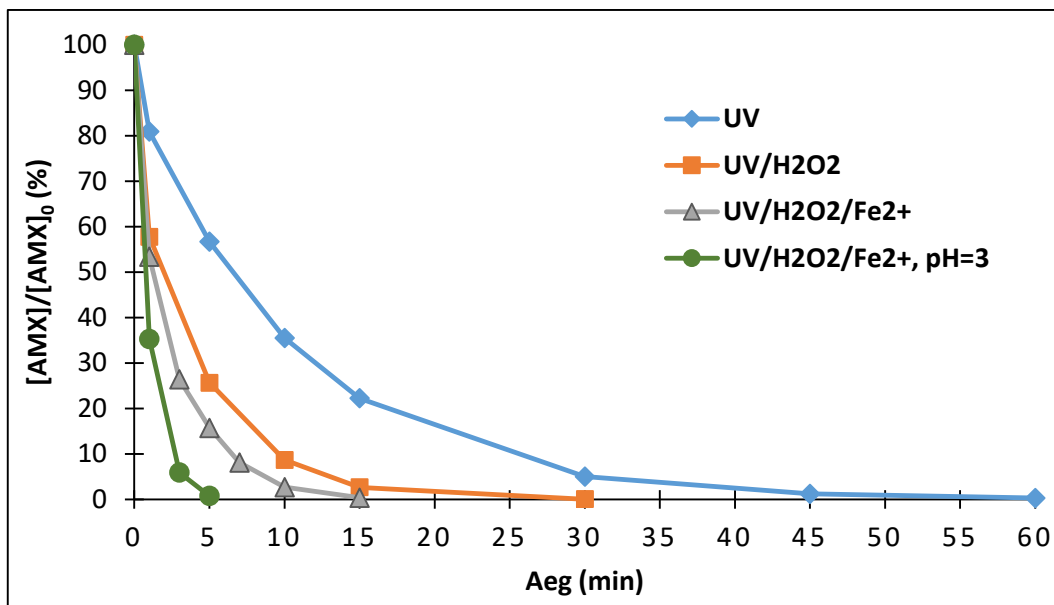
Joonis 11. AMX-i lagundamine heitvees UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni süsteemis lähte- ja reguleeritud pH juures ([AMX]₀=40 μM, [H₂O₂]₀=400 μM, [Fe²⁺]₀=40 μM)



Joonis 12. AMX-i lagundamine ülipuhtas vees UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni süsteemis lähte- ja reguleeritud pH juures ([AMX]₀=40 μM, [H₂O₂]₀=400 μM, [Fe²⁺]₀=40 μM)

Heitvee katsete puhul jälgiti samuti pH muutust katse alguses ja lõpus. Foto-Fentoni protsessis oli reguleeritud pH juures lahuse al- ja lõpp-pH sama ehk 3. UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja reguleerimata pH-ga foto-Fentoni protsessis oli alg-pH vastavalt 7,31, 7,51 ja 7,30 ning lõpp-pH vastavalt 7,11, 7,14 ja 7,14. H₂O₂ jääkkontsentratsioon oli tuvastatav 120 minuti pärast ainult UV/H₂O₂ süsteemis, kus selle väärtus oli 9,3% algsest väärtusest.

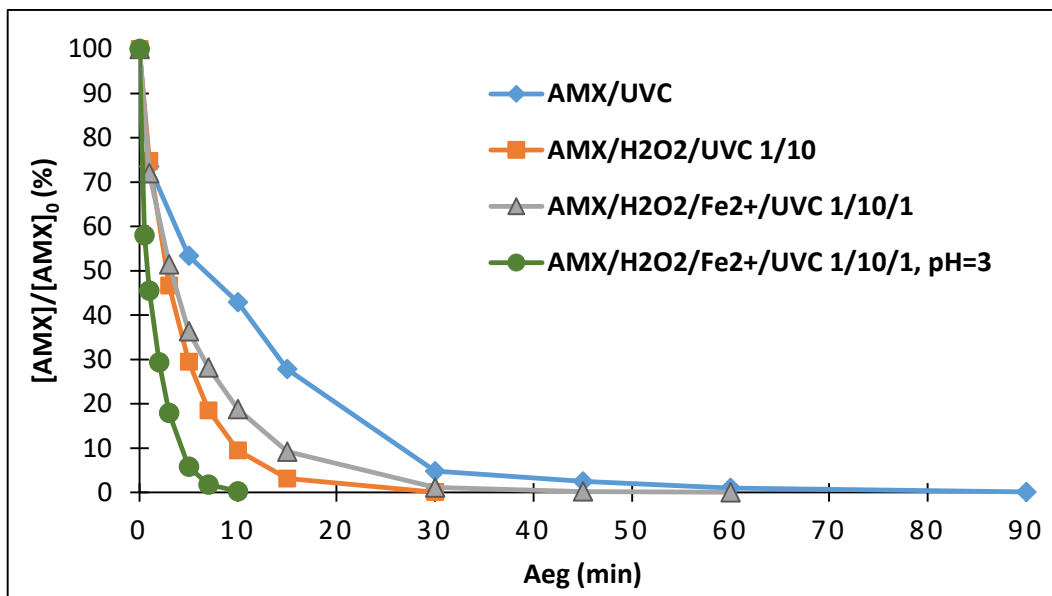
Joonisel 13 on näidatud AMX-i lagundamine põhjavees erinevate protsesside käigus. Saadud tulemuste põhjal saab väita, et kõige kiiremini ehk 7 minutiga lagundati >99% uuritavat aine taas foto-Fentoni protsessi (pH=3) abil. UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja UV/H₂O₂/Fe²⁺ (reguleerimata pH) süsteemis võttis AMX-i lagundamine aega vastavalt 60, 30 ja 15 minutit. Kui võrrelda AMX-i lagundamise kiirust HV-s, PV-s ja ÜPV-s, siis viimases kahes oli protsess ligikaudu samal tasemel ning HV-ga võrreldes 3 korda kiirem.



Joonis 13. AMX-i lagundamine põhjavees UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni süsteemis lähte- ja reguleeritud pH juures ([AMX]₀=40 μM, [H₂O₂]₀=400 μM, [Fe²⁺]₀=40 μM)

Põhjavee katsete puhul jälgiti ka pH muutust katse käigus. UV fotolüüsi, UV/H₂O₂, (reguleerimata pH-ga) foto-Fentoni ja (pH=3) foto-Fentoni protsessi alg-pH oli vastavalt 7,76, 7,89, 7,77 ja 3,02 ning lõpp-pH vastavalt 7,55, 7,53, 7,38 ja 2,96. H₂O₂ jääkkontsentratsioon oli tuvastatav 120 minuti pärast UV/H₂O₂ ja reguleerimata pH-ga foto-Fentoni süsteemis, kus jääkväärtus oli vastavalt 6,3% ja 3,3% algsest.

Joonisel 14 on toodud AMX-i lagundamine joogivees erinevate protsesside käigus. Saadud tulemustest järeldub, et kõige kiiremini lagundati >99% uuritavat aine foto-Fentoni protsessis (pH=3), mille järgnes UV/H₂O₂, foto-Fenton (reguleerimata pH) ja UV fotolüüsi efektiivsus. Kui võrrelda neid tulemusi PV tulemustega (Joonis 13), siis JV puhul oli AMX-i lagundamine UV fotolüüsi ja UV/H₂O₂ süsteemis PV tulemustega ligikaudu samaväärne, kuid UV/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemi korral 2,6 korda aeglasem.



Joonis 14. AMX-i lagundamine joogivees UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni süsteemis lähte- ja reguleeritud pH juures ([AMX]₀=40 μM, [H₂O₂]₀=400 μM, [Fe²⁺]₀=40 μM)

Joogivee katsete puhul jälgiti ka pH muutust oksüdatsiooni jooksul. UV fotolüüsi, UV/H₂O₂, (reguleerimata pH-ga) foto-Fentoni ja (pH=3) foto-Fentoni protsessi alg-pH oli vastavalt 7,38, 7,63, 7,67 ja 3,01 ning lõpp-pH vastavalt 7,18, 6,87, 7,00 ja 2,98. H₂O₂ jääkkontsentratsioon oli tuvastatav 120 minuti pärast vaid UV/H₂O₂ süsteemis, kus jäägi väärtus oli vastavalt 16,5% algsest.

5 Kokkuvõte

Ravimite esinemine looduskeskkonnas on järjest enam kõneainet pakkuv probleem. Kuna ravimite mõju looduskeskkonnale ei ole täpselt teada või on negatiivne, tuleb nende levikut loodusesse piirata.

Amoksitsilliin on laialdaselt kasutusel olev antibiootikum, mille esinemist erinevates vesikeskkondades on täheldatud näiteks nii Euroopas kui ka Austraalias. Amoksitsilliini järjepideval sattumisel loodusesse esineb aine pseudo-püsivust teatud tingimistel, mis on ohuks elusorganismidele. Erinevate uuringute tulemused on näidanud, et amoksitsilliin on toksiline teatud kaladele ja vetikatele ning võib tekitada antibiootikumide suhtes resistentsust.

Käesolevas töös uuriti amoksitsilliini eemaldamist erinevate aktiveeritud vesinikperoksiidiga süsteemide korral neljas vesikeskkonnas. Tulemused näitasid, et UV fotolüüsi, UV/H₂O₂ ja foto-Fentoni protsessi abil oli 40 µM amoksitsilliini >99%-liselt lagundatav lisaks ülipuhtale veele ka põhja-, joogi- ja heitvees. Katsete tulemuste põhjal leiti, et 40 µM amoksitsilliini lagundamiseks olid soodsaimad H₂O₂ ja Fe²⁺ kontsentratsioonid vastavalt 400 µM ja 40 µM.

AMX oli edukalt lagundatav reguleerimata pH juures, kuid foto-Fentoni protsessi puhul suurendas pH alandamine 3-ni protsessi kiirust märgatavalt. Kuigi UV fotolüüsi abil oli amoksitsilliin lagundatav, oli mineraliseerimise määr madal (13%), mis viitab laguproduktide tekkele. Kuna eesmärgiks on töötlemismeetodi abil saavutada aine mineraliseerumine, et vältida tundmatute laguproduktide teket, ei ole UV fotolüüs üksinda efektiivsem lahendus. Kõige suuremat mineraliseerumise määra (90%) puhtas vees näitas foto-Fentoni protsess pH 3 juures. Foto-Fentoni protsess (pH=3) oli kõigis maatriksites ka tunduvalt kiirem, lagundades amoksitsilliini (>99%) põhja-, joogi- ja heitvees vastavalt 5, 10 ja 30 minutiga.

Antud töö tulemuste põhjal saab väita, et foto-Fentoni protsess on teiste uuritud meetoditega võrreldes amoksitsilliini lagundamiseks kõige kiirem ja efektiivsem. Uuritud maatriksites toimus lagundamise protsess aeglasemalt, olles kõige aeglasem heitvees ning kõige kiirem põhjavees.

Abstract

Pharmaceuticals found in the environment is an increasing and actual problem. Since the effect of the pharmaceuticals on the environment is not completely known or proved to be negative, it is important to limit and/or prevent their spread into the nature. Amoxicillin (AMX) is a widely used beta-lactam antibiotic, which presence in different waterbodies around the world has been confirmed. When released into the environment it shows a pseudo-persistence in some conditions and because of that the concentration of AMX in the nature can grow rapidly. Various studies have shown that AMX is toxic to certain fish and algae and can lead to antibiotic resistance. The conventional wastewater treatment processes proved to have limited efficacy in antibiotics removal and alternatively, advanced oxidation processes are considered as promising treatment solution, as these techniques are found to be effective in degradation of a wide-range of antibiotics.

In the present study, the removal of AMX in the different aqueous matrices by UV photolysis, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺ system was examined. The advanced oxidation was used to remove AMX besides from ultrapure water also from groundwater, drinking water and secondary treated wastewater. The results demonstrated that AMX decomposition followed a pseudo-first-order kinetic law and more than 99% of the target compound was degraded in all the tested matrices. The AMX degradation was the most effective by the photo-Fenton process followed by the UV/H₂O₂ system. In general, AMX was successfully decomposed without pH adjustment, but the degradation rate in the photo-Fenton process was increased by lowering the pH to 3. The highest extent of AMX mineralization (90%) in ultrapure water was observed after a 2-h oxidation by the photo-Fenton process at a AMX/H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio of 1/10/1 and pH 3. The real water matrix proved to have an inhibitory effect on AMX degradation. Accordingly, the calculated pseudo-first-order rate constants for AMX decomposition by the photo-Fenton process (AMX/H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio 1/10/1, initial pH) were 0.6503, 0.3567, 0.1351 and 0.1069 1/min in ultrapure water, groundwater, drinking water and secondary treated wastewater, respectively.

Overall, based on the results of this study it could be proposed that the UV/H₂O₂/Fe²⁺ system is a promising technique for AMX degradation and mineralization in wastewater and environmental water matrices.

Kasutatud kirjandus

Andreozzi, R., Campanella, L., Fraysse, B., Garric, J., Gonnella, A., Lo Giudice, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. (2004a). Effects of Advanced Oxidation Processes (AOPs) on the Toxicity of a Mixture of Pharmaceuticals. – *Water Science & Technology*, 50 (5), 23-28.

Andreozzi, R., Caprio, V., Ciniglia, C., De Champdore, M., Lo Giudice, R., Marotta, R., Zuccato, E. (2004b). Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin. – *Environmental Science & Technology*, 38 (24), 6832-6838.

Arslan-Alaton, I., Dogruel, S., Baykal, E., Gerone, G. (2004). Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. – *Journal of Environmental Management*, 73 (2), 155-163

Arslan-Alaton, I., Dogruel, S. (2004). Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. – *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1-2), 105-113.

Catala, M., Domínguez-Moruco, N., Migens, A., Molina, R., Martínez, F., Valcárcel, Y., Mastroianni, N., López de Alda, M., Barcelo, D., Segura, Y. (2005). Elimination of drugs of abuse and their toxicity from natural waters by photo-Fenton treatment. – *Science of the Total Environment*, 520, 198-205.

Chatterjee, J., Rai, N., Sar, S. K. (2013). Effect Of Antibiotics In Wastewater Treatment. – *International Journal of Innovative Research and Development*, 2 (1), 243-252.

Chen, Z., Wang, H., Ren, N., Cui, M., Nie, S., Dongxue Hu, D. (2011). Simultaneous removal and evaluation of organic substrates and NH₃-N by a novel combined process in treating chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater. – *Journal of Hazardous Materials*, 197, 49-59.

De Laat, J., Gallard, H. (1999). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solutions: mechanism and kinetic modelling. – *Environmental Science & Technology*, 33 (16), 2726-2732.

Dehghani, M., Behzadi, S., Sekhavatjou, M. S. (2016). Optimizing Fenton process for the removal of amoxicillin from the aqueous phase using Taguchi method. – *Desalination and Water Treatment*, 57 (14), 6604-6613.

Deng, Y., Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. – *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167-176.

Eisenberg, G. M. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. – *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15 (5), 327-328.

Elizalde-Velázquez, A., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., Dublán-García, O., SanJuan-Reyes, N. (2016). Amoxicillin in the Aquatic Environment, Its Fate and Environmental Risk. – *Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species*. InTech. DOI: 10.5772/62049.

Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolau, A. (2011). Pharmaceutical residues in environmental waste and wastewater: current state of knowledge and future research. – *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399 (1), 251-275.

Faust, B. C., Hoigne, J. (1990). Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. – *Atmospheric Environment*, 24 (1), 79-89.

Gozlan, I., Rotstein, A., Avisar, D. (2013). Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. – *Chemosphere*, 91 (7), 985-992.

Ikehata, K., Naghashkar, N. J., El-Din, M. G. (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. – *Ozone: Science & Engineering*, 28, 353-414.

Kajitvichyanukul, P., Suntronvipart, N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. – *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2), 384-391.

Karimi, A. R., Mehrdadi, N., Hashemian, S. J., Bidhendi, G. R. N., Moghaddam, R. T. (2011). Selection of wastewater treatment process based on the analytical hierarchy process and fuzzy analytical hierarchy process methods. – *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8 (2), 267-280.

Kazprzyk-Horden, B., Dinsdale, R., Guwy, A. (2007). Multi-residue method for the formation of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water solidphase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive Electro spray ionization tandem mass spectrometry. – *Journal of Chromatography Association*, 1161 (1-2), 132-145.

Kaur, S. P., Rao, R., Nanda, S. (2011). Amoxicillin: a broad spectrum antibiotic. – *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3 (3), 30-37.

Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H. (2009). Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. – *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3), 1134-1140.

Kitis, M., Adams, C. D., Daigger, G. T. (1999). The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants. – *Water Research*, 33 (11), 2561-2568.

- Koorits, A. (1996). Meetodeid vee ja mulla keskkonnakeemilisteks määramisteks. Tartu: Kabral & Co.
- Lin, S. H., Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. – *Water Research*, 31 (8), 2050-2056.
- Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G., Harms, S. (1995). Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. – *Chemosphere*, 30 (1), 9-20.
- Lu, M.-C., Lin, C.-J., Liao, C.-H., Ting, W.-P., Huang, R.-Y. (2001). Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent. – *Water Science & Technology*, 44 (10), 327-332.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. – *Science of the Total Environment*, 473-474, 619-641.
- Machulek Jr., A., Quina, F. Q., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C., Moraes, J. E. F. (2012). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic. – *Pollutants, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. DOI: 10.5772/30995.
- Marcelino, R. B. P., Andrade, L. N., Starling, M. C. V. M., Amorim, C. C., Barbosa, M. L. T., Lopes, R. P., Reis, B. G., Leão, M. M. D. (2016). Evaluation of aerobic and anaerobic biodegradability and toxicity assessment of real pharmaceutical wastewater from industrial production of antibiotics. – *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33 (3), 445-452.
- Mendoza, A., Rodríguez-Gil, J. L., González-Alonso, S., Mastroianni, N., López de Alda, M., Barcelo, D., Valcárcel, Y. (2014). Drugs of abuse and benzodiazepines in the Madrid Region (Central Spain): Seasonal variation in river waters, occurrence in tap water and potential environmental and human risk. – *Environment International*, 70, 76-87.
- Neyens, E., Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. – *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3), 33-50.
- Oliveira, R., McDonough, S., Ladewig, J. C. L., Soares, A. M. V. M., Nogueira, A. J. A., Domingues, I. (2013). Effects of oxytetracycline and amoxicillin on development and biomarkers activities of zebrafish (*Danio rerio*). – *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 36 (3), 903-912.

- Roccaro, P., Sgroi, M., Vagliasindi, F. G. A. (2013). Removal of Xenobiotic Compounds from Wastewater for Environment Protection: Treatment Processes and Costs. – *Chemical Engineering Transaction*, 32, 505-510.
- Rosario-Ortiz, F. L., Wert, E. C., Snyder, S. A. (2010). Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. – *Water Research*, 44 (5), 1440-1448.
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Melis, M., Fanelli, R. (2010). Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. – *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), 1042-1048.
- Tang, W. Z., Tassos, S. (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. – *Water Research*, 31 (5), 1117-1125.
- Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. – *Accounts of Chemical Research*, 8 (4), 125-131.
- Walling, C., Goosen, A. (1973). Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate. – *Journal of the American Chemical Society*, 95 (9), 2987-2991.
- Walling, C., Kato, S. (1971). The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. – *Journal of the American Chemical Society*, 93 (17), 4275-4281.
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W., Costanzo, S. D. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. – *Science of the Total Environment*, 407 (8), 2711-2723.
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., Constanzo, S. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advance wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. – *Water Research*, 41 (18), 4164-4176.
- Venkatadri, R., Peters, R. W. (1993). Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide-assisted photocatalysis. – *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10 (2), 107-149.
- Yang, S.-F., Lin, C.-F., Wu, C.-J., Ng, K.-K., Lin, A. Y.-C., Hong, P.-K. A. (2012). Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge – sorption and biodegradation. – *Water Research*, 46 (4), 1301-1308.
- Yoon, J., Lee, Y., Kim, S. (2001). Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. – *Water Science & Technology*, 44 (5), 15-21.