

ZDRAVILNE UČINKOVINE KOT NOVA OKOLJSKA ONESNAŽILA IN KAVITACIJA KOT NADGRADNJA BIOLOŠKIH POSTOPKOV ČIŠČENJA

PHARMACEUTICALS – NEW POLLUTANTS AND CAVITATION AS A BIOLOGICAL TREATMENT UPGRADE

UDK 661.12:620.193.16

Martin Petkovšek

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Aškerčeva 6, Ljubljana, martin.petkovsek@fs.uni-lj.si

Mojca Zupanc

Institut Jožef Stefan; Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, Jamova cesta 39, Ljubljana, mojudup@gmail.com

Matevž Dular

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Aškerčeva 6, Ljubljana, matevz.dular@fs.uni-lj.si

Brane Širok

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Aškerčeva 6, Ljubljana, brane.sirok@fs.uni-lj.si

Povzetek

Zdravilne učinkovine, ki se uporabljajo v humani in veterinarski medicini ter živinoreji in ribogojstvu, predstavljajo vedno bolj pomembno okoljsko onesnažilo, saj z neprestano povečano proizvodnjo in njihovo uporabo narašča tudi obremenitev okolja. Učinki teh snovi v okolju so še vedno slabo raziskani, vendar imajo lahko škodljive učinke na organizme v okolju predvsem ob kronični izpostavljenosti. Konvencionalni (biološki) postopki čiščenja odpadnih komunalnih voda, s katerimi večina zdravilnih učinkovin vstopi v okolje, so v veliki meri nezadostni, zato se veliko truda vlaga v razvoj novih tehnologij in postopkov za učinkovitejše čiščenje oziroma odstranjevanje omenjenih onesnažil. Hidrodinamska kavitacija je ena izmed alternativnih možnosti za učinkovito čiščenje odpadnih voda. Kavitacija, katere opis obsega fizikalni fenomen lokalnega uparjanja vode pri konstantni temperaturi, predstavlja orodje za čiščenje oziroma odstranjevanje ostankov zdravilnih učinkovin. S pomočjo ekstremnih razmer, ki se dogajajo med fizikalnim fenomenom, smo v naši študiji dosegli zelo dobre rezultate pri odstranjevanju šestih zdravilnih učinkovin, in sicer ibuprofena, naproksena, ketoprofena, karbamazepina, diklofenaka in klofibrinske kisline.

Abstract

Nowadays, pharmaceuticals used in human and veterinary medicine, livestock and fish farming are considered as pollutants. Due to a steady increase in their production and usage, their impact on the environment is on the rise. However, the effects of pharmaceuticals remain poorly researched despite their potentially negative impact on the organisms in the environment, especially in the case of long-term exposure. As conventional (biological) wastewater treatment plants, from which most of the pharmaceutical residues enter the environment, are hardly sufficient, considerable efforts go into the development of new technologies for more effective wastewater treatment. Hydrodynamic cavitation is a potential alternative method of wastewater treatment. Cavitation, which is described as a physical phenomenon, where water vaporizes at constant temperature, is used as a tool for the removal of pharmaceuticals. By exploiting the extreme conditions occurring during this phenomenon this study achieved very good results in extensive removal of six selected pharmaceuticals (ibuprofen, naproxen, ketoprofen, carbamazepine, diclofenac and clofibrin acid).

Uvod

V preteklosti so okoljske analize zajemale predvsem preučevanje klasičnih okoljskih onesnažil, kot so poliklorirani bifenili (PCB), diklorodifenil trikloroetan (DDT), dioksini in pesticidi. Danes se vedno več pozornosti

namenja tako imenovanim novim okoljskim onesnažilom, ki niso nujno nove spojine, vendar so večje pozornosti kot okoljska onesnažila deležna še v zadnjem času. Ta zajemajo strukturno različne spojine, kot so zdravilne učinkovine (antibiotiki, citostatiki, zdravila s protivnetnim in protirevmatičnim učinkom, antiepileptiki, analge-

tiki, antihistaminiki), steroidni hormoni (estrogeni: 17 α -in 17 β -estradiol, estriol, estrone), snovi, uporabljene v izdelkih za osebno nego (dišave, repelenti, protimikrobna sredstva, UV-filtri) in površinsko aktivne snovi (alkilfenoli in alkilfenolni derivati). Usoda, vedenje in neželeni učinki teh snovi v okolju so še vedno slabo razumljeni ter poznani, vendar mnoge izmed teh snovi lahko delujejo kot endokrini motilci (angleško: endocrine disrupting chemicals – EDCs). To pomeni, da se v ljudeh in živalih vežejo na hormonske receptorje ter oponašajo delovanje hormonov. Tako negativno vplivajo na mehanizme, kot so razmnoževanje, razvoj, rast in homeostaza, ki jih nadzira endokrini sistem.

Zdravilne učinkovine

Ene izmed pomembnejših novih okoljskih onesnažil so zdravilne učinkovine, torej biološko aktivne spojine, ki se uporabljajo v humani in veterinarski medicini ter živinoreji in ribogojstvu. Ljudje že stoletja uporabljajo različne naravne snovi za zdravljenje oziroma lajšanje zdravstvenih težav. Začetki farmacevtske industrije segajo v pozno 19. stoletje, razvoj sodobne farmacevtske industrije pa se je začel v 20. letih 20. stoletja, ko se je na trgu pojavilo veliko sintetičnih spojin. Med letoma 1930 in 1960 je farmacevtska industrija dobro uspevala. V tem obdobju so na trg prišli antibiotiki, hormoni, psihotropne snovi in antihistaminiki. Kmalu potem so sledili pomirjevala, antidepresivi, nesteroidne protivnetne in protirevmatične učinkovine ter peroralni kontraceptivi. Te nove zdravilne učinkovine so izboljšale kakovost življenja, podaljšale življenjsko dobo, povečale rast prebivalstva in tudi postale nepogrešljiv del našega življenja. Ocenjuje se, da je poraba zdravilnih učinkovin na svetu nekaj tisoč ton na leto, s povprečno porabo 15 gramov na človeka na leto (Zupanc s sodelavci, 2013). V Sloveniji se na leto izda približno 16 milijonov receptov in številka je z vsakim letom višja (Zupanc s sodelavci, 2013).

V tarčnih organizmih, torej ljudeh in živalih, se zdravilne učinkovine večinoma presnovijo v jetrih, kar zmanjša njihovo farmakološko aktivnost in olajša izločanje. Zaradi procesov presnove oziroma metabolizma se lahko zdravilne učinkovine izločijo kot starševske spojine, glavni presnovek (metabolit) ali skupina presnovkov. Določen delež zdravilnih učinkovin se izloči nespremenjen, zato lahko zdravilne učinkovine vstopajo v različne okoljske predelke. Tako z njihovo povečano proizvodnjo in uporabo narašča tudi obremenitev okolja. Iz tega je razvidno, da so zdravilne učinkovine v okolju že dalj časa, vendar pa so bile prepoznane kot pomembna okoljska onesnažila šele v sredini 90. let prejšnjega stoletja. Razlog za to je predvsem razvoj naprednih analiznih postopkov in opreme, ki dovoljujejo določanje tudi zelo nizkih koncentracij spojin.

Zdravilne učinkovine v okolje vstopajo različno (slika 1), glavni vir pa predstavljajo iztoki čistilnih naprav. Prav tako pomemben vir so zdravilne učinkovine, uporabljene

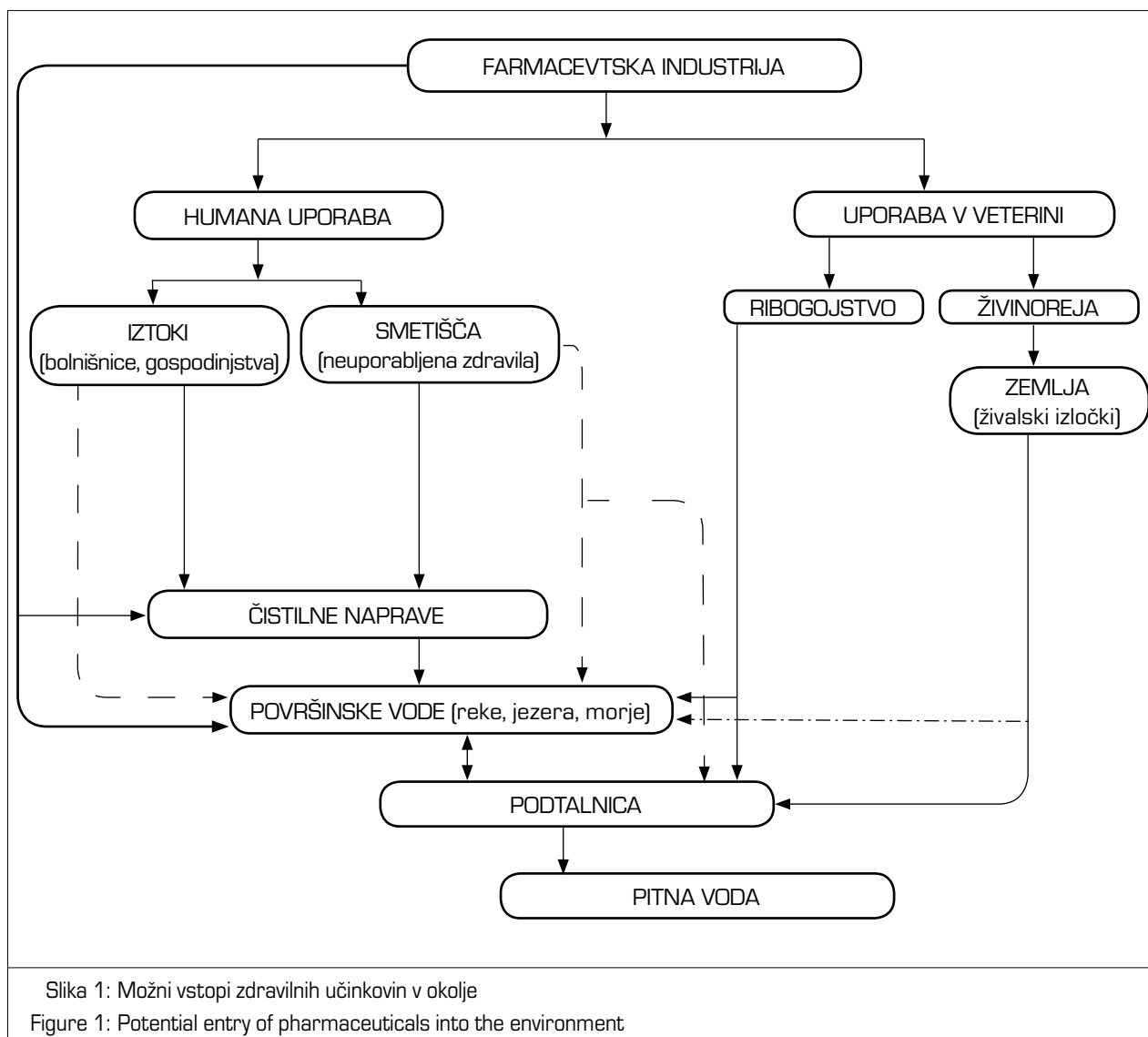
v veterinarske namene, saj lahko te v vodno okolje, in sicer v površinske vode ter podtalnico, vstopajo neposredno. Taki primeri so posledica uporabe antibiotičnih rastnih promotorjev in drugih učinkovin v živinoreji ter zdravilnih učinkovin, uporabljenih kot dodatek k prehrani v ribogojstvu. Ko so enkrat v okolju, so podvržene različnim procesom, kot so biorazgradnja, kemijska in fotokemična razgradnja ter adsorpcija, njihova usoda pa je večinoma odvisna od njihovih fizikalno-kemičnih lastnosti in okoljskih pogojev. Snovi, ki nastanejo po teh postopkih, so lahko celo bolj strupene kot starševske spojine, kar za okolje pomeni še večje tveganje.

Podatki kažejo, da so ostanki zdravilnih učinkovin v različnih vodnih matricah, in sicer v površinski vodi, podtalnici in pitni vodi, v koncentracijskem območju od ng L⁻¹ do μ g L⁻¹. Čeprav se na prvi pogled zdijo te koncentracije nizke, lahko zdravilne učinkovine škodljive učinke zaradi stalnega vstopanja v okolje povzročajo tudi pri tako nizkih koncentracijah. Vodni organizmi so tem nizkim koncentracijam izpostavljeni vse življenjsko obdobje, zato je predvsem pomembno preučevanje kroničnih učinkov. Za mnoge učinkovine so kronični učinki na vodne organizme že dokazani, vendar za koncentracije, višje od tistih, v katerih so te v okolju. Pri tem je treba upoštevati dejstvo, da se zdravilne učinkovine v okolju nikoli ne pojavljajo kot posamezna učinkovina, temveč kot mešanica več spojin, torej kot starševske spojine, presnovki in razgradni produkti. Za mešanice različnih zdravilnih učinkovin so bili toksični učinki na različne vodne organizme (*Daphnia magna*, *Hydra attenuata*) dokazani tudi pri okoljsko pomembnih koncentracijah (Zupanc s sodelavci, 2013).

Kaj pa neželeni učinki na višje organizme? Da lahko zdravilne učinkovine nepredvidljivo vplivajo tudi na višje organizme, je bilo pokazano pri jastrebih v Indiji in Pakistanu. Visoka smrtnost treh vrst jastrebov iz rodu *Gyps* je bila posledica zastrupitve z zdravilno učinkovino diklofenak (Naklofen®). Jastrebom, ki so se prehranjevali s trupli živine, ki je bila zdravljena z diklofenakom, so odpovedale ledvice, kar je povzročilo njihov pogin in posledično zmanjšanje njihovega števila (Oaks s sodelavci, 2004).

Da bi se v Evropski uniji zagotovile zadostne količine kakovostne vode, je bila leta 2000 objavljena Vodna direktiva (Direktiva 2000/60/EC). V odločbi leta 2001 je bila podana lista 33 prednostnih snovi, ki predstavljajo tveganje za vodno okolje in ki jih je v površinskih vodah treba spremljati. Leta 2011 je Evropska komisija na seznam prednostnih snovi uvrstila še 15 dodatnih snovi, med katerimi so prvič tudi zdravilne učinkovine, na primer diklofenak, 17 β -estradiol in 17 α -etinilestradiol. Snovi pridejo na prednostno listo takrat, ko je na voljo dovolj dokazov o njihovih neželenih učinkih na okolje.

Glede na to, da se poraba zdravilnih učinkovin po svetu vsako leto veča in da se določene zdravilne učinkovine,



med katerimi sta diklofenak in karbamazepin, s konvencionalnim čiščenjem odpadnih voda oziroma biološkim čiščenjem ne odstranijo v zadostni meri, je verjetnost njihove pojavnosti v okolju večja.

Načini odstranjevanja zdravilnih učinkovin

Čistilne naprave so namenjene čiščenju gospodinjstskih, agroživilskih in industrijskih odpadnih voda. Cilj čiščenja je odstranjevanje organskih in anorganskih snovi v odpadnih vodah, da bi varovali okolje. Čiščenje odpadnih voda v čistilnih napravah je navadno sestavljeno iz treh stopenj, in sicer primarne, sekundarne ter terciarne. Prva stopnja je namenjena mehanskemu odstranjevanju suspendiranih snovi, v sekundarni in terciarni stopnji pa gre za biološko odstranjevanje snovi.

Odstranjevanje organskih snovi, med njimi zdravilnih učinkovin, v čistilni napravi lahko poteka z biološkimi ali abiotskimi procesi. Abiotski postopki vključujejo

mehanske (adsorpcija in absorpcija na odpadno blato ter striptiranje) in kemične postopke (koagulacija). S katerim postopkom se spojine odstranijo, je odvisno od njihovih fizikalno-kemičnih lastnosti, sestave odpadnih voda in čistilne naprave. Zdravilne učinkovine se najbolj odstranijo z biološkim procesom, ki je v osnovi izpolnjeno samočiščenje, ki navadno poteka v naravi in temelji na razgradnji snovi s pomočjo mikroorganizmov. Konvencionalni postopki biološkega čiščenja navadno vključujejo sisteme z uporabo suspendirane biomase ali biomase, pritrjene na fiksirane nosilce, na primer rotirajoče biološke kontaktorje in biofiltre.

Glede na to, da se nekatere zdravilne učinkovine s konvencionalnim biološkim čiščenjem ne odstranijo dovolj, je verjetnost njihove pojavnosti v okolju večja. Da bi preprečili vstop teh snovi v okolje, se ponujata dve rešitvi, in sicer preprečitev njihovega nepravilnega odlaganja ter izboljšanje postopkov čiščenja odpadnih voda. Od naštetih je zadnja možnost še najbolj uresničljiva, vključuje pa izboljšanje postopka biološkega čiščenja ali povezovanje biološkega z naprednimi postopki čiščenja. Izboljšanje konvencionalnega biološkega procesa vklju-

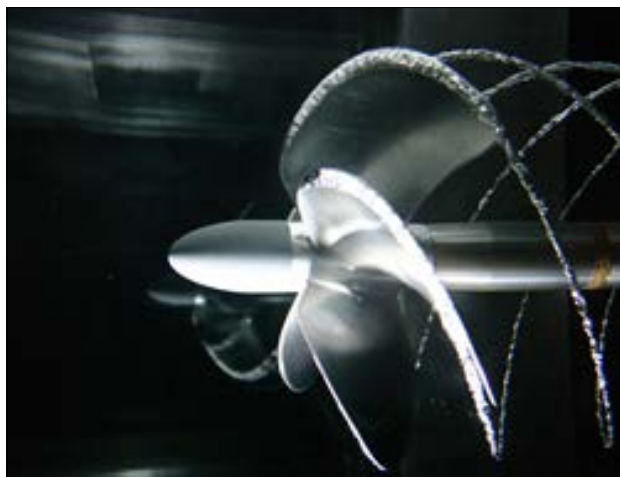
čuje uporabo procesov s pritrjeno biomaso na nosilcih, ki prosto plavajo, ali membranskih bioreaktorjev (MBR). Za procesa obstajajo raziskave, ki potrjujejo njuno boljšo učinkovitost v primerjavi s konvencionalnim biološkim čiščenjem z uporabo suspendiranega aktivnega blata. Napredni postopki čiščenja vključujejo fotokemične, kemične (fotolizo, ozonacijo in napredne oksidacijske postopke) ter mehanske procese (uporabo aktivnega oglja in membranske filtracije).

V zadnjem času je bilo veliko raziskav narejeno glede učinkovitosti naprednih oksidacijskih procesov (angleško *advanced oxidation processes* – AOP) za odstranjevanje zdravilnih učinkovin. AOP-ji so oksidacijski postopki, pri katerih gre za nastanek hidroksilnih radikalov ($\cdot\text{OH}$) *in situ*. $\cdot\text{OH}$ so zelo reaktivni in lahko neselektivno reagirajo z organskimi snovmi v odpadnih vodah, kar v najboljšem primeru vodi do popolne mineralizacije teh snovi. Raznolikost AOP-jev pomeni veliko različnih tehnik, ki se lahko uporabijo za čiščenje biološko težko razgradljivih odpadnih voda, saj se med različnimi tehnikami izbere najprimernejšo za določeno vrsto odpadnih voda. Količina nastalih hidroksilnih radikalov in s tem učinkovitost postopkov se lahko tudi poveča z dodatkom različnih oksidantov (H_2O_2 ali O_3) ali kombinacijo različnih postopkov ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ in $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). Najbolj preučevani AOP-ji vključujejo Fentonov postopek, foto-Fentonov postopek, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ in akustično kavitacijo. Poleg navedenih obstajajo tudi tehnologije, ki še niso bile raziskane za namene čiščenja odpadnih voda, obremenjenih z ostanki zdravilnih učinkovin. Primer takšne tehnologije je hidrodinamska kavitacija, ki so jo do zdaj raziskovali za različne namene, od uničevanja celic mikroorganizmov do priprave nanodelcev.

Da bi dosegli zadovoljive rezultate v smislu učinkovitosti odstranjevanja zdravilnih učinkovin, porabe časa in ekonomske izvedljivosti, morajo napredni postopki čiščenja konvencionalno čiščenje nadgraditi in ne zamenjati.

Kavitacija

Kavitacija je fizikalni pojav, ki označuje prehod iz kapljevine v plinasto fazo in nazaj v homogeno kapljevino. Razlog za nastanek kavitacije je krajevno zmanjšanje tlaka, pri čemer temperatura medija ostane približno nespremenjena. Fizikalno podoben pojav kavitaciji je vrenje. Razlika je le, da pri vrenju pride do uparjanja kapljevine pri približno konstantnem tlaku. Kavitacija se pojavlja v vseh vodnih turbinskih strojih, in sicer v vodnih črpalkah, vodnih turbinah ter na ladijskih vijakih. V večini primerov se inženirji želimo izogniti temu pojavu, saj med pojavom lokalno prihaja do ekstremnih razmer, ki lahko naš stroj poškodujejo. Pojav kavitacije je torej podoben vrenju, gre pa za tako imenovano vrenje pri konstantni temperaturi. Če vodi dovolj znižamo tlak pri na primer 20 °C, bo ta zavrela, to pa se dogaja na lopaticah turbinskih strojev. Kadar gre lopatica dovolj hitro skozi vodo, za njo nastane



Slika 2: Primer kavitacije na ladijskem propelerju
Figure 2: Example of cavitation on a ship propeller

podtlak in voda se tam upari, kar se kaže kot množica mehurčkov za na primer ladijskim vijakom.

Kavitacijo, ki jo je Parsons prvi začel sistematično preučevati v 19. stoletju, so imeli raziskovalci do nedavnega za fizikalni pojav, ki ima v veliki meri le negativne posledice. Do danes pojav še vedno ni popolnoma raziskan, vendar se kljub negativnim posledicam, kot so vibracije, hrup, erozija in zmanjšanje moči strojev, namensko uporablja za čiščenje težko dostopnih površin na primer nakita, v medicini in pri čiščenju odpadnih voda.

Lokalno gledano je kavitacija v fazi rasti kavitacijskih mehurčkov proces uparjanja in razpenjanja plinov, v fazi kolapsiranja kavitacijskih mehurčkov pa je proces kondenzacije in stiskanja plinov. Med rastjo kavitacijskih struktur te pobirajo energijo iz okoliške kapljevine, ki se pozneje ob kolapsu sprosti na več načinov:

- ob simetričnem kolapsu kavitacijskega mehurčka pride do tlačnih pulzacij velikostnega reda več 100 barov;
- ob asimetričnem kolapsu kavitacijskega mehurčka pride do tako imenovanega mikrocurka, ki ima hitrost velikostnega reda več 100 m/s;
- ob simetričnem kolapsu se sproščajo tudi izjemno visoke temperature, ki lahko dosegajo vrednosti več 1000 °C (teoretično izračunano), vendar trajajo zelo kratek čas, v rangu 1 μ s pa se temperatura vrne na temperaturo okoliške kapljevine.

Znano je tudi, da med kavitacijo molekule vode disociirajo na OH in H-radikale, ki lahko reagirajo z drugimi spojinami v okoliški kapljevini. S pomočjo teh ekstremnih razmer, ki se dogajajo med pojavom, lahko poškodujemo različne vrste bioloških struktur, kot so bakterije in virusi, s pomočjo nastalih radikalov pa lahko tudi povzročimo, da se v veliki meri odstranijo prisotne zdravilne učinkovine.

Glede na nastanek v osnovi ločimo dve vrsti kavitacije, in sicer hidrodinamsko ter akustično kavitacijo. Pri akustični kavitaciji pride zaradi akustičnih valov do nihanja kaplje-

vine, pri čemer se zaradi raztezanja in krčenja pojavijo območja nizkega tlaka. Če tlak pade pod uparjalni tlak, se kapljevina tam upari. Pri hidrodinamski kavitaciji pride lokalno do znižanja tlaka zaradi geometrije obtekaajočega telesa. Zaradi spremembe geometrije toka se lokalno spremeni hitrost toka, kar ima za posledico spremembo tlaka. Če tlak pade pod uparjalno vrednost, pride do kavitacije. Akustična kavitacija se navadno generira namensko za čiščenje ali v medicini, hidrodinamska kavitacija pa se večinoma pojavlja v vodnih turbinskih strojih nezaželeno zaradi nepravilne zasnove stroja ali obratovalnih pogojev stroja.

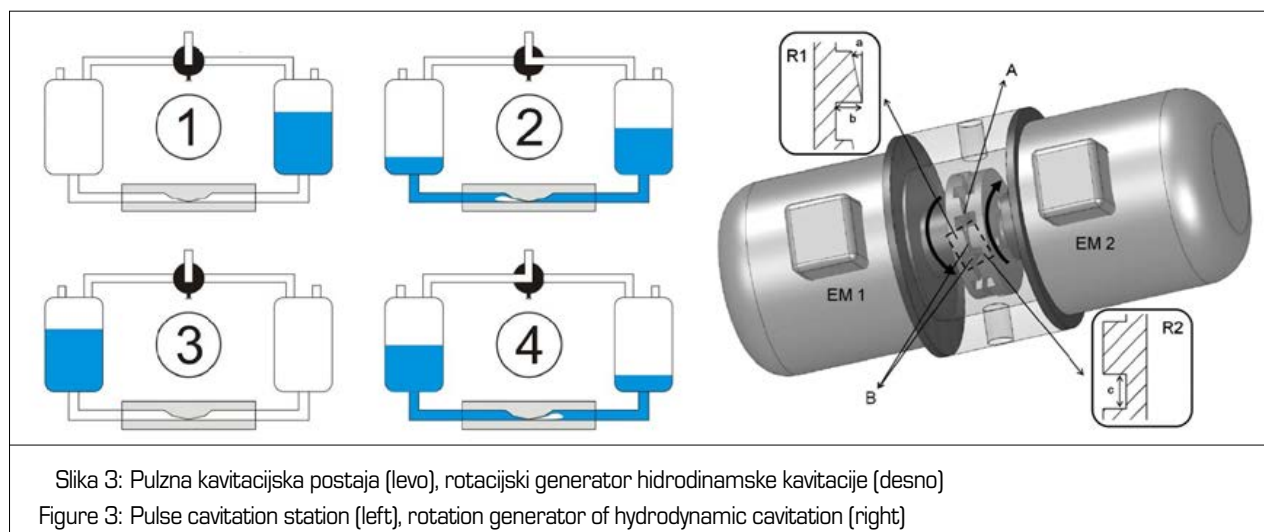
Eksperimentalno delo in rezultati

Pri izvedbi eksperimentov smo se osredotočili na odstranjevanje šestih zdravilnih učinkovin, in sicer ibuprofena, naproksena, ketoprofena, karbamazepina, diklofenaka ter klofibrinske kisline, s pomočjo hidrodinamske kavitacije. Hidrodinamsko kavitacijo smo tvorili v dveh različno zasnovanih kavitacijskih postajah. Prva tako imenovana pulzna kavitacijska postaja je bila zasnovana za preučevanje mehanizmov odstranjevanja želenih snovi in v takšni zasnovi ni primerna za realno aplikacijo. Druga tako imenovana rotacijska kavitacijska postaja je bila zasnovana za preučevanje čiščenja odpadnih voda, katere zasnova je primerna za morebitno delovanje na realnih sistemih v praksi.

Pulzna kavitacijska postaja (slika 3 – levo) je zasnovana iz dveh rezervoarjev, ki sta povezana s simetrično Venturijevo zožitvijo. Venturijeva šoba je zožitev, v kateri pride do pospešitve toka in posledično do zmanjšanja tlaka. Pretok v Venturijevi zožitvi se ustvari le s tlačno razliko med rezervoarjema. S posebnim pnevmatskim ventilom in programsko opremo tako lahko računalniško nadziramo delovanje celotne naprave, ki deluje tako, da v enega izmed rezervoarjev natočimo naš vzorec in ga nadzorovano potiskamo skozi zožitev v eno in drugo

smer, kjer se ustvari kavitacija. Po želenem številu ciklov vzorec iztočimo iz rezervoarja in ga analiziramo. Razlog za predstavljeno zasnovo kavitacijske postaje je v tem, da se znebimo morebitnega vpliva obtočne črpalke na naš vzorec.

Rotacijska kavitacijska postaja je odprtega, krožnega tipa, sestavljajo pa jo rotacijski generator kavitacije (slika 3 – desno), obtočna črpalka, ki poganja medij po sistemu, prenosnik toplote, s katerim nadziramo temperaturo v postaji, in rezervoar, odprt na okoliški tlak. Rotacijski generator hidrodinamske kavitacije sestavlja soosno, nasproti vrteča se rotorja (R1) in (R2), vsakega pa poganja svoj elektromotor (EM1) in (EM2). Rotorja sta zaprta z ohišjem stroja z izdelanima vtokom in iztokom. Za pretočnost stroja mora skrbeti dodatna zunanja črpalka, ki lahko potiska ali sesa obdelovalno vodo skozi pretočni trakt stroja. S pomočjo različne vgradnje zunanje črpalke je mogoče v rotacijskem generatorju hidrodinamske kavitacije ustvariti višji ali nižji statični tlak. Rotor stroja predstavlja okrogli disk z radialnimi utorji in tako imenovanimi zobmi. Globina utorov na rotorju je lahko poljubna, odvisno od velikosti izvedbe celotnega stroja. Prav tako je poljubno število utorov na rotorju. Število utorov na enem in drugem rotorju je lahko enako ali različno. Med čelnima ploskvama dveh rotorjev se med nasproti ležečimi utori in zobmi oblikuje posebna reža, katere geometrija zaradi kinematike rotorjev povzroča lokalno znižanje statičnega tlaka v reži, v kateri posledično prihaja do kavitacije. Intenzivnost kavitacije je pri stalnih hidrodinamskih pogojih stroja odvisna od oblike reže in kinematike rotorjev. Rotor ima lahko ravne zobe, v tem primeru je čelna ploskev zob vzporedna s čelno ploskvijo utorov, lahko pa ima tudi zobe, katerih čelna ploskev je pod določenim kotom glede na čelno ploskev utorov. Kombinacija dveh rotorjev je lahko poljubna, in sicer sta lahko rotorja z ravnimi zobmi ali rotor z ravnimi zobmi in rotor s poševnimi zobmi. Pri kombinaciji rotorja z ravnimi in poševnimi zobmi se med čelnimi ploskvama nasproti ležečih zob oblikuje Venturijevi šobi podobna reža, posledica tega pa je agresivnejša kavitacija.



Obsežna eksperimentalna študija na področju preučevanja odstranjevanja zdravilnih učinkovin s pomočjo hidrodinamske kavitacije je bila sestavljena iz treh sklopov:

- uporabe pulzne kavitacijske postaje na vzorcih destilirane vode in dodanih zdravilnih učinkovin;
- uporabe rotacijske kavitacijske postaje na vzorcih destilirane vode in dodanih zdravilnih učinkovin;
- uporabe rotacijske kavitacijske postaje na vzorcih realnih odpadnih voda iz centralne čistilne naprave v Ljubljani.

Pri vseh izvedenih eksperimentih so se nadzirali hidrodinamski parametri kavitacije, in sicer obseg ter agresivnost, povezana s tlačnimi pulzacijami, dodajale so se različne količine vodikovega peroksida (H_2O_2) in spreminjala sta se obratovalna temperatura in čas izpostavljenosti vzorca kavitaciji. Količina zdravilnih učinkovin je bila pri vseh eksperimentih nespremenjena in je bila $1\mu g$ vsake učinkovine na liter vzorca, razen pri realni vodi iz čistilne naprave v Ljubljani.

Rezultati, pridobljeni na pulzni postaji (preglednica 1), prikazujejo odstotek odstranitve posamezne zdravilne učinkovine pri različnem času izpostavljenosti kavitaciji in različnih količinah dodanega H_2O_2 . Eksperimenti so bili izvedeni v destilirani vodi pri temperaturi okolice. Višji odstotek pomeni višjo stopnjo odstranitve izbrane zdravilne učinkovine oziroma boljše očiščeno vodo.

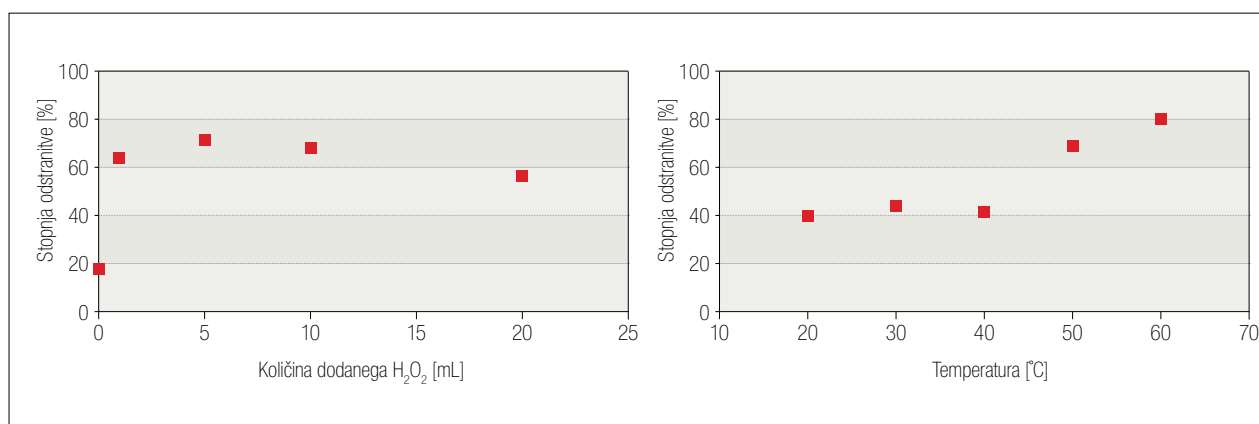
Rezultati, prikazani na sliki 4, prikazujejo odstotek povprečne odstranitve za šest zdravilnih učinkovin v destilirani vodi, katere čas izpostavljenosti kavitaciji je bil 15 minut. Diagram, ki prikazuje odvisnost odstranitve od količine dodanega H_2O_2 , je bil pripravljen pri temperaturi $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Ugotovilo se je, da je eden glavnih mehanizmov za odstranitev zdravilnih učinkovin povezan s tvorbo prostih radikalov med kavitacijo. Z dodajanjem vodikovega peroksida se povzroči povečanje tvorbe prostih radikalov in se tako doseže višja odstranitev izbranih zdravilnih učinkovin, vendar pa lahko prevelike količine vodikovega peroksida dosežejo nasproten učinek. V okviru študije se je ugotovilo, da za vsako zdravilno učinkovino obstaja optimalna količina dodanega vodikovega peroksida, ki v kombinaciji s hidrodinamsko kavitacijo doseže največji učinek odstranitve posamezne učinkovine.

Pri raziskovanju vpliva temperature na učinkovitost odstranjevanja izbranih učinkovin se je ugotovilo, da temperatura, pri kateri poteka kavitacija, zelo vpliva na učinkovitost odstranjevanja. Raziskoval se je vpliv temperature med 20 in $60\text{ }^\circ\text{C}$ in ugotovilo se je, da je pri višji temperaturi višja stopnja odstranitve izbranih učinkovin. Ni povsem raziskano, kako temperatura vpliva na proces odstranjevanja, saj le visoka tempe-

Čas kavitacije (min)	15			30			60		
Količina dodanega 30-odstotnega H_2O_2 (ml)	0	20	40	0	20	40	0	20	40
Klofibrinska kislina	10	19	16	18	45	9	27	23	10
Ibuprofen	6	10	8	11	48	20	14	19	19
Naproksen	49	77	52	74	86	74	81	99,9	91
Ketoprofen	0	24	20	13	52	28	26	29	15
Karbamazepin	1	24	10	20	72	3	24	89	24
Diklofenak	32	35	36	45	77	47	53	99,9	64

Preglednica 1: Rezultati odstranitve posameznih zdravilnih učinkovin pri različnih pogojih na pulzni kavitacijski postaji v odstotkih
Table 1: Results of the removal of individual pharmaceuticals in different operating conditions at the pulse cavitation station (in %)



Slika 4: Povprečni rezultati odstranitve šestih zdravilnih učinkovin v odvisnosti od temperature in količine dodanega H_2O_2 v odstotkih
Figure 4: Average results of the removal of all six pharmaceuticals in temperature and H_2O_2 dependence tests (in %)

ratura brez prisotnosti kavitacije nima velikega vpliva na izbrane zdravilne učinkovine. Ena izmed razlag je, da temperatura vpliva na lastnosti kavitacije in tako posredno vpliva na odstranjevanje.

Podrobnosti eksperimentov in rezultatov so predstavljene v publikacijah Zupanc s sodelavci leta 2013, Petkovšek s sodelavci leta 2013 in Zupanc s sodelavci leta 2014.

Sklepne misli

Dejstvo je, da so zdravilne učinkovine v okolju in da njihov najpomembnejši vir predstavljajo iztoki čistilnih naprav. Nekatere izmed zdravilnih učinkovin imajo tudi dokazane škodljive učinke na organizme v okolju. Da bi varovali okolje, je torej treba njihovo vstopanje v okolje preprečiti. Ena izmed možnosti je nadgradnja biološkega čiščenja odpadnih voda z nebiološkimi postopki, ki bi zagotavljali bolj učinkovito čiščenje.

V predstavljeni študiji smo pokazali, da se lahko zdravilne učinkovine, odporne na konvencionalno biološko čiščenje, na primer karbamazepin in diklofenak, v visoki meri odstranijo z uporabo hidrodinamske kavitacije z dodatkom vodikovega peroksida. Pokazali smo, da je učinkovitost odstranjevanja odvisna od konstrukcije postaje za tvorbo hidrodinamske kavitacije, od temperature, dodatka vodikovega peroksida in fizikalno-kemičnih lastnosti preučevanih spojin. To nakazuje, da lahko s spreminjanjem konstrukcije postaje za tvorbo hidrodinamske kavitacije in boljšega razumevanja, kako posamezni parameter vpliva na učinkovitost, to še povečamo. Nekatere biološko obstojne zdravilne učinkovine so že na listi prednostih snovi Vodne direktive (Direktiva 2000/60/EC), zato je toliko pomembneje, da se raziskujejo različni nebiološki postopki čiščenja, ki bi pripomogli k učinkovitejšemu čiščenju odpadnih voda. Rezultati predstavljene študije kažejo, da ima hidrodinamska kavitacija veliko možnosti za dopolnitev bioloških postopkov čiščenja in bo v prihodnje še predmet številnih raziskav.

Viri in literatura

1. Petkovšek, M., Šarc, A., Dular, M., Širok, B., 2013. Kavitacija kot alternativa za odstranjevanje bakterije Legionele – tihe nevarnosti v vodovodnih sistemih. *Ujma* 27 (2013) 159–164.
2. Oaks s sodelavci, 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427 (2004) 630–633.
3. Zupanc, M., 2013. Odstranjevanje ostankov zdravilnih učinkovin iz odpadnih vod z biološkimi in naprednimi oksidacijskimi procesi. Doktorska disertacija (Mednarodna podiplomska šola Jožef Stefan), Ljubljana, 2013.
4. Direktiva 2000/60/EC. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council - EU Water Framework Directive. *Official Journal of the European Communities* L 327, 1–72 (2000).
5. Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Blažeka, Ž., Heath, E., 2013. Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonic Sonochemistry* 20 (2013) 1104–1112.
6. Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Stražar, M., Heath, E., 2014. Shear-induced hydrodynamic cavitation as a tool for pharmaceutical micropollutants removal from urban wastewater: *Ultrasonic Sonochemistry* 21 (2014) 1213–1221.
7. Petkovšek, M., Zupanc, M., Dular, M., Kosjek, T., Heath, E., Kompare, B., Širok, B., 2013. Rotation generator of hydrodynamic cavitation for water treatment. *Separation and Purification Technology* 118 (2013) 415–423.