



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**TRIMETOPRIMI KATALÜÜTILINE OSOONIMINE
VESILAHUSES
HÜDRAATMANGAANDIOKSIIDIGA**

CATALYTIC OZONATION OF TRIMETHOPRIME IN AQUEOUS
SOLUTION BY IN SITU GENERATED HYDROUS MANGANESE
OXIDE

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane:	Jaagup Pihu
Üliõpilaskood:	153270 KAKM
Juhendaja:	Anna Goi, vanemteadur
Kaasjuhendaja:	Juri Bolobajev, teadur
Õppekava:	KAKM02/09

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.

“.....” 201.....

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 201.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”201....

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Sisukord

Jooniste loetelu	5
Tabelite loetelu	7
Tähiste ja lühendite loetelu.....	8
Sissejuhatus	9
1. Kirjanduse ülevaade	10
1.1 Antibiootikumid kui mikrosaaained.....	10
1.2 Trimetoprim.....	11
1.2.1 Trimetoprimi omadused ja toksilisus	11
1.3 Töötlusmeetodid	14
1.4 Osooni omadused	14
1.4.1 Osoonimise mehhanism.....	14
1.4.2 Karbonaat- ja bikarbonaatioonide mõju osoonimise efektiivsusele	16
1.4.3 Lahustunud orgaaniliste ainete sisalduse mõju osoonimise efektiivsusele ...	16
1.4.4. pH mõju osoonimise efektiivsusele	17
1.5 Antibiootikumide lagundamine osoonimisega	17
1.6 Eelvalmistatud hüdraatmangaandioksiid	19
1.7 Katalüütiline osoonimine.....	20
1.7.1 Heterogeensete metallioksiidide pinnaomadused.....	21
1.7.2 Katalüütiline osoonimine mangandioksiidiga	21
2. Eksperimentaalne osa	23
2.1 Katsete läbiviimise meetodika ja aparatuur.....	23
2.1.1 Osoonimise protsess	23
2.2 Lahustunud osooni kontsentratsiooni määramine indigo meetodiga	24
2.3 Naatriumsulfiti lahuse valmistamine	25
2.4 Hüdraatmangaandioksiidi valmistamine	26
2.5 Puhverdatud trimetoprimi lahuse osoonimine	26
2.7 Hüdroksüülradikaalide määramise meetod	27
2.8 Lahustunud mangaani määramine	27
2.9 Orgaanilise süsiniku üldsisalduse määramine	28
2.10 Trimetoprimi määramine vedelikkromatograafia.....	28
2.11 Reaktsioonikineetika	28

3. Tulemused ja nende arutelu	30
3.1 Trimetoprimi osoonimine	30
3.2 Osoonimine puhverlahusega.....	33
3.4 Lahustunud mangaan	41
Kokkuvõte	42
Summary.....	43
Kasutatud kirjandus	44

Jooniste loetelu

Joonis 1.1. Substraadi oksüdatsioon osoonimisel vees ja reovees (modifitseeritud, Hoigné ja Bader, 1976)	15
Joonis 1.2. Skeem, mis näitab antibiootikumide (sh hüpoteetiliselt trimetoprimi) (otsest ja kaudset oksüdeerumisteedkonda osoonimisel, mis on mõjutatud vee omadustest (modifitseeritud, Blaney, 2014).....	18
Joonis 2.1. Perioodilise osoonimise katseseadme skeem: 1 - pideva gaasi läbivooluga poolperioodiline reaktor; 2 - osoonigeneraator „Trailgaz Labo 5LO“; 3 - kompressor; 4 - osooni kontsentratsiooni analüsaator „PCI-WEDECO“; 5 - jääkosooni lagundamiskolonn; 6 - rotameeter; 7,11 - kraanid; 8,10 - ventiilid; 9 - kolmekanaliline sulgkraan.....	23
Joonis 3.1. TMP (algkontsentratsioon on 100 µm) lagundamine (%) erinevate osooni kontsentratsioonidega sisenevas gaasis	30
Joonis 3.2. Lahustunud osooni kontsentratsioon TMP (algkontsentratsioon on 100 µm) osoonimisel osooni kontsentratsiooniga 4 mg/l sisenevas gaasis.....	31
Joonis 3.3. pH muutus TMP (algkontsentratsioon on 100 µm) osoonimise käigus erinevate osooni kontsentratsioonidega sisenevas gaasis	33
Joonis 3.4. TMP erinevates kontsentratsioonides lagundamine osoonimisel algse pH 7,0 ja puhverlahuses pH 7,0 korral (osooni kontsentratsioon sisenevas gaasis on 1 mg/l)..	34
Joonis 3.5. Lahustunud osooni kontsentratsioon (mg/l) pH reguleerimiseta ja puhverdatud lahuses (pH=7,0) (osooni kontsentratsioon sisenevas gaasis on 4 ja 1 mg/l).....	35
Joonis 3.6. TMP (algkontsentratsioon on 100 µm) lagundamine osoonimisel ja osooni kombinatsioonil MnO ₂ (osooni sisenev kontsentratsioon on 4 mg/l)	36
Joonis 3.7. Neeldunud osoon TMP (algkontsentratsioon on 100 µm) osoonimisel ja katalüütilisel osoonimisel MnO ₂ juuresolekul.....	37
Joonis 3.8. Hüdroksüülradikaalide teke osoonimise ja katalüütilise osoonimise käigus mangaandioksiidi doosiga 500 mg/l käigus pH reguleerimiseta ja ilma TMP ning osooni kontsentratsiooniga sisenevas gaasis 4 mg/l.....	38
Joonis 3.9. Süsiniku üldkoguse (TOC) eemaldamine (%) osoonimisel ja katalüütilisel osoonimisel hüdraatmangaandioksiidiga.....	39

Joonis 3.10. TMP adsorptsioon (%) MnO₂ pinnale õhuga (kulu 1 l/min) barboteerimisel
..... 40

Tabelite loetelu

Tabel 1. Trimetoprimi füüsikalise-keemilised omadused (Drugbank, 2017)	11
Tabel 2. Pseudo-esimest järku TMP lagunemisreaktsiooni kiiruskonstandid (r - regressiooni konstant).....	31
Tabel 3. Lahustunud mangaan filtritud proovides peale katalüütilist osoonimist erinevate hüdraatmangaandioksiidi doosidega	41

Tähiste ja lühendite loetelu

DOM	(ingl. k. Dissolved Organic Matter, ehk DOM) lahustunud orgaanilised ained
DOC	(ing. k. Dissolved Organic Carbon) kogu lahustunud orgaaniliste ainete sisaldus
TMP	trimetoprim
UV-kiirgus	ultraviolettkiirgus
TOC	(ing. k. Total Organic Carbon) kogu orgaaniline süsinik
LD ₅₀	(ing. k. Lethal Dose, 50%) on kemikaali kogus katselooma kehamassi kohta, mis teatud ekspositsiooni perioodil surmab poole katseloomadest
HO [•]	hüdrosüülradikaal

Sissejuhatus

Ravimite tarbimine on saanud tänapäeva tervishoiusüsteemi oluliseks osaks. Vaatamata sellele, on antropogeensetel ühenditel potentsiaalne oht looduskeskkonnale. Kuna inimkeha ei suuda tervenisti ravimeid ära metaboliseerida ning aeroobne biopuhastusmeetod mõjub iga ravimi lagunemisele erinevalt, siis on suur tõenäosus, et ravimid võivad jõuda looduskeskkonda. Kuna biopuhastus ei ole piisavalt efektiivne antibiootikumide lagundamiseks, siis käesolevas uurimuses on kasutusele võetud üks süvaoksüdatsiooniprotsessidest, mis võimaldab lagundada mikroaasteaineid efektiivsemalt.

Süvaoksüdatsiooniprotsesside eesmärk on toota hüdroksüülradikaale, läbi mille on võimalik mõjutada saasteaine keemilist muundumist. Süvaoksüdatsiooniprotsesside hulka kuulub ka osoonimine. Osoonimise eesmärk on lagundada saasteained sellisteks produktideks, mis alluksid biolagundamisele. Käesolevas töös on uuritud antibiootikumi trimetoprimi lagundamist osoonimisega kasutades erinevaid osooni kontsentratsioone sisenevas gaasis. Hinnati ka pH (ilma pH reguleerimiseta ja puhverlahuses) mõju trimetoprimi lagundamisele osoonimisega. Uuriti katalüütilise osoonimise efektiivsust trimetoprimi lagundamisel rakendades heterogeenset katalüsaatorit managaandioksiidi erinevates doosides. Määrati neeldunud osooni doosi, lahustunud osooni kontsentratsiooni, jälgiti lahuse pH ja trimetoprimi kontsentratsiooni muutusi ning arvutati pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandid.

Käesoleva uurimuse eesmärgiks on hinnata osoonimise ja heterogeense katalüütilise osoonimise mõju trimetoprimi lagunemisele.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Antibiootikumid kui mikrosasteained

Viimase paarikümne aasta jooksul on saanud üheks keskkonnaprobleemiks mikrosasteained vesikeskkonnas. Mikrosasteained koosnevad enamjaolt antropogeensetest ühenditest, nende hulka kuuluvad näiteks ravimid, tööstuslikud kemikaalid, pestitsiidid, steroidhormoonid.

Antibiootikumid on saanud tähelepanu alates 90, kuna leiti seos antibiootikumide resistentsuse ning nende tarbimise ja esinemise vahel keskkonnas. Munitsipaal, põllumajanduslik ning tööstuslik reovesi on peamised antibiootikumide ja nende kõrvalproduktide allikad keskkonda jõudmisel. Suurem osa antibiootikume, mis on mõeldud inimestele ning loomadele, väljutatakse reovette uriini ja fekaalide kaudu. Antibiootikumid metaboliseeritakse kehas ainult osaliselt ning tavalised reoveepuhastusmeetodid ei suuda täielikult antibiootikume lagundada. (Carvalho ja Santos, 2016)

Olenevalt pinnase ning veekeskonna omadustest, antibiootikumid ja nende kõrvalproduktid võivad jõuda põhja-, pinna- ning joogivette. Antibiootikumide mõõdetud kontsentratsioonid jäävad maailma erinevates piirkondades üldiselt vahemikku ng/l kuni µg/l, olenevalt veekeskonna maatriksist. Mikrosasteainete mitmekesisus ja madal kontsentratsioon teeb selliste ainete avastamise ning analüüsimetoodika keeruliseks ning samas tekitab väljakutseid joogi- ja reovee töötlemisprotsessides. (Luo jt, 2014)

Ravimitel (sh antibiootikumidel) on juba väga väikestes kontsentratsioonides inimestele ja loomadele füsioloogiline mõju. Mikrosasteained on selektiivsed ja bioloogiliselt lagundatavad. Antibiootikumid võivad säilitada oma keemilise struktuuri, et toimida ravimina. Lisaks sellele tuleb/tekib mikrosasteained keskkonda pidevalt juurde, siis taolisi saasteaineid klassifitseeritakse ohtlikuks nii madalatel kui ka kõrgetel kontsentratsioonidel. (Chatzitakis jt, 2008)

Euroopas on määratud vesikeskkonnast erinevaid antibiootikumide klasse. On avastatud makroliide, kinoloone, diaminopürimidiine, linkosamiide, sulfoonamiide, penitsiliine ning amfenikoole. (Carvalho ja Santos, 2016)

Käesolevas uurimistöös on võetud aluseks diaminopürimidiini klassi kuuluv antibiootikum trimetoprim.

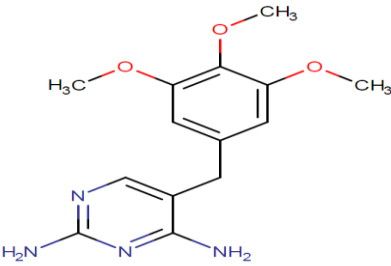
1.2 Trimetoprim

1.2.1 Trimetoprimi omadused ja toksilisus

Trimetoprim on antibakteriaalse toimega antibiootikum, mida kasutatakse urotrakti infektsiooni, sinusiidi, bronhiidi, keskkõrva- ja kopsupõletiku raviks. (Drugbank, 2017)

Tabelis 1 on toodud trimetoprimi peamised füüsikalised-keemilised omadused.

Tabel 1. Trimetoprimi füüsikalised-keemilised omadused (Drugbank, 2017)

Omadus	Väärtus
Molekulmass	290,31 g/mol
Keemiline struktuur	
Dissotsiatsioonikonstant	$pK_{a1} = 3,2$ ja $pK_{a2} = 7,12$
Reaktsioonivõime	Moodustab vabalt sooli koos hapetega
Lahustuvus vees	400 mg/l (25 °C)
Üldine lahustuvus	Vähesel määral lahustub kloroformis, etanoolis, atsetoonis. Hästi lahustub äädikhappes.
Sulamispunkt	199-203 °C
Olek ja värvus	Valge kristalliline pulber
Maitse	Kibe
Lõhn	Lõhnatu

Trimetoprime kasutatakse laialdaselt inimeste ja loomade raviks. Sellest tulenevalt on mitmeid erinevaid võimalusi, kuidas trimetoprim keskkonda jõuab. Peale lühikest viibeaega inimese ja looma organismis, jõuab see tarbitud aine ökosüsteemi uriini ja fekaalidega. Vesikeskkonda jõuab see aine heitveega, mis on üks suuremaid allikaid antibiootikumide (sh trimetoprime) keskkonda jõudmisel. Lisaks võib trimetoprim jõuda keskkonda prügila reoveest, lekkivast kanalisatsioonitorust või sõnnikust, mida kasutatakse põllumaa väetamiseks. (Carvalho ja Santos, 2016)

Kuna toimub pidev trimetoprime paiskamine ümbritsevasse keskkonda, siis on organismid ja taimed pidevas kokkupuutes selle ainega. Trimetoprim on aktiivne juba väga väikeste kontsentratsioonide juures, siis võib sellel ainel olla toksiline mõju ka ökosüsteemile. Lisaks sellele paisatakse keskkonda teisi antibiootikume ja ravimeid, siis selle tagajärjel võib tekkida ainete omavaheline võimendumine ehk sünergism, mis tekitab veelgi ohtlikuma olukorra. (Grenni jt, 2017)

Trimetoprim on vesikeskkonnas kui mullas raskesti biolagundatav, mis tähendab, et see antibiootikum on väga stabiilne. Poolestusaeg on <100 päeva. See on toksiline kaladele kui taimedele. Pole täpselt teada, kuidas trimetoprim looduskeskkonnas täpselt erinevaid liike mõjutab, aga on täheldatud negatiivset mõju erinevate taimede ning mikroobide paljunemisele. Kui trimetoprime kontsentratsioon on keskkonnas liiga suur, siis võib bakteritel tekkida resistentsus antud aine suhtes. Trimetoprime toksilisus sõltub vesikeskkonna ja pinnase pH, toitainete kontsentratsioonist, temperatuurist (Grenni jt, 2017). Kui trimetoprime kontsentratsioon on >100 mg/l, siis on leitud, et kalade värv võib muutuda tumedamaks. Lisaks sellele, on leitud et kalade liikuvus väheneb trimetoprime kontsentratsiooni kasvuga. (Liguoro jt, 2012)

Trimetoprime mõõdetud LD₅₀ rottidel on 2764 mg/kg. Vähim mõõdetud kontsentratsioon, mis tekitab inimesele toksilise või kahjuliku efekti TDL₀ oli 60 mg/kg. Trimetoprim võib inimestel tekitada allergilist reaktsiooni. Pidev kokkupuude selle ainega võib põhjustada füüsilist defekti areneval embrüol. Trimetoprim kuulub kemikaalide rühma, mis võib kahjustada või muuta raku DNA. (Santa Cruz Biotechnology, 2017)

Trimetoprime kontsentratsiooni on mõõdetud erinevates pinnaveses üle maailma. Euroopas jäävad mõõdetud kontsentratsioonid vahemikku 0,001 - 0,690 µg/l, USA on

maksimaalseks mõõdetud kontsentratsiooniks 0,710 µg/l (Straub, 2013). Näiteks Borecka jt (2015) mõõtsid Balti mere lõunaosa erinevates kohtades trimetoprimi kontsentratsiooniks 1,9 - 12,3 ng/l. Reovetes on TMP kontsentratsiooniks mõõdetud 0,1-0,37 µg/l. (Klavarioti jt, 2009)

Trimetoprimi N-oktanooli/vee jaotuskoefitsient $\log K_{ow}$ jääb vahemikku 0,64-1,115, mis näitab seda, et TMP ei ole eriti lipofiilne. Selle tõttu ei eeldata tugevat adsorptsiooni orgaanilistele ainetele ega bioakumulatsiooni. Trimetoprim on pH 9 juures mitte dissotsieerunud ning selle tõttu suurema tõenäosusega rohkem avatud sorptsioonile ja bioakumulatsioonile võrreldes pH 6, kus TMP on enamjaolt dissotsieerunud. Madala sorptsiooni tulemusena eeldatakse, et enamus TMP jääb vesifaasi, mis tähendab, et mingi osa trimetoprimi eemaldatakse reoveepuhastuse aktiivmudaprotsessis ning vähesel määral TMP settib vesikeskkonnast põhjasetetesse. Olenevalt reoveepuhastusprotsessist ning reovee omadustest, võib TMP eemaldamise protsent olla vahemikus 0-99%. Euroopa, Kaug-Ida ning Põhja-Ameerika 63 reoveepuhastusjaamas eemaldatai keskmiselt 25% trimetoprimi. (Straub, 2013)

UV-kiirgus ja hüdrolyüs ei avalda erilist mõju TMP lagunemisele (Straub, 2013). Michael jt (2012) ning Wu jt (2011) leidsid, et TMP laguneb väga aeglaselt loodusliku päikesekiirguse käes, umbes 10% 500 minuti jooksul demineraliseeritud vees, 2% looduslikus vees 72 h jooksul.

Ei ole teada, kuidas trimetoprim mõjutab meie organismi pikaajalisel kokkupuutel väga väikeste kontsentratsioonide juures, kuna puuduvad vastavad uuringud. Enamik uuringuid on läbi viidud loomade ja taimede peal kasutades suuremaid trimetoprimi kontsentratsioone (3,1-200 mg/l; Straub, 2013) võrreldes sellega, mis on paisatud ökosüsteemi. Kuna tavapärane reovee biopuhastus ei suuda trimetoprimi täielikult lagundada, siis on vaja võtta kasutusele puhastusprotsess, mis suudaks selle aine lagundada sellisteks produktideks, mis alluks bioloogilisele töötlusele. Niikaua kuni tarbitakse trimetoprimi, senikaua kasvab ka selle aine kontsentratsioon ökosüsteemis. Kuigi TMP kontsentratsioon pinnaveses on tunduvalt madalam selle aine toksilisuse doosi piirist, on sellel ainel märkimisväärselt negatiivne mõju vee-elustikule. See on üks peamisi põhjuseid, miks antud antibiootikum valiti uurimisobjektiks.

1.3 Töötlusmeetodid

Reoveejaama heitvesi on üks viisidest, kuidas antibiootikumid (sh TMP) keskkonda jõuavad. Bioloogiline töötlus ei suuda täielikult lagundada TMP reoveest, seega on vaja leida efektiivsemaid meetodeid antud aine lagundamiseks. Keemiline töötlus on üks meetoditest, mis võimaldab töödelda erinevaid raskesti lagundatavaid aineid (näiteks ravimeid (sh antibiootikume), pestitsiide, pindaktiivseid aineid). Keemilise töötluste alla kuuluvad näiteks membraanfiltratsioon, aktiivsöe adsorptsioon, kloorimine, osoonimine, Fentoni oksüdatsioon, heterogeenne fotokatalüüs TiO_2 , sonolüüs, fotolüüs UV-kiirgusega. Käesolevas uurimistöös on valitud trimetoprimi lagundamiseks osoonimine ja heterogeenne katalüütiline osoonimine.

1.4 Osooni omadused

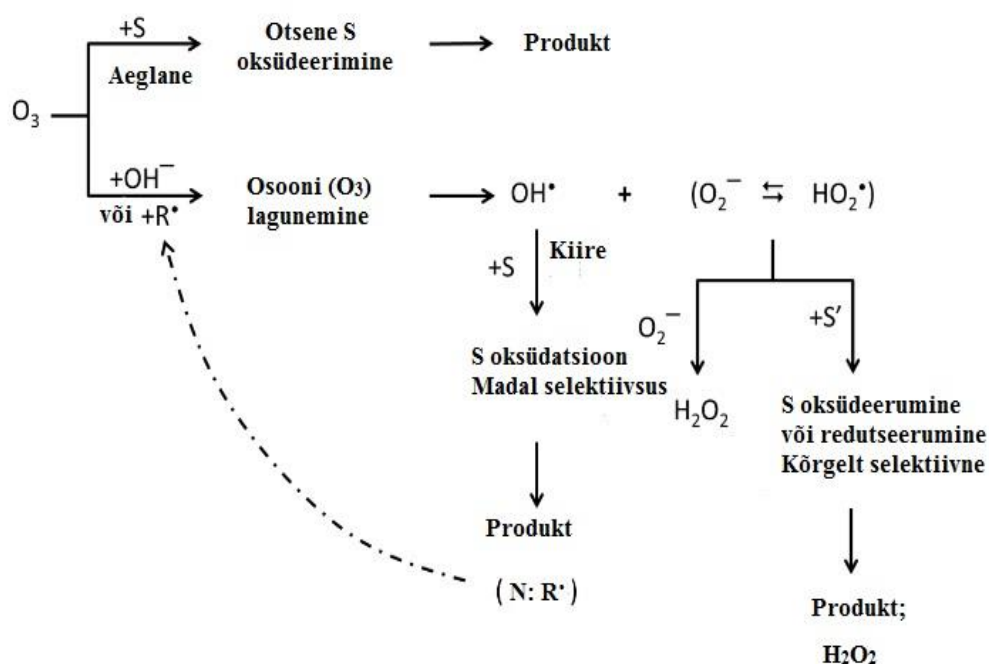
Osoon on teravalõhnaline, sinakas gaas. Seda genereeritakse hapniku molekulidest. Elektrilise läbilöögi meetod on kõige tavalisem viis genereerida osooni tööstuslikult. Elektriline läbilööki ioniseerib hapniku molekulid. Osooni tootmiseks võib toitegaasiks olla õhk või hapnik. Toodetud osooni kontsentratsioon on 3-4% massi järgi, kui toitegaasiks on õhk ning 10-13,5% massi järgi, kui toitegaasiks on hapnik. (Gottschalk jt, 2010)

Osoon on üks tugevamaid desinfektsiooni vahendeid, millel on kõrge oksüdeerimise potentsiaal väärtusega 2,07 eV (Alvares jt, 2001). Osoon on ebastabiilne ning selle tõttu toodetakse seda gaasi kohapeal koheseks kasutamiseks. Osoon on 10 korda rohkem lahustuv kui hapnik, kuigi ainult mõni mg/l osooni lahustub vees töö olukorras, kuna sellel ainel on madal partsiaalarõhk (Sawyer, 1976). Osooni omadus lahustuda vees või reovees on väga tähtis, sest mikrosaasteainete desinfektsioon ja oksüdeerimine sõltuvad vette juhitud osooni kogusest. Osooni lahustuvus vees kasvab, kui tõstetakse osooni kontsentratsiooni gaasis, mida barboteeritakse läbi vee. (Singh, 2012)

1.4.1 Osoonimise mehhanism

Osoon saab oksüdeerida ja muuta substraati (S) otsesel või kaudsel viisil. Joonis 1.1 näitab kahte erinevat oksüdeerimise teekonda. Osooni molekul reageerib otse

substraadiga, et moodustada produkt otsesel viisil. Kaudsel viisil osoon reageerib hüdroksiidioonidega (OH^-) või radikaalidega (R^\bullet), et moodustada oksüdeerijaid nagu hüdroksüülradikaal (HO^\bullet), mis edasi reageerib substraadiga (S) (Hoigné ja Bader, 1976). Molekulaarsel osoonil on oksüdeerimise potentsiaal 2,07 eV, samal ajal moodustunud hüdroksüülradikaalil 2,8 eV (Alvares jt, 2001). Oksüdeerumise teekond, mis dikteerib muutumist, sõltub osooni ja substraadi reaktsiooni kiirusest ning reaktsiooni produktidest, mis võivad soodustada või inhibeerida osooni lagunemist (S'). (Singh, 2012)



Joonis 1.1. Substraadi oksüdatsioon osoonimisel vees ja reovees (modifitseeritud, Hoigné ja Bader, 1976)

Osooni otsene reaktsioon on selektiivne ja aeglane. Teist järku reaktsiooni kiiruskonstant osoonil orgaanika ja anorgaanikaga vees jääb vahemikku <1 kuni $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, aga enamik kiiruskonstandid jäävad vahemikku 1 kuni $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ühenditel, millel on reaktsiooni kiiruskonstant osooniga $\leq 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, on raskesti töödeldavad osooniga ja reageerivad aeglaselt. (Singh, 2012)

Võrreldes molekulaarse osooniga on hüdroksüülradikaal vähem selektiivsem ja hüdroksüülradikaali difusioonikiirus kontrollib selle radikaali reaktsioonikiirust

lahustunud ainetega nagu aromaatsed süsivesinikud, küllastumata ühendid, alifaatsed alkoholid ja metaanhape. Teist järku reaktsiooni kiiruskonstant hüdroksüülradikaalil eelnevalt välja toodud lahustunud ainetega jäävad vahemikku 10^7 kuni $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Selliste suurte kiiruskonstantide tõttu reageerivad hüdroksüülradikaalid kiiresti ning nende eluiga jääb vahemikku 10^{-3} - 10^{-7} s. (Singh, 2012)

Põhilised faktorid, mis mõjutavad osooni stabiilsust, on vee või reovee füüsikalise-keemilised parameetrid nagu pH, leelisus, orgaaniliste ainete sisaldus. (von Gunten, 2003)

1.4.2 Karbonaat- ja bikarbonaatioonide mõju osoonimise efektiivsusele

Karbonaat- ja bikarbonaatioonid reageerivad hüdroksüülradikaalidega (Hoigné ja Bader, 1976). Hüdroksüülradikaalid on osa ahelreaktsioonist, mis põhjustavad osooni lagunemist. Osooni molekulide lagunemiskiirus väheneb karbonaat- ja bikarbonaatioonide kontsentratsiooni kasvuga. Karbonaat- ja bikarbonaatioonid konkureerivad orgaanika ja teiste mikrosaaasteainetega hüdroksüülradikaalide pärast ning takistavad orgaanika oksüdeerimist. Hüdroksüülradikaalide reaktsiooni kiiruskonstant bikarbonaatidega (HCO_3^-) on $0,85$ - $1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ja karbonaatidega 2 - $4,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (Hoigné, 1994)

1.4.3 Lahustunud orgaaniliste ainete sisalduse mõju osoonimise efektiivsusele

Lahustunud orgaanilised ained (ingl. k. Dissolved Organic Matter, ehk DOM) reageerivad otse osooniga ja vähendavad osooni stabiilsust või reageerivad hüdroksüülradikaalidega, mis omakorda mõjutavad osooni stabiilsust. Osoon reageerib otse enamuse aromaatsete ühenditega, amiinidega ja sulfiididega. Kui DOM reageerib hüdroksüülradikaalidega, võib see tõsta osooni stabiilsust või moodustada superoksiidradikaale, mis reageerivad osooniga, et moodustada hüdroksüülradikaale. See ahelreaktsioon võib vähendada osooni stabiilsust (von Gunten, 2003). DOM reageerib osooni ja hüdroksüülradikaalidega ning seejuures takistavad mikrosaaasteainete oksüdeerimist, mis omakorda vähendab oksüdeerumise efektiivsust. (Hoigné, 1994)

1.4.4. pH mõju osoonimise efektiivsusele

Osoon reageerib substraadiga otseselt või kaudselt lagunedes hüdroksüülradikaalideks, mis edasi reageerivad substraadiga. Hüdroksiidioonid initsieerivad osooni lagunemise. Järgnevalt on välja toodud initsieerimisreaktsioonid:



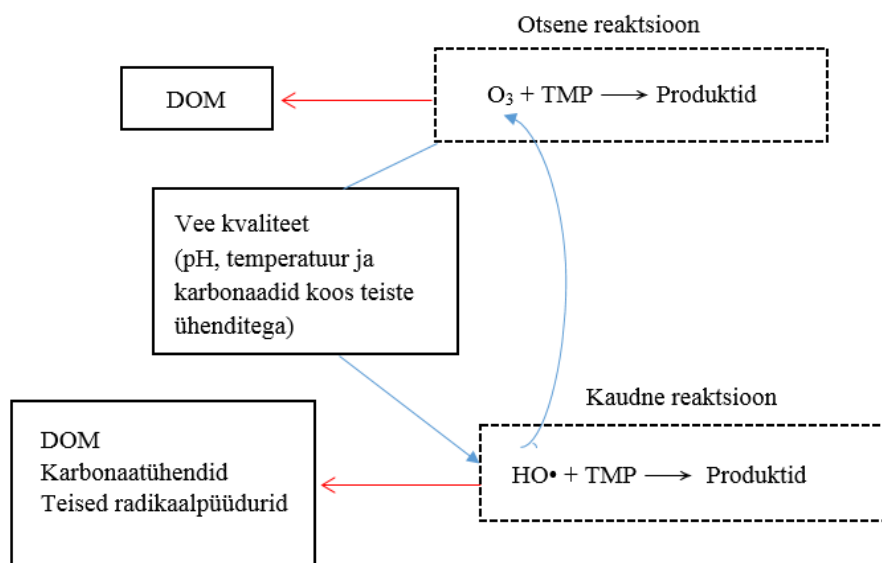
Kuna madalama pH juures on vesilahuses vähem hüdroksiidioone, siis lahuse pH alandamise tulemusena laguneb osoon väiksema kiirusega. Lahustunud osooni kontsentratsioon langeb pH tõusuga. (Singh, 2012)

Madalatel pH väärtustel (pH<4) domineerib molekulaarne mehhanism, pH vahemikus 4-9 esinevad mõlemad ja kui pH>9, siis domineerib radikaalne mehhanism. Nii loodusliku kui ka reovee pH mahuvad tavaliselt vahemikku 4-9, seega tuleb vee osoonimise praktikas arvestada mõlema mehhanismiga. (Gottschalk jt, 2010)

1.5 Antibiootikumide lagunemine osoonimisega

Osoon on tugev oksüdeerija ning seda on hakatud järjest rohkem kasutama reovee töötlemisel (varasemalt kasutati seda rohkem joogivee töötlemisel) (Litter, 2005). Huber jt (2005) ning Hollender jt (2009) on avastanud, et osooni doosi 2 mg/l võimaldab eemaldada rohkem kui 80% sulfoonamiide, TMP ja makroliide teistkordsel reovee puhastusel väljuvas voos. Adams jt (2002) uuring näitas, et osoonimine eemaldas rohkem kui 95% sulfoonamiididest ja trimetoprimist jõeveest, mis oli kontaktis 1,3 minutit osooni doosiga 7,1 mg/l.

Vastastikmõju osooni reageerimisel orgaaniliste ainetega nagu antibiootikumid (sh trimetoprim) ja DOM ning anorgaaniliste ainete mõju osooni lagunemisele on näidatud Joonisel 1.2. Osoon võib reageerida otse TMP ja DOM. (Blaney, 2014)



Joonis 1.2. Skeem, mis näitab antibiootikumide (sh hüpoteetiliselt trimetoprimi) (otsest ja kaudset oksüdeerumisteedkonda osoonimisel, mis on mõjutatud vee omadustest (modifitseeritud, Blaney, 2014)

Olenevalt rakendatud osooni doosist, antibiootikumi kontsentratsioonist, DOM koostisest ja kontsentratsioonist, vee kvaliteedi parameetritest (näiteks pH, leelisus, temperatuur), osoon laguneb, et moodustada reaktsioonivõimelised hapnikuühendid. Need ühendid võivad reageerida antibiootikumidega ning vees oleva orgaaniliste/anorgaaniliste ainetega või soodustada osooni lagunemist. Need otsesed ja kaudsed reaktsioonid, mis tekivad hapnikuühendite ja osooni vahel, tekitavad oma kompleksse reaktsioonide teekonna. Saades aru, kuidas toimub reaktsioonikineetika antibiootikumide, osooni ja hüdrosüülradikaalide vahel, on võimalik paremini kirjeldada, kuidas antibiootikumid osoonimisprotsessis muutuvad. (Blaney, 2014)

pH on kriitiline parameeter osoonimisprotsessi juures ning pH langus tavaliselt mõjutab reaktsiooni ning osooni absorptsiooni kiirusi. Reovee osoonimise ajal paljud antibiootikumid, kaasaarvatud β – laktaamid, sulfoonamiidid, makroliidid, kinoloonid, ja tetratsükliinid on näidanud transformatsiooni reageerimisel otsesel oksüdatsioonil osooniga. Samal ajal näiteks penitsiliin G ja tsefaleksiin muundusid teisteks aineteks suure hulga hüdrosüülradikaalide mõjul. (Dodd jt, 2006)

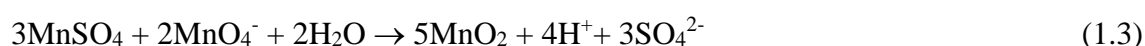
Osoon ja hüdrosüülradikaalid deaktiveerivad antibiootikumide bakteriisiidseid omadused läbi selle, et ründavad või modulleerivad taoliste ravimite aktiivseid funktsionaalgruppe

nagu dimetüülamino grupid makroliididel, tioeeter grupid penitsiliinidel, fenooli ring TMP ning aniliini osa sulfoonamiididel (Michael jt, 2013). Nende ühendite kõrge eemaldamise protsent (>90%) saavutati osoonimise teel tänu antibiootikumide elektronrikkale aromaatsetele süsteemidele nagu hüdroksüül-, amino-, alkoksüül- ning alküülaromaatsetele ühenditele. Lisaks on veel eemaldatud antibiootikume deprotoneeritud amiin (näiteks trimetoprim) ja mittearomaatsete alkeengruppidega, kuna nende struktuursed osad alluvad kõrgelt oksüdatiivsele rünnakule. (Dickenson jt, 2009)

Siiamaani läbiviidud uuringud näitavad, et osoonimine on paljulubav meetod antibiootikumide lagundamisel. Osoonimine on efektiivne protsess β – laktaamide, makroliidide, sulfoonamiidide, kinolonide, tetratsükliinide ja linkosamiidide lagundamisel. Osoonimisprotsessi on võimalik täiustada, kui osooni kombineerida UV-kiirguse, vesinikperoksiidi või katalüsaatoriga (Michael jt, 2013). Vaatamata sellele on vaja määrata optimaalne protsess ning töötingimused erinevate töödeldavate vete ning antibiootikumide lagundamise jaoks. (Yargeau ja Leclair, 2008)

1.6 Eelvalmistatud hüdraatmangaandioksiid

Hüdraatmangaandioksiid on sünteetiline aine ja tuntudioonvaheti. (White ja Asfar-Siddique, 1997). See ühend tekib permanganaadi reageerimisel mangaansulfaadiga (reaktsioon 1.3) (Carus Water, 2017):



Mangaandioksiidil on suur pind, mis on negatiivselt laetud pH 5-11 juures ja võimaldab adsorbeerida positiivselt laetud ioone nagu raadium. Seda materjali on laialdaselt uuritud raskmetallide eemaldamisel reoveest nagu näiteks elavhõbe ja arseen. Saasteaineid saab veest eraldada mangaandioksiidiga kahe erineva mehhanismiga. Nendeks onioonvahetus- ja redoksreaktsioonid. Näiteks redoksreaktsiooni saab kasutada arseeni eemaldamiseks veest. Arseen oksüdeeritakse lahustuvast As(III) vormist mittelahustuvasse As(V) vormi ja mangaandioksiid redutseeritakse Mn(II). Enam-jaolt kasutatakse hüdraatmangaandioksiidi ionvahetuseks. Anorgaanilised ionvahetid nagu mangaandioksiid käituvad anioonvahetitena madala pH väärtuste juures ja kationvahetitena kõrgema pH väärtuste juures. Happelistes tingimustes hüdrolüüsitud

prooton reageerib MnO₂ pinnaga (reaktsioon 1.4), et tekitada anioonvahetuspind (White ja Asfar-Siddique, 1997):



Leeliselistes tingimustes hüdroksiidioon reageerib MnO₂, et tekitada pind, mis eemaldab erinevaid katioonide liike (reaktsioon 1.5) (White ja Asfar-Siddique, 1997):



Töötlemine hüdraatmangaandioksiidiga on perspektiivne meetod erinevate anorgaaniliste ainete (raud, mangaan) oksüdeerimiseks (Viisimaa jt, 2016), radioaktiivsuse eemaldamiseks (Viisimaa jt, 2016) ning mõnede orgaaniliste ainete oksüdeerimiseks (Zhang ja Huang, 2003) vees.

1.7 Katalüütiline osoonimine

Metallioksiidi olemasolu suurendab osooni lahustuvust ja initsieerib osooni lagunemise reaktsiooni. Kolm faasi on omavahel seotud heterogeense katalüütilise osoonimisprotsessis: gaasiline, tahke ja vedel. Protsessis toimub osooni transport gaasist vedelikku. Katalüütilise osoonimise mehhanism eeldab, et kui kasutatakse katalüsaatorina metallioksiidi, siis toimub samaaegselt osooni ja orgaaniliste ainete adsorptsioon katalüsaatori pinnale. Selle tulemusena genereeritakse hapniku radikaalionid või HO• (O₂⁻ transpordib elektroni teisele osooni molekulile, et moodustada oniidanioon (O₃⁻), mis soodustab ahelreaktsiooni tekkimist ja toodab hüdroksüülradikaale (HO•)). Vabad radikaalid võivad initsieerida radikaalse ahelreaktsiooni nii katalüsaatori pinnal kui ka vesifaasis. Oksüdatsioon jätkub astmeliselt läbi erinevate vaheproduktide kaudu, samal ajal genereeritakse radikaale lahustunud osoonist, mis transporditakse katalüsaatori pinnale. Oksüdatsiooni produktide afiinsus langeb ja lõpp-produktid desorbeeruvad katalüsaatori pinnalt. (Hordern jt, 2003)

Katalüütilise osoonimisprotsessi efektiivsus sõltub väga palju katalüsaatorist, katalüsaatori pinna omadustest ning lahuse pH, mis omakorda mõjutab katalüsaatori pinna aktiivsentrite omadusi ning osooni lagunemisreaktsioone vesilahustes. Erinevate

metallioksiidide pinnaomaduste varieeruvuse ning katalüsaatorite vastastikmõju tõttu osooni ja orgaaniliste molekulide vahel, tuleb igat katalüsaatorite gruppi uurida osoonimisprotsessis eraldi. (Hordern jt, 2003)

1.7.1 Heterogeensete metallioksiidide pinnaomadused

Katalüütilise osoonimise puhul on tähtis teada metallioksiidide pinnaomadusi, kui kasutatakse heterogeenseid metallioksiide katalüsaatoritena. Mitmeid füüsikalisi ja keemilisi omadusi tuleb arvestada katalüsaatori valikul. Põhilised füüsikalised omadused on metallioksiidi pinna pindala, tihedus, pooride maht ja suuruse jaotus, mehaaniline tugevus, puhtus. Tähtsad keemilised omadused on keemiline stabiilsus ja aktiivtsentrite olemasolu. (Nawrocki jt, 1993)

Üldiselt käituvad metallioksiidid nagu amfoteersed ioonvahetid, mis tähendab, et olenevalt pH, võivad need käituda anioon- või katioonvahetitena. Ioonvahetusomadused põhinevad hüdroksüülgruppide omadusel dissotsieeruda või protoneeruda olenevalt lahuse pH. Kuna H^+ ja OH^- on määravad ioonid, siis pinnalaeng sõltub ühe laetud piirkonna domineerimisest teise üle, mis on omakorda funktsioon pH. Kui metallioksiidi pinnalaeng on võrdne nulliga, siis see tähistatakse pH_{PZC} (Nawrocki jt, 1993). Anioonide adsorptsioon metallioksiidi pinnal toimub efektiivselt alla pH_{PZC} väärtuse ning kationide adsorptsioon üle pH_{PZC} väärtuse. Isoelektrilist punkti on metallioksiidide juures väga raske täpselt määrata, sest selle väärtus sõltub sünteesimise meetodikast ja metallioksiidi puhtusest. Näiteks käesolevas uurimuses kasutatud katalüsaatoril mangaandioksiidil on isoelektrilise punkti väärtuseks $pH_{PZC} = 5,6$. (Hordern jt, 2003)

1.7.2 Katalüütiline osoonimine mangandioksiidiga

Mangaan on aktiivne katalüsaator nii homogeenes kui ka heterogeenses katalüütilises osoonimissüsteemis. MnO_2 on kasutatud efektiivse katalüsaatorina osoonimisprotsessis mitmete orgaaniliste ainete lagundamisel nagu antrasiin, oksalaathape, aminofenool, propioonhape. (Hordern jt, 2003)

Kolloidne hüdraatmangaandioksiid omab negatiivset pinnalaengut pH vahemikus 5-11, mis jääb üldiselt loodusliku vee ja veetöötlusprotsessi vahemikku. Eeldatakse, et hüdraatmangaandioksiid, mis on genereeritud sellistes tingimustes (pH 7), on

negatiivselt laetud ja seotud OH^- ionidega katalüsaatori pinnal. Hüdroksiidioonid on ahelreaktsioonide initsieerijad, mis aitavad kaasa osooni (O_3) lagunemisele ja hüdroksüülradikaalide (HO^\bullet) moodustumisele. Mangaankatalüsaatoriga osoonimise juures eeldatakse, et osoon reageerib pinnaga seotud OH^- ionidega, initsieerides hüdroksüülradikaalide (HO^\bullet) tekkimist mangaandioksiidi pinnal. (Ma ja Graham, 1999)

Ma ja Graham (1999) leidsid, et väikene kogus Mn(II) või eelvalmistatud hüdraatmangaanoksiidi Mn(IV) (0,5–1,0 mg/l) tõstab märkimisväärselt antrasiini (3 μmol) osoonimise efektiivsust neutraalse pH juures võrreldes ainult osoonimisega. Lisaks on leitud, et humiinainete olemasolu tõstab osoonimise efektiivsust. Kui humiinaineid on vees madalates kontsentratsioonides (<2 mg DOC/l), võib see tõsta antrasiini oksüdeerumise efektiivsust, mille mehhanism koosneb radikaalide tekkimisest humiinainete abil. Kui humiinained on vesilahuses olemas madalate kontsentratsioonide juures, siis mõlemad, mangaandioksiid ning humiinained võivad initsieerida osooni lagunemist ja hüdroksüülradikaalide tekkimist, samal ajal omades paremat oksüdatiivset efekti kui MnO_2 või humiinained eraldi. Arvatakse, et suurem kogus humiinaineid (>2 mg DOC/l) neelab hüdroksüülradikaale, läbi mille väheneb katalüütilise protsessi efektiivsus.

Katalüsaatori lisamine võib tõsta katalüütilise osoonimise efektiivsust. Andreozzi jt (1996) on leidnud, et oksalaathappe eemaldamisel veest MnO_2/O_3 süsteemiga, katalüsaatori kontsentratsiooni suurendamine tõstis märkimisväärselt osoonimise efektiivsust. See sõltub adsorbaadi struktuurist ja selle afiinsusest katalüsaatori pinna suhtes. Karboksüülhapped, mis koosnevad dissotsieerunud funktsionaalgruppidest pH 4,1 juures, võivad adsorbeeruda positiivselt laetud katalüsaatorile, mis on võimalik ka MnO_2 , kui mangaandioksiidi pH_{PZC} on 5,6. (Hordern jt, 2003)

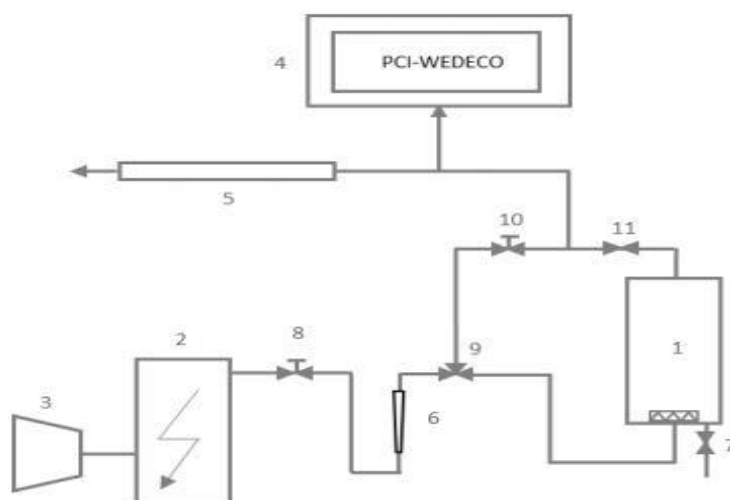
Antud uurimuse eesmärgiks on võrrelda osoonimise ja katalüütilise osoonimise efektiivsust TMP lagundamiseks vees. TMP on keskkonnas püsiv aine ning selle aine akumulatsioon vesikeskkonnas järk-järgult kasvab. Mikroaasteainete levikut hüdrosfääri on võimalik vältida ainult reovee süvaoksüdatsiooni protsessidega, kuna bioloogiline töötlemine ei eemalda neid aineid efektiivselt. TMP lagundamismeetodite väljatöötamine, modifitseerimine ja optimeerimine on eriti tähtis.

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Katsete läbiviimise meetoodika ja aparatuur

2.1.1 Osoonimise protsess

Kõik osoonimise katsed viidi läbi poolperioodilises reaktoris, mille maht oli 3,5 l. (Joonis 2.1). Reaktor oli ühendatud osonaatoriga, mille abil barboteeriti õhu ja osooni segu läbi uuritava lahuse. Gaasi kulu oli 1 l/min ning siseneva osooni kontsentratsioonid olid $1,0 \pm 0,1$ ja $4,0 \pm 0,1$ mg/l. Osooni kontsentratsiooni sisenevas ja väljuvas gaasivoos määрати WEDECO osoonimõõduri abil.



Joonis 2.1. Perioodilise osoonimise katseseadme skeem: 1 - pideva gaasi läbivooluga poolperioodiline reaktor; 2 - osoonigeneraator „Trailgaz Labo 5LO“; 3 - kompressor; 4 - osooni kontsentratsiooni analüsaator „PCI-WEDECO“; 5 - jääkosooni lagundamiskolonn; 6 - rotameeter; 7,11 - kraanid; 8,10 - ventiilid; 9 - kolmekanaliline sulgkraan

Sisenev osooni doos (mg/l) arvutatakse :

$$d_s = \sum_{n=1}^n \frac{G \times \Delta t_n \times C_s}{V} \quad (2.1)$$

kus G - gaasi kulu, (l/min);

t - aeg (min);

C_s - siseneva osooni kontsentratsioon (mg/l);

n - katsepunktide arv;

V - lahuse maht, (l).

Neeldunud osooni doos (mg/l) arvutatakse järgmiselt:

$$d_n = \sum_{n=1}^n \left[\left(\frac{G \times \Delta t_n}{V} \right) \left(C_s - \frac{C_{v,n-1} + C_{v,n}}{2} \right) \right] \quad (2.2)$$

kus G - gaasi kulu, (l/min);

t - aeg, (min);

C_s - siseneva osooni kontsentratsioon, (mg/l);

C_v - väljuva osooni kontsentratsioon, (mg/l);

n - katsepunktide arv;

V - lahuse maht (l).

TMP lahuse osoonimist kahes erinevates TMP lähtekontsentratsioonides 29 mg/l (100 µm) ja 2,9 mg/l (10 µm) oli katsetatud. Reaktorist võeti proove ajamomentidel 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 minutit. Proovi maht varieerus vahemikus 5-20 ml. Lisaks TMP osoonimisele, viidi läbi ka heterogeenne katalüütiline osoonimine erinevate mangaandioksiidi doosidega. Määrati alg- ja lõpplahuse pH. Katalüütilise osoonimise juures MnO₂ määrati lahustunud mangaani sisaldus ning kogu orgaaniline süsinik (TOC). Teatud katsete juures määrati lahustunud osooni kontsentratsioon Indigo meetodiga. Lisaks eelnevale määrati kahes katses hüdroksüülradikaalide kontsentratsioon.

2.2 Lahustunud osooni kontsentratsiooni määramine indigo meetodiga

Indigo meetodit kasutatakse lahustunud osooni kontsentratsiooni määramiseks. See on kvantitatiivne, selektiivne ja lihtne meetod, mis võimaldab määrata lahustunud osooni mangaani sisaldavates pinnaveses, bioloogiliselt töödeldud reoveses ning jõeveses. (Hoigné ja Bader, 1980)

Sinise värvusega Indigo baaslahus valmistati 1 l mõõtkolbi, kuhu lisati 500 ml destilleeritud vett ja 1 ml kontsentreeritud (85%) fosforhapet. Edasi lisati segades 770 mg

naatrium indigotrisulfonaati ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$). 1:100 lahjendusega peab lahuse neelduvus olema $0,20 \pm 0,010$ cm 600 nm juures. (Hoigné ja Bader, 1980)

Indigo baaslahusest valmistati kaks töölahust. Indigo esimene töölahus valmistati järgnevalt: 1 l mõõtkolbi lisati 20 ml Indigo põhilahust, 10 g naatriumdivesinikfosfaati (NaH_2PO_4) ning kontsentreeritud fosforhappet, mis täideti kriipsuni bidestilleeritud veega. (Hoigné ja Bader, 1980)

Teine töölahus valmistati järgnevalt: 1 l mõõtkolbi lisati 100 ml Indigo põhilahust, 10 g naatriumdivesinikfosfaati (NaH_2PO_4), kontsentreeritud fosforhappet, mis täideti kriipsuni bidestilleeritud veega. (Hoigné ja Bader, 1980)

Lahustunud osooni kontsentratsiooni määramiseks lahuses võeti 6 ml Indigo töölahust ja 4 ml uuritavat proovi. Kontsentratsioon määrati kohe pärast proovi võtmist Thermo Scientific Genesys 10 S UV-vis spektrofotomeetriga lainepikkusel 600 nm, kasutades selleks 5 cm kvartsküveti.

Lahustunud osooni kontsentratsioon lahuses leitakse valemiga (2.3) (Hoigné ja Bader, 1980):

$$\text{mg } O_3/l = \frac{V_t * \Delta A}{f * b * V} \quad (2.3)$$

kus: ΔA - bidestilleeritud vee ja osoonitud vee absorptsiooni vahe;

b - küveti pikkus (cm);

f - 0,42 (osooni absorptsiooni koefitsient vesilahuses);

V - proovi maht (ml);

V_t - lahuse üldmaht (ml).

2.3 Naatriumsulfiti lahuse valmistamine

Naatriumsulfit (Na_2SO_3) peatab osooni keemilise reaktsiooni (Gottschalk jt, 2010). Naatriumsulfiti 0,05 M lahus valmistati järgnevalt: 0,63 g Na_2SO_3 pulbrit lahustati 100 ml bidestilleeritud vees. Naatriumsulfitit lisati igal ajahetkel võetud proovile mahtsuhtega 1:4. Iga kord kui uuel päeval tehti katseid, valmistati ka värske Na_2SO_3 lahus.

2.4 Hüdraatmangaandioksiidi valmistamine

Heterogeenne katalüütiline osoonimine viidi läbi erinevate MnO₂ dooside juures. Selleks võeti 0,029 g TMP, mis lahustati bidestilleeritud vees ning see omakorda segati enne osoonimisprotsessi algust hüdraatmangaandioksiidiga. Lahuse maht oli 1 l. MnO₂ lahus valmistati segades MnSO₄ × H₂O ja KMnO₄. MnO₂ sadestamine on oksüdeerimis-reduktseerimisreaktsioon (2.4), kus MnSO₄ (Mn(II)) oksüdeeritakse ja KMnO₄ (Mn(VII)) reduktseeritakse Mn(IV). (Patel ja Clifford, 1992)



Et teha 1000 mg/l MnO₂ lahus, selleks lisati 1,166 g MnSO₄ × H₂O ja 0,7272 g KMnO₄ liitrisse vette. pH reguleeriti 8-9 vahele 6 M NaOH lahusega, samal ajal toimus pidev lahuse segamine. Kui pH jäi stabiilseks, siis MnO₂ (suspensioonina) lisati erinevates doosides TMP vesilahusesse ja kohe alustati osoonimist.

2.5 Puhverdatud trimetoprini lahuse osoonimine

Atsetaatpuhvri (0,2 M) lisamise eesmärk oli hoida protsessi pH kogu osoonimise protsessi vältel muutumatuna. Muutumatu pH juures on tagatud sarnased tingimused nii radikaalse (näiteks genereeritakse ajaühikus sama hulk hüdroksüülradikaale) kui molekulaarse reaktsiooni toimumiseks, kuna pH muutudes hakkab domineerima üks reaktsioon teise üle.

Käesolevas uurimistöös töödeldi trimetoprini osoonimisega atsetaatpuhvris, mille pH oli 7. Atsetaatpuhvri valmistamiseks vajalikud reagentide kogused arvutati Henderson-Hasselbalch (Henry ja Senozan, 2001) võrrandi (2.5) järgi.

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) \quad (2.5)$$

pH - puhverlahuse pH;

HA - nõrga happe molaarsus;

A⁻ - nõrga happe konjugeeritud aluse molaarsus;

K_a - nõrga happe dissotsiatsioonikonstant, $pK_a = -\log K_a$

$$pH = pK_{a_{CH_3COOH}} + \log \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right) \quad (2.6)$$

kus $pK_{a_{CH_3COOH}} = 4,76$ (Tiwari ja Sharma, 1970);

$[CH_3COO^-]$ - atsetaadi molaarne kontsentratsioon;

$[CH_3COOH]$ - äädikhappe molaarne kontsentratsioon.

2.7 Hüdrosüülradikaalide määramise meetod

See meetod põhineb reaktsioonil, kus 2-deoksü-D-riboos (DR) reaagerib hüdrosüülradikaalidega kiiruskonstandiga $3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. DR laguneb hüdrosüülradikaalide toimel maloondialdehüüdiks ($C_3H_4O_2$). Selle kontsentratsiooni määramiseks lisatakse 1% tiobarbituurhapet ($C_4H_4N_2O_2S$), mis moodustab maloondialdehüüdiga roosa kromfoori ja seejärel määratakse lahuse absorptsioon lainepikkusel 532 nm. (Halliwell jt, 1987)

Reaktoris osooniti 2,8 mM DR lahust. Igal teatud ajahetkel võeti 1 ml proovi ning lisati 1,25 ml 2,8% trikloroäädikhappe lahusele, millega peatati reaktsioon. Edasi lisati 1,25 ml 1% tiobarbituurhapet ja katseklaasid kuumutati 100 °C ning hoiti selle temperatuuri juures 15-20 minutit. Peale seda mõõdeti valguse absorptsioon UV - VIS spektrofotomeetriga (Thermo Scientific Genesys) 532 nm juures. (Halliwell jt, 1987)

2.8 Lahustunud mangaani määramine

Nendes katsetes, kus toimus TMP vesilahuse osoonimine hüdraatmangaandioksiidi juuresolekul, määrati lahustunud mangaan. Iga reaktorist võetud proov filtreeriti läbi 45 µm PTFE membraanfiltrit. Lahustunud mangaani määramisel mõõdetakse uuritava lahuse absorptsiooni nullproovi suhtes. Nullprooviks on destilleeritud vesi, mida lisatakse 10 ml mõõterakku. Nullproovile lisatakse 1 askrobiinhappe pulbriline kott, segatakse ning edasi lisatakse 12 tilka leeliselist tsüaniidi lahust ja 12 tilka 0,1% PAN indikaatorit, segatakse uuesti ja oodatakse 2 minutit. Nullproovi ja uuritava proovi valguse absorptsioon määratakse spektrofotomeetriselt HACH LANGE DR 2800 spektrofotomeeriga lainepikkusel 280 nm. (Manganese, method 8149, 2014)

2.9 Orgaanilise süsiniku üldsisalduse määramine

Orgaanilise süsiniku üldsisalduse (TOC) määramiseks filtreeriti proovid läbi 45 µm PTFE membraanfiltrit. TOC määrati kasutades TOC analüsaatorit (multi N/C® 3100, Analytik Jena, Saksamaa).

2.10 Trimetoprimi määramine vedelikkromatograafia

Katse käigus kogutud proovides sisalduva TMP kontsentratsiooni määramiseks kindlal ajahetkel kasutati kvadrupool massianalüsaatorit sisaldavat kõrgsurve vedelikkromatograafi (LC-MS2020, Jaapan), mis oli varustatud *Phenomenex Gemini* (sisediameetriga 150 mm x 2,0) NX-C18 (põõsu suurusega 110 Å ja täitematerjali osakese suurusega 5 µm) kolonniga. Kitsa piigiga kromatogrammi saamiseks osutus efektiivseks gradientelueerimise meetod, kus kasutati eluent A (0,3% sipelghape) ülipuhtas vees ja eluent B (atsetonitriil) voolukiirusel 0,2 ml/min. Seadmesse süstitud proov mahuga 20 µl elueerus läbi kolonni 45 minutiga. Eluent B sisaldus oli gradientelueerimise alguses 0%. 30 minuti jooksul atsetonitriili sisaldus pidevalt kasvas kuni ulatus 100%. Peale 5 minuti möödumist hakkas eluent B tase kahanema kuni sisaldus oli taas 0% jäädes seejärel isokraatiliseks. Analüüdi ionisatsiooniks kasutati elektronpihustuse (*ESI-electronspray ionization*) meetodit sondi pingega 4,5 kV. Pihustus- ja kuivatusgaasi voolukiirusteks olid vastavalt 1,5 ja 15 l/min. Desolvatatsiooni liini küttekeha ja kuumutusploki temperatuurid olid vastavalt 250 °C ja 400 °C. TMP tuvastati SIM režiimil massi ja laengu suhteks (m/z) 291. TMP avastamiskiir oli 0,1 µM.

2.11 Reaktsioonikineetika

TMP lagundamine saavutati poolperioodses barbotaažkolonnis läbi kemisorptsiooni protsessi. On teada (Danckwerts, 1973), et massiülekanne mõju keemilise reaktsiooni kiirusele elimineeritakse barbotaažkolonnis ja protsess kulgeb vastava kineetilise režiimi järgi kui vastavad tingimused on rahuldatud:

$$\frac{D_{O_3} \times k_1}{k_L^2} < 1 \quad (2.7)$$

kus D_{O_3} on osooni difusioonikoefitsient ($m^2 s^{-1}$),

k_1 on esimest järku keemilise reaktsiooni kiiruskonstant (s^{-1}),

k_L on vedela faasi massiülekangetegur osooni füüsikalisele absorptsioonile ($m s^{-1}$).

Eeldades, et keskmine massiülekangeteguri barbotaažkolonnis on $k_L = 1 \times 10^{-5} m s^{-1}$ (Danckwerts, 1973) ja võttes osooni difusioonikoefitsiendiks $1,26 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ (Munter, 1985), saavutati järgnev väärtuste suhe:

$$k_1 < \frac{k_L^2}{D_{O_3}} = \frac{(10^{-5})^2}{1,26 \times 10^{-9}} = 0,079 s^{-1} \quad (2.8)$$

Selleks, et vajalik eeldus oleks täidetud keemilise reaktsiooni toimumiseks osoonimisel vedelfaasis, peab esimest järku TMP lagunemise kiiruskonstant vastama järgnevale võrratusele $k_1 < 7,9 \times 10^{-2} s^{-1}$ ja TMP lagunemise kõveraid aja jooksul saab interpreteerida, et võrrelda erinevate keemiliste reaktsioonide kiirust erinevatel oksüdatsiooni tingimustel.

TMP lagunemise kõverate integraalanalüüs näitas, et TMP lagunemise kiirust saab kirjeldada pseudo-esimest järku reaktsiooni kineetikaga (Atkins ja Paula, 2006), mis omakorda on sõltuvuses TMP kontsentratsioonist (2.9).

$$\frac{dc_{TMP}}{dT} = -k_1 c_{TMP} \quad (2.9)$$

kus (C_{TMP}) on TMP kontsentratsioon aja hetkel T.

Joonis (Atkins ja Paula, 2006), kus $\ln(C_{TMP}/C_{TMP0})$ (kus, C_{TMP0} on TMP algkontsentratsioon) sõltuvus ajast (T) andis sirge joone, mille tõus oli $-k_1$; pseudo-esimest järku negatiivse väärtusega kiiruskonstant.

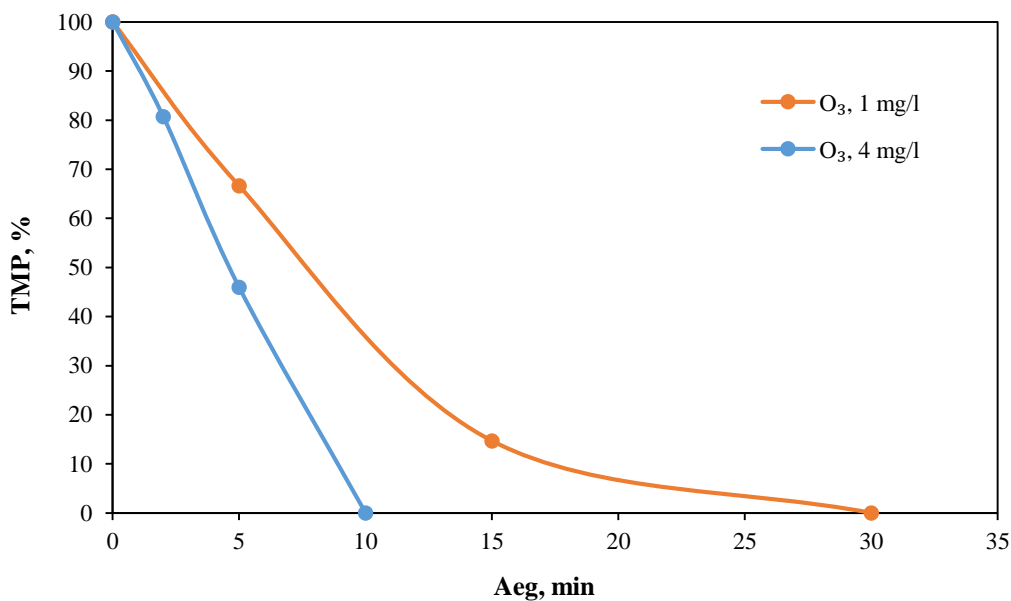
$$\ln \frac{C_{TMP}}{C_{TMP0}} = -k_1 T \quad (2.10)$$

Antud töös leiti osoonimisel ja katalüütilisel osoonimisel hüdraatmangaandioksiidiga TMP pseudo-esimest järku lagunemise kiiruskonstandid.

3. Tulemused ja nende arutelu

3.1 Trimetoprimi osoonimine

TMP (alkkontsentratsioon on 100 µm) lagundamine kahe erineva osooni kontsentratsiooniga sisenevas gaasis (1 mg/l ja 4 mg/l) on näidatud Joonisel 3.1.



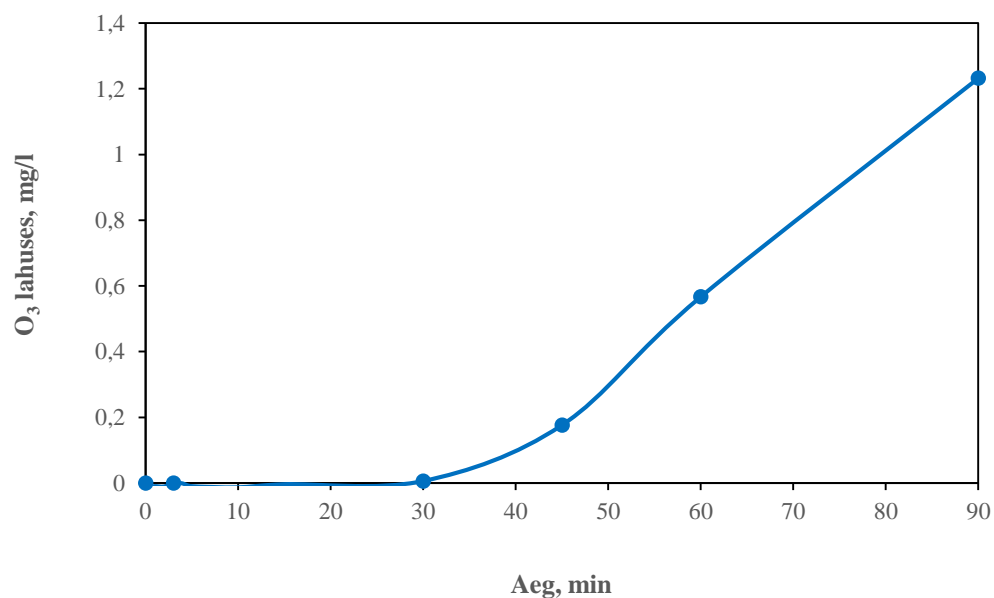
Joonis 3.1. TMP (alkkontsentratsioon on 100 µm) lagundamine (%) erinevate osooni kontsentratsioonidega sisenevas gaasis

Kui osooni sisenev kontsentratsioon on 4 mg/l, siis TMP laguneb peaaegu täielikult 10 minuti jooksul ning kui 1 mg/l siis laguneb TMP peaaegu täielikult 30 minuti jooksul. 4 mg/l osooni kontsentratsiooniga sisenevas gaasis on TMP pseudo-esimest järku lagunemise kiiruskonstandiks $2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ning 1 mg/l korral $0,747 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (tabel 2). Mida suurem on siseneva osooni kontsentratsioon, seda kiiremini laguneb TMP.

Tabel 2. Pseudo-esimest järku TMP lagunemisreaktsiooni kiiruskonstandid (r - regressiooni konstant)

Protsess	$k_1 \times 10^{-3}, s^{-1} (r^2)$
[TMP] = 10 μ M; O ₃ = 1 mg/l; pH _{alg} 7,0	2,1 (0,9829)
[TMP] = 100 μ M; O ₃ = 1 mg/l; pH _{alg} 7,0	0,747 (0,9810)
[TMP] = 100 μ M; O ₃ = 1 mg/l; pH 7,0 puhverdatud	0,793 (0,9942)
[TMP] = 100 μ M; O ₃ = 4 mg/l; pH _{alg} 7,0	2,2 (0,9753)
[TMP] = 100 μ M; O ₃ = 4 mg/l; MnO ₂ = 50 mg/l	2,1 (0,9967)
[TMP] = 100 μ M; O ₃ = 4 mg/l; MnO ₂ = 100 mg/l	3,1 (0,9920)
[TMP] = 100 μ M; O ₃ = 4 mg/L; MnO ₂ = 500 mg/l	3,6 (0,9865)
[TMP] = 100 μ M; O ₃ = 4 mg/l; MnO ₂ = 1000 mg/l	4,4 (0,9762)

Järgnevalt on Joonisel 3.2 välja toodud lahustunud osooni kontsentratsiooni sõltuvus ajast. Esimese 30 minuti jooksul ei ole lahustunud osooni vedelfaasis (Joonis 3.2), sest toimub osooni täielik neeldumine TMP ja selle laguproduktide oksüdeerimiseks.



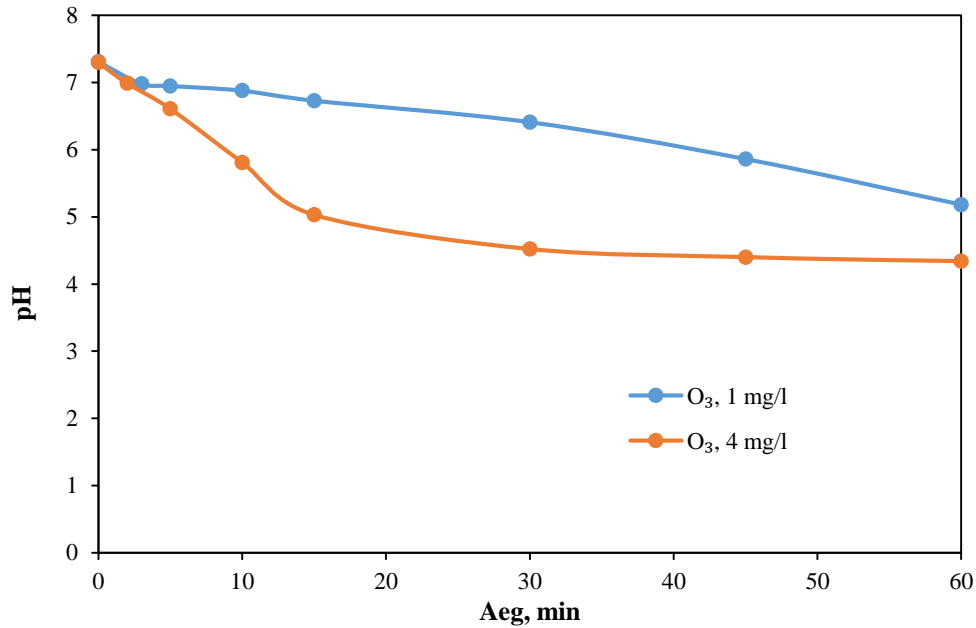
Joonis 3.2. Lahustunud osooni kontsentratsioon TMP (algkontsentratsioon on 100 μ m) osoonimisel osooni kontsentratsiooniga 4 mg/l sisenevas gaasis

Üldiselt eeldatakse (Gottschalk jt, 2010), et I faasis ei toimu radikaalseid reaktsioone vedeliku piirpinnal ega lahuses. Saasteaine oksüdeerumine leiab aset vedeliku piirpinnal olevate mullikeste pinnal. Reaktsioon on massiülekanega piiratud. Kõrgendatud massiülekande kiirust näitab see, et osooni kontsentratsioon väljuvas gaasis on väiksem kui sisenevas gaasifaasis. Moodustuvad osooniga vähem reaktiivsed kõrvalproduktid.

II faasis (alates 30 minutist) eeldatakse (Gottschalk jt, 2010), et toimub kõrvalproduktide ja lähte saasteaine kontsentratsioonide vähenemine ning TMP oksüdatsiooni reaktsioonikiirus kahaneb. Tarbitakse vähem osooni ja lahustunud osooni kontsentratsioon hakkab kasvama (Joonis 3.2). Gaasilises faasis osooni kontsentratsioon suureneb ning massiülekande kiirus väheneb. Oksüdatsioon toimub enamjaolt läbi otsese reaktsiooni valdavalt lahuse vedelfaasis.

III faasis (Gottschalk jt, 2010) (ei ole saavutatud, Joonisel 3.2 ei ole näidatud) oksüdatsiooniprotsess läheb üle aeglasele kineetilisele režiimile. Domineerima hakkavad kaudsed reaktsioonid. Osooni lagunemise kiirus kasvab ning initsieeritakse radikaalsed ahelreaktsioonid. Kõrvalproduktid, mis tekivad, ei ole osooniga nii reageerimisvõimelised ja järjest vähem orgaanilist ainet reageerib hüdroksüülradikaalidega. Massiülekandekiirus ja lahustunud osooni kontsentratsioon peavad jõudma tasakaaluolekusse (*steady state*).

Joonisel 3.3 on välja toodud pH muutus TMP lagundamisel osoonimisega erinevate osooni kontsentratsioonidega sisenevas gaasis. Suurema osooni kontsentratsiooniga sisenevas gaasis (4 mg/l) toimub happeliste kõrvalproduktide (karboksüülhapete) moodustumine kiiremini.

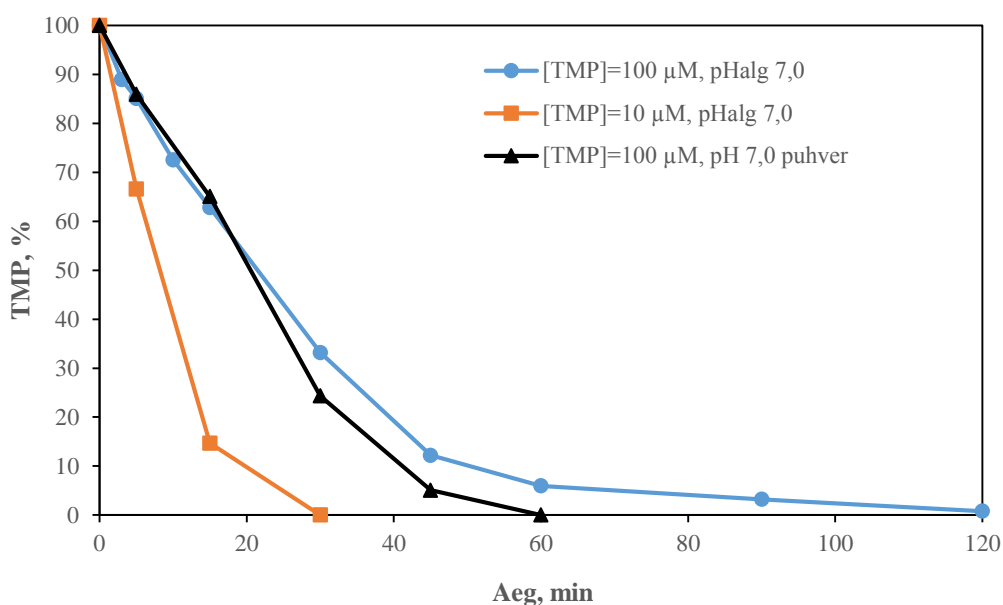


Joonis 3.3. pH muutus TMP (alkkontsentratsioon on 100 µM) osoonimise käigus erinevate osooni kontsentratsioonidega sisenevas gaasis

Esimese 30 minuti jooksul toimunud kiire pH langus (osooni kontsentratsioon sisenevas gaasis 4 mg/l), mis on põhjendatud sellega, et osoon on tarbitud täielikult vees olevate orgaaniliste ühendite lagundamiseks (vedelfaasis ei olnud lahustunud osooni, vt Joonis 3.2). Seega eeldatavasti moodustavad karboksüülhapped intensiivsemalt ning pH alaneb kiiremini. Lisaks on Jooniselt 3.3 näha, et osooni kontsentratsiooniga 1 mg/l sisenevas gaasis pH langeb märgatavalt aeglasemalt, kui osooni kontsentratsiooniga 4 mg/l.

3.2 Osoonimine puhverlahusega

Puhverlahuse lisamine osoonimisele võimaldab tagada pH muutumatuse kogu protsessi vältel. On teada, et hüdroksüülradikaalide teke sõltub oluliselt pH (vt peatükk 1.4.4). Kui pH on protsessi vältel muutumatu, siis on tõenäoline, et kõik pH sõltuvad parameetrid jäävad konstantseks. Samas on teada, et näiteks fosfaat ja atsetaat puhverlahused võivad osaleda konkureerivates reaktsioonides (reageerides hüdroksüülradikaalidega) ja seega võivad alandada TMP oksüdatsiooni efektiivsust. Joonisel 3.4 on näidatud TMP lagundamine osoonimisel atsetaadi puhverlahuse juuresolekul ja pH reguleerimiseta.

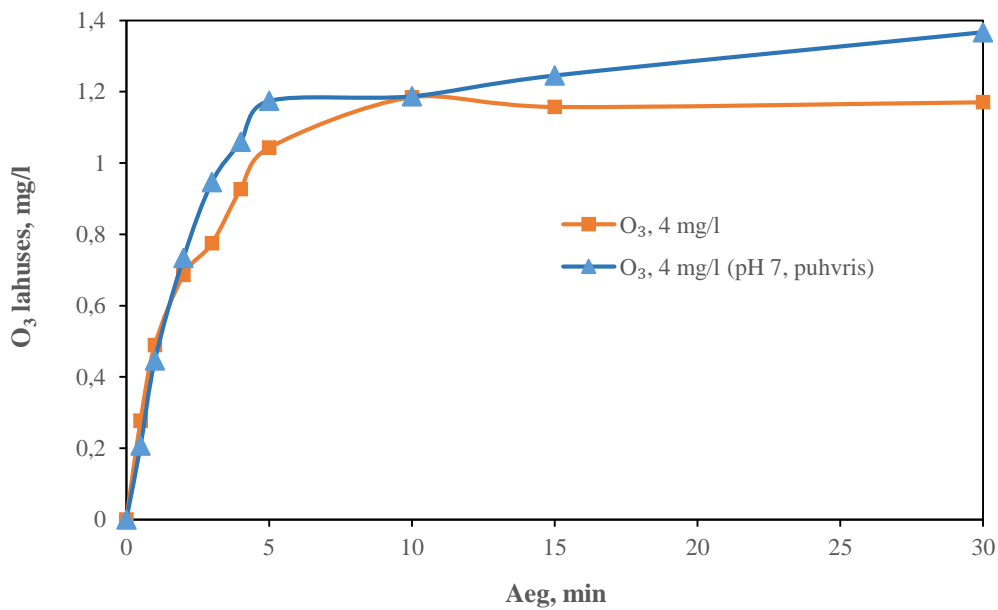


Joonis 3.4. TMP erinevates kontsentratsioonides lagundamine osoonimisel algse pH 7,0 ja puhverlahuses pH 7,0 korral (osooni kontsentratsioon sisenevas gaasis on 1 mg/l)

TMP pseudo-esimest järku lagunemisreaktsiooni kiiruskonstant on osoonimisel puhverdatud lahuses $0,793 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ning ilma puhverlahuseta osoonimisel (TMP kontsentratsioon 100 μM) $0,747 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (vt tabel 2). Kuna 60 minutiga saavutatakse rohkem kui $\approx 95\%$ TMP (100 μM) eemaldamine lahuses ilma pH reguleerimiseta ning pseudo-esimest järku TMP lagunemisreaktsiooni kiiruskonstandid on sarnased, siis ei ole otstarbekas puhvrit osoonimisele lisada.

TMP algkontsentratsiooniga 10 μM laguneb kiiremini ($k_1 = 2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) kui TMP kontsentratsiooniga 100 μM ($k_1 = 0,747 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) osoonimisel siseneva osooni kontsentratsiooniga 1 mg/l (Joonis 3.4).

Joonisel 3.5 on välja toodud atsetaadi puhverlahuse mõju lahustunud osooni kontsentratsioonile võrreldes ilma pH reguleerimiseta katsega. Mõlemas lahuses ei olnud TMP.

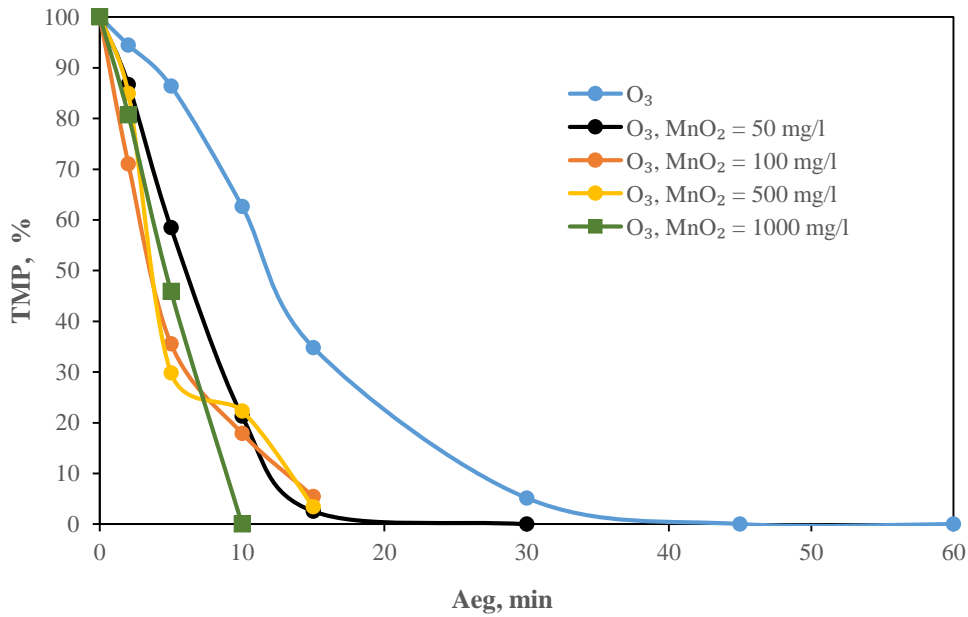


Joonis 3.5. Lahustunud osooni kontsentratsioon (mg/l) pH reguleerimiseta ja puhverdatud lahuses (pH=7,0) (osooni kontsentratsioon sisenevas gaasis on 4 ja 1 mg/l)

Jooniselt 3.5 on näha, et sisenevas gaasis osooni kontsentratsiooniga 4 mg/l kasvab lahustunud osooni kontsentratsioon sarnaselt osoonimisega puhverdatud lahuse juures.

3.3 Trimetoprimi lagundamine osoonimisel ja katalüütilisel osoonimisel mangaandioksiidiga

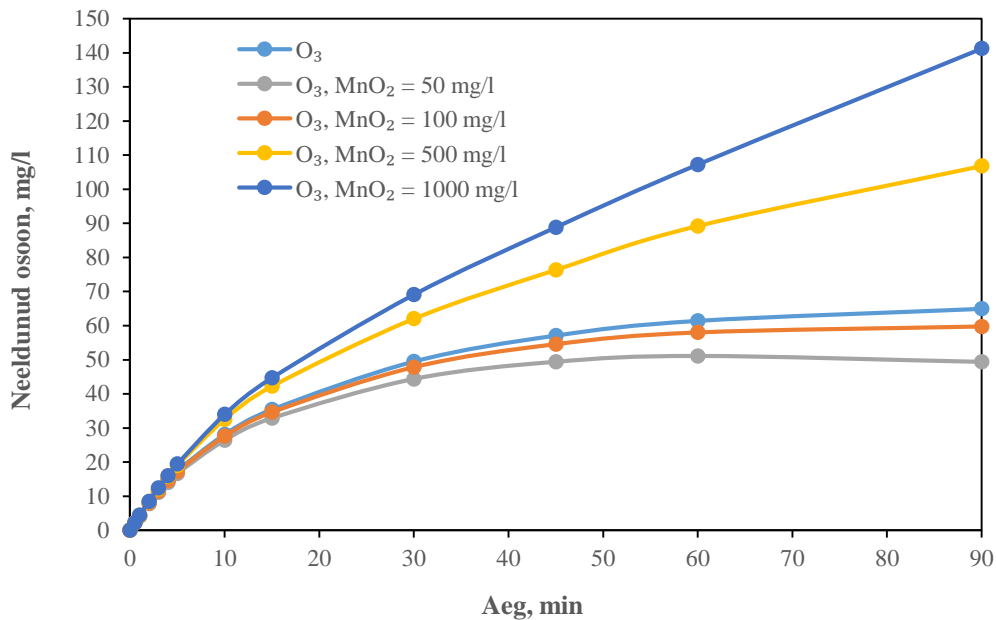
TMP lagundati osoonimisega ning katalüütilise osoonimisega mangaandioksiidi juuresolekul. TMP lahuse kontsentratsiooniks oli kõikides katsetes 100 µm. TMP lagundamine on näidatud Joonisel 3.6.



Joonis 3.6. TMP (algkontsentratsioon on 100 µm) lagundamine osoonimisel ja osooni kombinatsioonil MnO₂ (osooni sisenev kontsentratsioon on 4 mg/l)

TMP lagunes osoonimisel peaaegu täielikult ära 45 minutiga ning katalüütilisel osoonimisel kõige kiiremini 10 minutiga kui mangaandioksiidi kontsentratsioon oli 1000 mg/l. Sisenev osooni kontsentratsioon oli kõigis katsetes 4 mg/l. Jooniselt 3.6 ja tabelist 2 on näha, et mida suurem on katalüsaatori (MnO₂) kontsentratsioon, seda kiiremini laguneb TMP. TMP osoonimisel on pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandiks $2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ning osoonimisel katalüsaatori mangaandioksiidiga (kontsentratsiooniga 1000 mg/l) on kiiruskonstandiks $4,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. MnO₂ katalüsaatori lisamise korral laguneb TMP märkimisväärselt kiiremini. Osoonimisega katalüsaatori mangaandioksiidi juuresolekul eeldatakse, et osoon reageerib katalüsaatori pinnaga seotud OH⁻ ionidega, initsieerides hüdroksüülradikaalide (HO[•]) tekkimise mangaandioksiidi pinnal (Ma ja Graham, 1999). Radikaalsed reaktsioonid leiavad aset nii katalüsaatori pinnal kui vesilahuses. See on üks põhjustest, miks TMP mangaandioksiidiga osoonimine on efektiivsem võrreldes tavalise osoonimisega.

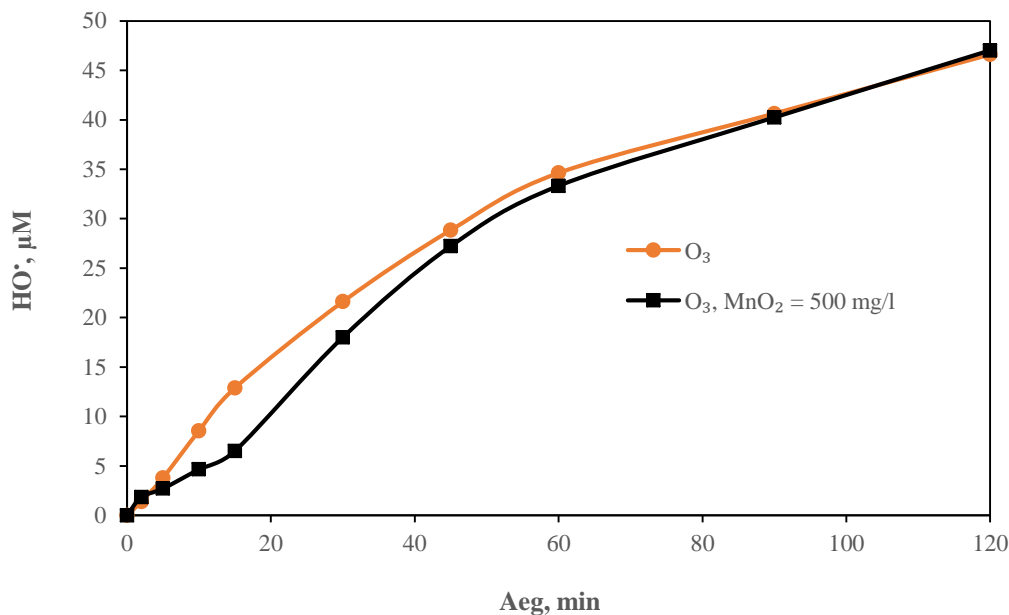
Järgnevalt on Joonisel 3.7 näidatud neeldunud osooni doos nii osoonimisel kui katalüütilisel osoonimisel.



Joonis 3.7. Neeldunud osoon TMP (algkontsentratsioon on 100 µm) osoonimisel ja katalüütilisel osoonimisel MnO₂ juuresolekul

Üldiselt toimub kolm erinevat mehhanismi heterogeense katalüütilise (MnO₂) osoonimise juures (Gottschalk jt, 2010):

1. Toimub osooni adsorptsioon katalüsaatori (MnO₂) pinnale, kus moodustuvad osooni lagunemise tulemusena hüdroksüülradikaalid, mis reageerivad vesifaasis TMP.
2. Toimub TMP adsorptsioon mangaandioksiidi pinnale, millele järgneb reaktsioon lahustunud osooniga.
3. Toimuvad mõlemad, osoon (lahustunud või gaasilises olekus) ja TMP adsorbeeruvad katalüsaatori (MnO₂) pinnale ning reageerivad omavahel läbi otsese või kaudse reaktsiooni teekonna.



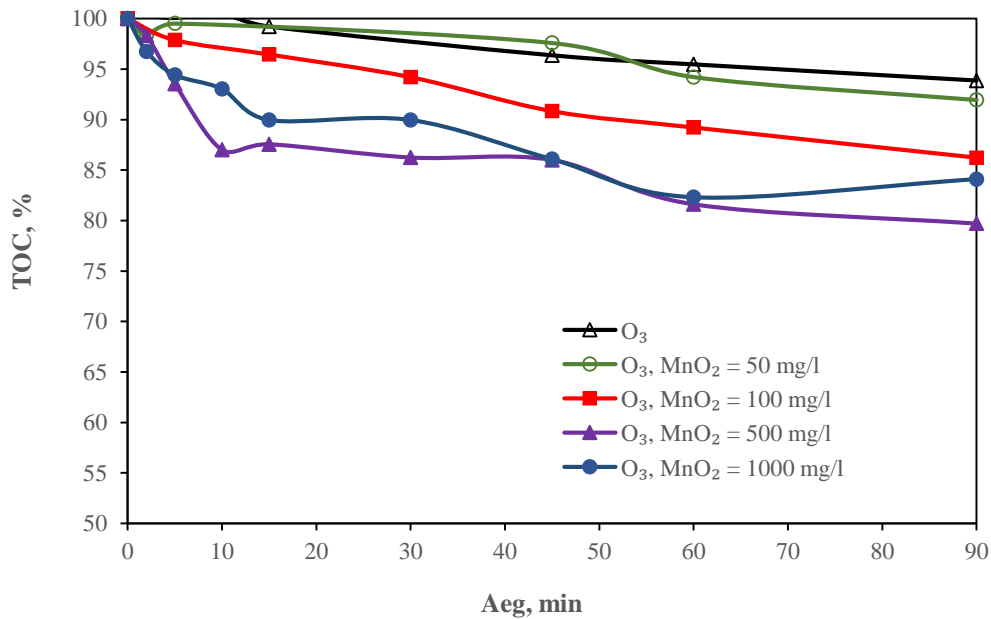
Joonis 3.8. Hüdroksüülradikaalide teke osoonimise ja katalüütilise osoonimise käigus mangaandioksiidi doosiga 500 mg/l käigus pH reguleerimiseta ja ilma TMP ning osooni kontsentratsiooniga sisenevas gaasis 4 mg/l

Jooniselt 3.8 on näha, et osoonimisel ja katalüütilisel osoonimisel mangaandioksiidi doosiga 500 mg/l hüdroksüülradikaalide teke on sarnane. See näitab, et heterogeenne katalüütiline (MnO₂) osoonimine kulgeb suurema tõenäosusega teise mehhanismi järgi.

Osoonil on omadus absorbeeruda vesilahuses ning adsorbeeruda kolloidse mangaandioksiidi pinnal (Hordern jt, 2003). Mida suurem on mangaandioksiidi kontsentratsioon, seda suurem on neeldunud osooni doos (vt Joonis 3.7). See on tingitud katalüsaatori pinna pindala suurenemisest.

Joonisel 3.9 on näidatud, kui palju TMP mineraliseerub osoonimisel ja katalüütilisel osoonimisel. TMP mineraliseerumine (TOC eemaldamine) kujutab endast protsessi, kus TMP laguneb kas O₃ või/ja HO· toimel anorgaanilisteks aineteks nagu vesi, süsihappegaas (CO₂) ja nitraat (NO₃⁻).

Tabeli 2, Joonise 3.7 ja 3.9 abil on võimalik hinnata, et milline mangaandioksiidi kontsentratsioon on kõige efektiivsem TMP lagundamiseks.



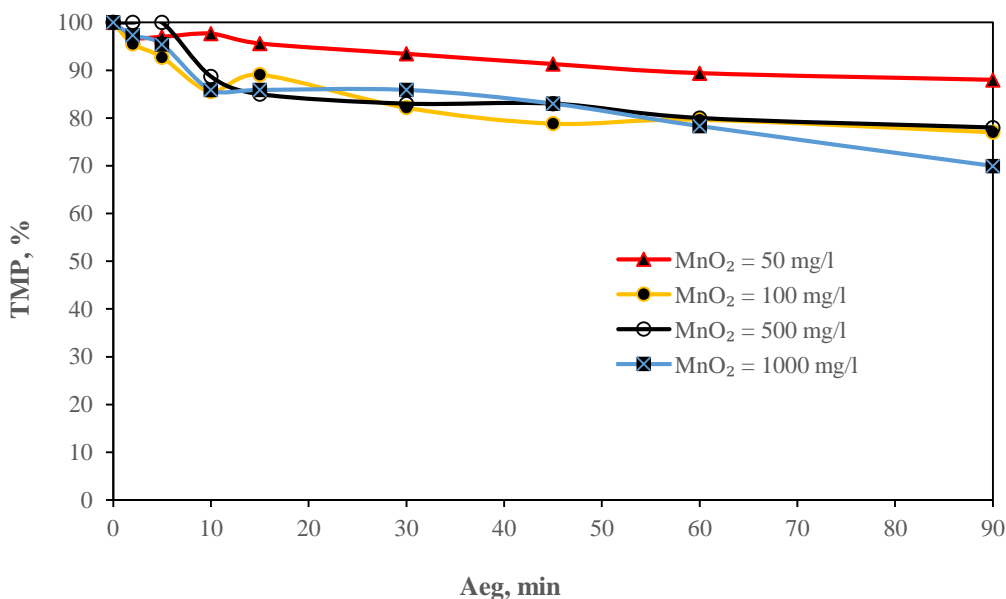
Joonis 2.9. Süsiniku üldkoguse (TOC) eemaldamine (%) osoonimisel ja katalüütilisel osoonimisel hüdraatmangaandioksiidiga

Jooniselt 3.9 on näha, et kõige kõrgem TOC eemaldamine (21%) saavutati 90 minuti jooksul, katalüütilisel osoonimisel mangaandioksiidi doosidega 500 ja 1000 mg/l. Neeldunud osooni doos katalüütilisel osoonimisel mangaandioksiidi doosiga 500 mg/l oli 90 minuti lõpus 107 mg/l (vt Joonis 3.7). 500 mg/l katalüsaatori kontsentratsiooni juures oli TMP lagunemisreaktsiooni kiiruskonstandiks $3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Vaatamata kõige kõrgemale TOC eemaldamise %, ei ole mangaandioksiidi kontsentratsioon 500 mg/l kõige efektiivsem TMP lagundamiseks. Pääegu kõige madalam neeldunud osooni doos (60 mg/l, vt Joonis 3.7) saavutati ning 14% TOC eemaldati 90 minutiga osoonimisel mangaandioksiidiga, mille kontsentratsioon oli 100 mg/l, pseudo-esimest järku TMP lagunemisreaktsiooni kiiruskonstandiks oli $3,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Kuna nende kahe katse võrdluses olid sarnased TMP lagunemisreaktsiooni kiiruskonstandid, katalüsaatori kontsentratsiooniga 100 mg/l oli neeldunud osooni doos peaaegu 2 korda väiksem ja ei olnud märkimisväärsed erinevusi TOC eemaldamisel, siis osutus osoonimisel kõige optimaalsemaks mangaandioksiidi kontsentratsioon 100 mg/l.

TMP osoonimisel ilma mangaandioksiidita oli tunduvalt väiksem TMP pseudo-esimest järku lagunemisreaktsiooni kiiruskonstant ($2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), neeldunud osooni doos oli 65 mg/l ning eemaldati 6% TOC. Kuna TMP pseudo-esimest järku lagunemisreaktsiooni

kiiruskonstant ning TOC eemaldamise % oli osoonimisel väiksem kui osoonimisel mangaandioksiidi kontsentratsioonidega 100, 500, 1000 mg/l, siis saab väita, et mangaandioksiidi lisamine optimeeritud doosiga tõstab TMP lagundamise efektiivsust.

Järgnevalt on Joonisel 3.10 välja toodud TMP adsorptsioon MnO_2 pinnale õhuga barboteerimisel.



Joonis 3.10. TMP adsorptsioon (%) MnO_2 pinnale õhuga (kulu 1 l/min) barboteerimisel

Jooniselt 3.10 on näha, et toimub TMP adsorptsioon mangaandioksiidi pinnale. Kolloidne hüdraatmangaandioksiid omab negatiivset pinnalaengut pH vahemikus (5-11), mis jääb üldiselt loodusliku vee ja veetötlusprotsessi vahemikku (Ma ja Graham, 1999). Trimetoprimi $pK_{a1}=3,2$ ja $pK_{a2}=7,14$ (Drugbank, 2017), mis tähendab seda, et kui TMP vesilahuse pH on vahemikus 3,2-7,14, siis TMP on mono- ja diprotoneeritud vormis ning on positiivselt laetud. Mangaandioksiidi isoelektriliseks punktiks on mõõdetud 5,6 (Hordern jt, 2003). Mangaandioksiid on võimeline adsorbeerima positiivselt laetud osakesi, kui lahuse pH on üle 5,6 (Hordern jt, 2003). Seega eeldatavasti on kõige suurem TMP adsorptsioon mangaandioksiidi pinnale pH vahemikus 5,6-7,14. Joonisel 3.10 on näha, et katalüsaatori doosi tõusmisega 50 kuni 100 mg/l, tõuseb ka TMP adsorptsioon mangaandioksiidi pinnale. Samal ajal tõuseb ka TMP lagunemiskiirus katalüütilisel osoonimisel, mis toetab teise katalüütilise osoonimise kulgemise mehhanismi.

3.4 Lahustunud mangaan

Järgnevalt on Tabelis 3 välja toodud lahustunud mangaani kontsentratsioonid filtritud (0,45 µm; PTFE) proovides peale katalüütilist osoonimist erinevate hüdraatmangaandioksiidi doosidega.

Tabel 3. Lahustunud mangaan filtritud proovides peale katalüütilist osoonimist erinevate hüdraatmangaandioksiidi doosidega

MnO₂ kontsentratsioon, mg/l	Lahustunud mangaan, mg/l
50	0,35
100	0,4
500	4,2
1000	10,9

Lahustunud mangaani on vaja määrata, et teada saada, kas vett on vaja järgnevalt töödelda või mitte. Eestis reoveel lahustunud mangaani piirnormi ei ole määratud ning joogiveel on selleks 50 µg/l (Riigi Teataja, 2017). Käesolevas uurimuses oli kõige madalamaks mõõdetud lahustunud mangaaniks 0,35 mg/l, mis on 7 korda kõrgem lubatud joogivee piirnormist. Seega on soovitatav edaspidi katsetada stabiilset katalüsaatorit ilma mangaani nõrgumiseta vette. Katalüsaatori taaskasutamine ja lihtne sisseviimine ning väljavõtmine reaktorist vajab edasist uuringut. Seda võib lahendada, kui katalüsaator kanda tahkele kandjale, mis on tuleviku uurimistöö plaanides.

Kokkuvõte

Antud uurimuse eesmärgiks oli võrrelda osoonimise ja katalüütilise osoonimise efektiivsust TMP lagundamiseks vees. TMP on keskkonnas püsiv aine ning selle aine akumulatsioon vesikeskkonnas järk-järgult kasvab.

Kõverate integraalanalüüs näitas, et TMP lagunemine osoonimisel kui osoonimisel mangaandioksiidiga vastas pseudo-esimest järku lagunemisreaktsiooni kineetikale. Üheksakümmend minutit osoonimist eemaldas ainult 6% kogu orgaanilisest süsinikust. Katalüütilise osoonimise katsetes oli leitud, et mida suurem oli katalüsaatori (MnO_2) kontsentratsioon, seda kiiremini lagunes TMP ära. Katalüütiline osoonimine kõige kõrgema mangaandioksiidi doosiga 1000 mg/l näitas 20% TOC eemaldamist ning kahekordset trimetoprimi lagunemise kiiruse tõusu võrreldes osoonimisega. Neliteist % TOC ja 100% TMP eemaldati ning peaaegu kõige madalam neeldunud osooni doos (60 mg/l) saavutati 90 minutiga osoonimisel mangaandioksiidi kontsentratsiooniga 100 mg/l. Seega mangaandioksiidi kontsentratsioon 100 mg/l osutus optimaalseks.

TMP on protoneerunud vormis ($pK_a = 7,1$) osoonimisel alustatud lähte pH 7,0 juures. Mangaandioksiidil on suur pinna pindala, mis on negatiivselt laetud pH vahemikus 5-11 ning on võimeline adsorbeeruma positiivselt laetud orgaanilisi ühendeid. Adsorptsiooni katsed, mis tehti samadel tingimustel, kasutades õhu/osooni segu asemel õhku, näitasid, et 90 minuti jooksul toimus osaline TMP adsorptsioon. Lisaks sellele tõusis kombineeritud protsessis neeldunud osooni doos ning mitte otsene hüdroksüülradikaalide määramise meetod näitas, et hüdroksüülradikaalide moodustumine oli sarnane sellega, mis oli täheldatud osoonimisel. Samal ajal tõuseb ka TMP lagunemiskiirus katalüütilisel osoonimisel, mis toetab katalüütilise osoonimise kulgemise mehhanismi, kus toimub TMP adsorptsioon mangaandioksiidi pinnale, millele järgneb reaktsioon lahustunud osooniga.

Võib järeldada, et katalüütiline osoonimine mangaandioksiidiga on paljulubav meetod ravimite eemaldamiseks vesikeskkonnast, mille keemilis-füüsikalised omadused on sarnased TMP.

Summary

The aim of this research was to compare the efficiency of ozonation and catalytic ozonation for TMP degradation in water. TMP is persistent in the environment and its accumulation gradually increases in aqueous medium.

The path integral analyses of TMP concentration curves versus reaction time indicated that TMP degradation by mere ozonation and MnO₂-catalysed ozonation processes followed a pseudo-first order kinetic law. Ninety minutes of TMP ozonation resulted in only 6% of total organic carbon mineralization (TOC). The catalytic ozonation experiments indicated that TMP degradation increases with the increasing of the catalyst (MnO₂) dosages. Catalytic ozonation with the highest dosage of MnO₂ of 1000 mg/L resulted in a two-fold increase of the TMP degradation rate and in 20% of TOC removal compared with non-accompanied ozonation. 14% of TOC and 100% of TMP were removed and almost the lowest absorbed ozone dose (60 mg/L) was achieved during 90 minutes catalytic ozonation with manganese dioxide of 100 mg/L. So the optimal concentration of manganese dioxide was found to be 100 mg/L.

TMP having pK_a = 7,1 was in protonated form during the ozonation initiated at the initial pH of 7. Formed MnO₂ has high surface area, which is negatively charged at the pH of 5-11 and is able to absorb positively charged organic compounds. Adsorption experiments, performed under the same operational conditions using air instead of ozone containing gas mixture, indicated that there is some adsorption of TMP occurred within the reaction time of 90 min. While the absorbed ozone dose increased in the combined process, the non-direct hydroxyl radical determination method indicated that hydroxyl radical formation was similar to that achieved by mere ozonation. At the same time TMP degradation rate in the catalytic ozonation process increased that supports the reaction mechanism pathway based on adsorption of TMP on the catalyst surface followed by the reaction with dissolved ozone.

Overall it can be concluded that process based on combined application of ozone and MnO₂ is a promising for an efficient removal of pharmaceuticals having similar chemical-physical properties to that of TMP in aqueous solution.

Kasutatud kirjandus

- Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M.. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, 128, 253-260.
- Alvares, A., B., C., Diaper, C., Parsons, S., A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters: a review. *Environmental Technology*, 2001, 22(4), 409-427.
- Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., Marotta, R., Tufano, V. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 138(1), 75-81.
- Atkins, P., Paula, D., J. Atkins physical chemistry 8th edition. *W.H. Freeman*, 2006, 798-799.
- Blaney, M., L. Ozone treatment of antibiotics in water. *Water Reclamation and Sustainability*, 2014, 265-316.
- Borecka, M., Siedlewicz, G., Haliński, Ł., P., Sikora, K., Pazdro, K., Stepnowski, P., Białk-Bielińska, A. Contamination of the southern Baltic sea waters by the residues of selected pharmaceuticals: method development and field studies. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 94(1-2), 62-71.
- Carus Water. Municipal drinking water treatment for radium removal. [WWW] <http://www.caruscorporation.com/resources/content/2/3/3/documents/dw-cairox-carusoltech-brief-radium-removal.pdf> (19.02.2017)
- Carvalho, I., T., Santos, L. Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario. *Environment International*, 2016, 94, 736-757.
- Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T., Poullos, I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Research*, 2008, 42, 386-394.
- Danckwerts, P., V. Gas-liquid reactions. *Mc Graw-Hill BOOK Co.*, 1973, 266.
- Dickenson, E., R., V., Drewes, J., E., Sedlak, D., L., Wert, E., C., Snyder, S., A. Applying surrogates and indicators to assess removal efficiency of trace organic chemicals during chemical oxidation of wastewaters. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(16), 6242-6247.
- Dodd, M., C., Buffle, M., von Gunten, U. Oxidation of antibiotic molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based

- wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40, 1969-1977.
- Drugbank, trimethoprim. [WWW] <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00440>. (11.02.2017).
- Gottschalk, C., Libra, J., A., Saupe, A. Ozonation of water and waste water : a practical guide to understanding ozone and its application. *Wiley-VCH, 2nd Ed.*, 2010, 20, 193, 274-275.
- Grenni, P., Ancona, V., Caracciolo, A., B. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: a review. *Microchemical Journal*, 2017.
- Halliwell, B., Gutteridge, J., M., C., Aruoma, O., I. The deoxyribose method: a simple “test tube” assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals. *Anal. Biochem.*, 1987, 165, 215-219.
- Henry, N., P., Senozan, N., M. The Henderson–Hasselbalch equation: its history and limitations. *Journal of Chemical Education*, 2001, 78(11), 1499-1503.
- Hoigné, J. Characterization of water quality criteria for ozonation processes. Part I: minimal set of analytical data. *Ozone-Science & Engineering*, 1994, 16(2), 113-120.
- Hoigné, J., Bader, H. Bestimmung von ozon und chlordioxid im wasser mit der indigomethode. *Vom Wasser*, 1980 , 55, 261-280.
- Hoigné, J., Bader, H. Role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous Solutions. *Water Research*, 1976, 10(5), 377-386.
- Hollender, J., Zimmermann, S., G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C., S., Ort, C., Singer, H., von Gunten, U., Siegrist, H. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale postozonation followed by sand filtration. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43, 7862-7869.
- Hordern, B., K., Ziólek, M., Nawrocki, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(4), 639-669.
- Huber, M., M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C., S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T., A., von Gunten, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39, 4290-4299.

- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 2009, 35(2), 402-417.
- Liguoro, M., D., Leva, V., D., Bona, M., D., Merlanti, R., Caporale, G., Radaelli, G. Sublethal effects of trimethoprim on four freshwater organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 82, 114-121.
- Litter, M., I. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. *Environmental Chemistry*, 2005, 2, 325-366.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., H., Nghiem, L., D., Hai, F., I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X., C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 2014, 473-474, 619-641.
- Manganese, method 8149, 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol PAN method, *Hach Company/Hach Lange GmbH, Ed. 9*, 2014.
- Ma, J., Graham, N., J., D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: influence of humic substances. *Water Research*, 1999, 33(3), 785-793.
- Michael, I., Hapeshi, E., Osorio, V., Perez, S., Petrovič, M., Zapata, A., Malato, S., Barceló, D., Fatta-Kassinos, D. Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: transformation products and ecotoxicity evaluation. *Sci. Total Environ.*, 2012, 430, 167-173.
- Michael, I., Rizzo, L., Mc Ardell, C., S., Manaia, C., M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. *Water Research*, 2013, 47(3), 957-995.
- Munter, R. Ozone decomposition in aqueous solutions. *Soviet Journal of WATER Chemical Technology*, 1985, 7, 16-22.
- Nawrocki, J., Rigney, M., McCormick, A., Carr, P., W. Chemistry of zirconia and its use in chromatography. *Journal of Chromatography*, 1993, 657(2), 229-282.
- Patel, R., Clifford, D. Radium removal from water by manganese dioxide adsorption and diatomaceous earth filtration. *EPA, US Project SUMMARY*, 1992.
- Riigi Teataja. Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid. [WWW] <https://riigiteataja.ee/akt/124112015004>. (23.05.2017)
- Santa Cruz Biotechnology. [WWW] <http://datasheets.scbt.com/sc-203302.pdf>. (11.02.2017)

- Sawyer, C., M. Wastewater disinfection : a state-of-the-art summary. Virginia Water Resources Research Center, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1976.
- Singh, S. Ozone treatment of municipal wastewater effluent for oxidation of emerging contaminants and disinfection. *Electronic Theses and Dissertations*, 2012, 95.
- Straub, J., O. An environmental risk assessment for human-use trimethoprim in european surface waters. *Antibiotics*, 2013, 2(1), 115-162.
- Zhang, H., Huang, C., H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides. *Environ., Sci., Technol.*, 2003, 37, 2421-2430.
- Tiwari, R., D., Sharma, J., P. The determination of carboxylic functional groups: monographs in organic functional group analysis. *Pergamon*, 1970, 4-66.
- White, D., A., Asfar-Siddique, A. Removal of manganese and iron from drinking water using hydrous manganese dioxide. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1997, 15(6), 1133-1145.
- Viisimaa, M., Kiisk, M., Suursoo, S., Nilb, N., Goi, A. Hydrous manganese oxide (HMO) process in potable water treatment for radium, iron and manganese removal. EMEC17 Book of Abstracts: 17th European meeting on environmental chemistry, November 30 - December 2, 2016. Inverness, Scotland: The Association of Chemistry and the Environment, 2016, 78.
- von Gunten, U. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 2003, 37(7), 1443-1467.
- Wu, Y., Chen, D., H., Kookana, R. Aqueous photodegradation of selected antibiotics under different conditions. *Energy Procedia*, 2011, 11, 2098-2103.
- Yargeau, V., Leclair, C. Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: a review. *Ozone: Science and Engineering*, 2008, 30, 175-188.