

Właściwości detoksykacyjne węgla wiklinowego i

Dr hab. inż. Izabela Kruszelnicka, prof. PP

Dr hab. inż. Dobrochna Ginter-Kramarczyk

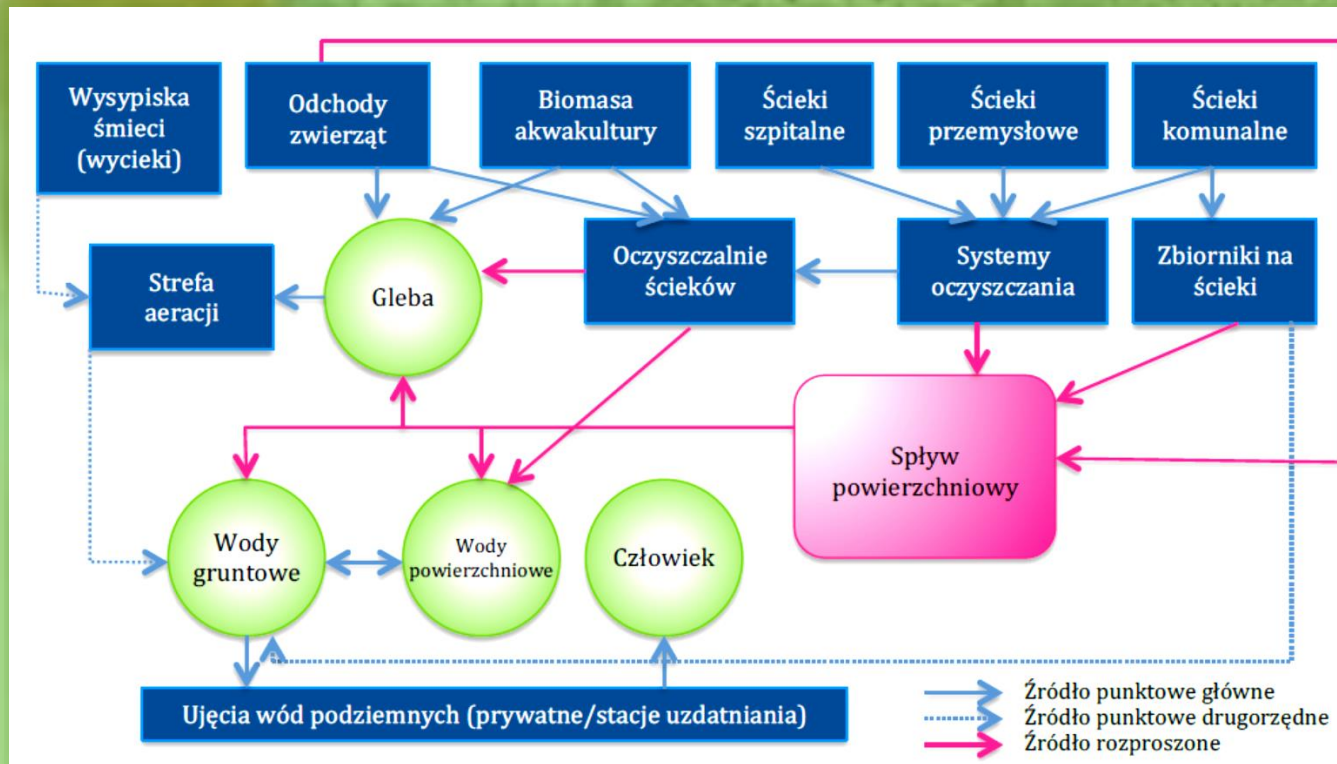
Dr hab. inż. Joanna Zembruska

Politechnika Poznańska

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

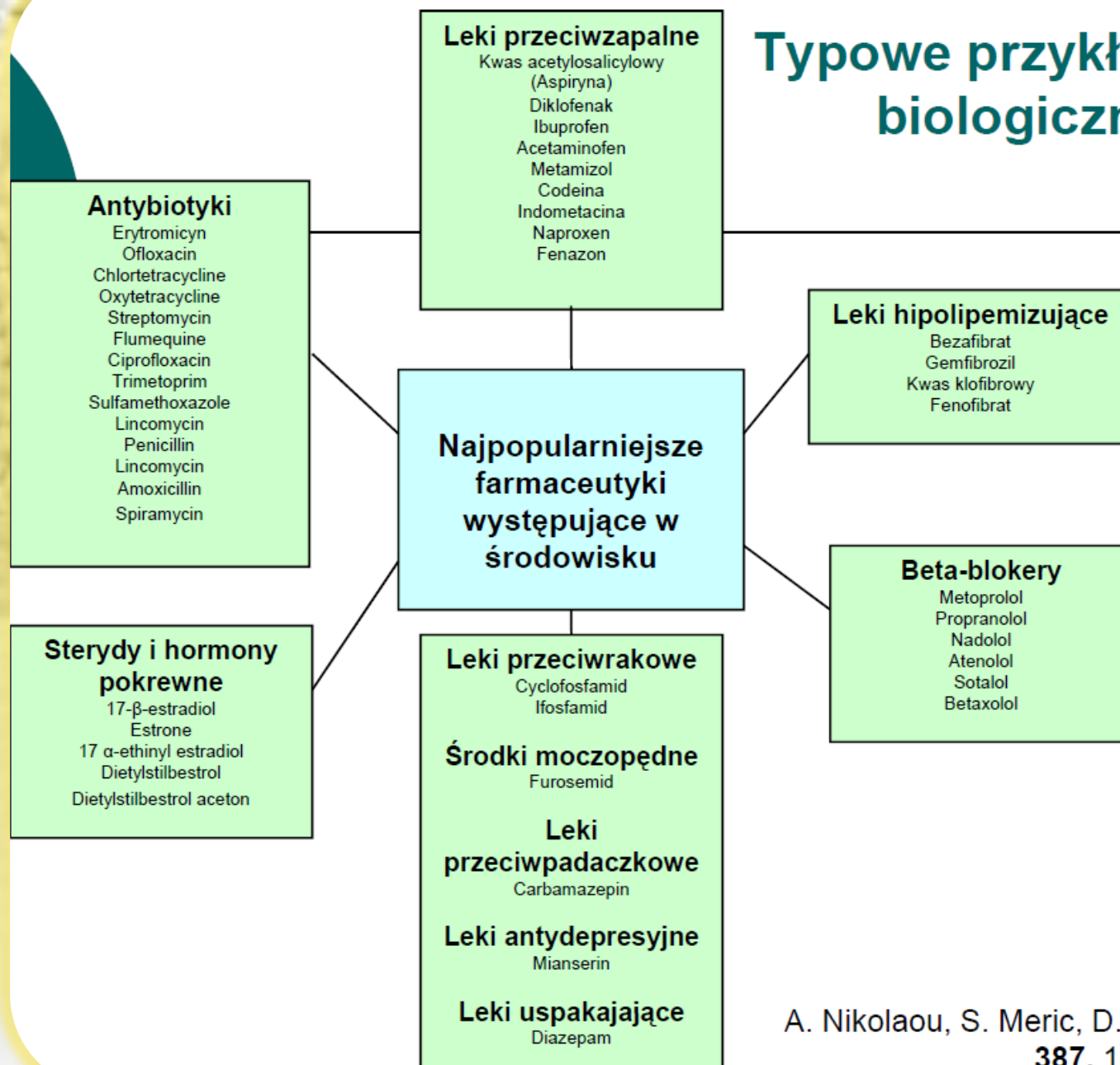
Wydział Technologii Chemicznej

Źródła emisji farmaceutyków do środowiska

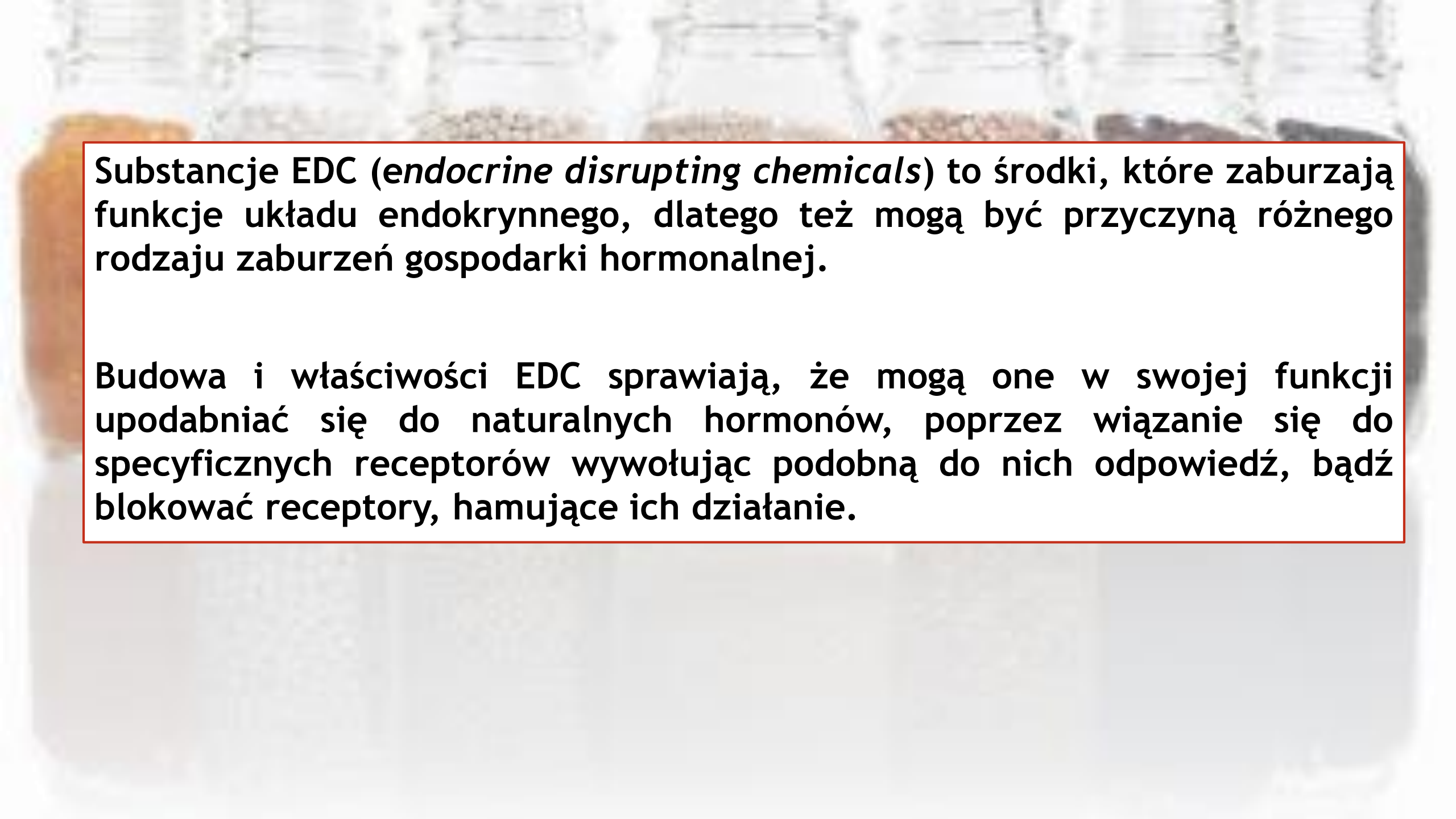


- ✓ Produkcja odpowiednich preparatów i oddziaływanie na środowisko zakładów przemysłu farmaceutycznego i weterynaryjnego,
- ✓ Zrzucanie do środowiska dużej ilości przeterminowanych środków (bez ich utylizacji) zarówno z gospodarstw domowych (na małą skalę), jak i ściekami i odpadami szpitalnymi (na znacznie większą skalę),
- ✓ Wydalanie pozostałości leków i ich metabolitów przez ludzi zwierzęta.

Typowe przykłady związków biologicznie aktywnych środowisku



A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 1225 (2007)

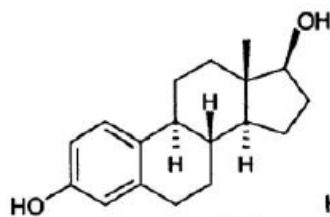
The background of the slide features a blurred image of laboratory glassware, including several Erlenmeyer flasks and beakers. These vessels contain liquids of various colors, such as orange, yellow, and brown, suggesting chemical experiments or biological assays. The glassware is arranged in a way that creates a sense of depth and scientific activity.

Substancje EDC (*endocrine disrupting chemicals*) to środki, które zaburzają funkcje układu endokrynnego, dlatego też mogą być przyczyną różnego rodzaju zaburzeń gospodarki hormonalnej.

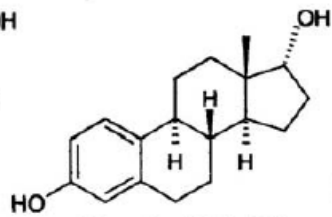
Budowa i właściwości EDC sprawiają, że mogą one w swojej funkcji upodabniać się do naturalnych hormonów, poprzez wiązanie się do specyficznych receptorów wywołując podobną do nich odpowiedź, bądź blokować receptory, hamując ich działanie.

Budowa strukturalna naturalnych i syntetycznych związków endokrynnych

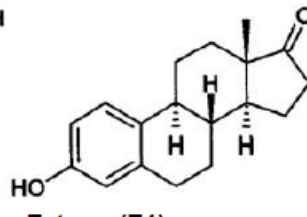
Naturalne



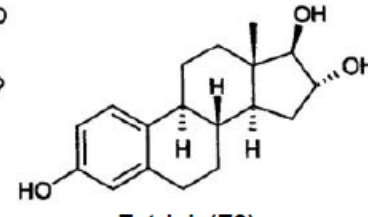
17β-estradiol (E2)
MM 272.37



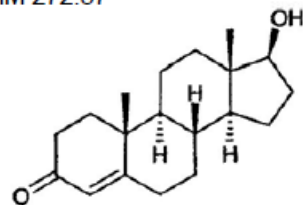
17α-estradiol (α-E2)
MM 272.37



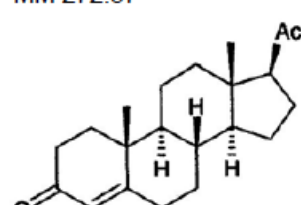
Estron (E1)
MM 270.36



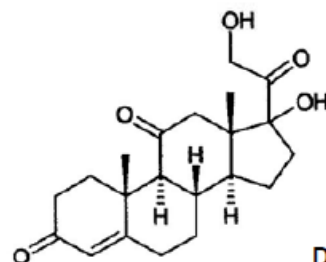
Estriol (E3)
MM 288.37



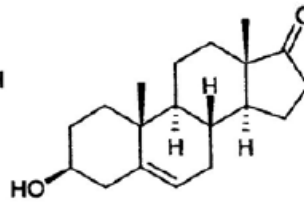
**Testosteron
(Test)**
MM 288.4



**Progesteron
(Pg)**
MM 314.45

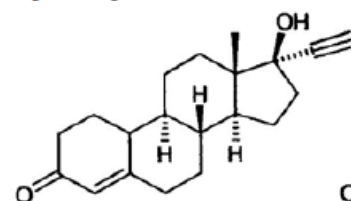


Kortyzon (Cor)
MM 360.5

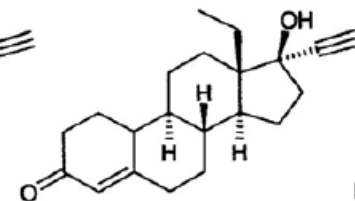


Dehydroepiandrosteron (DHEA)
MM 288.42

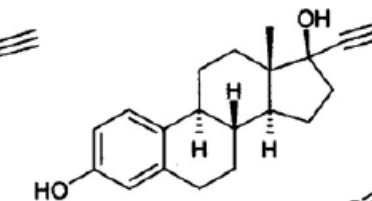
Syntetyczne



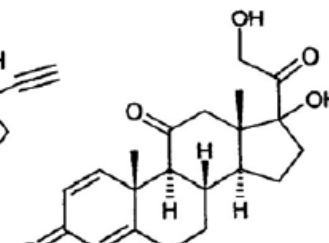
Noretyndron (Nore)
MM 298.41



**Lewonorgestrol
(LNor)**
MM 312.44



**17α-etynyloestradiol
(EE2)**
MM 296.39



**Prednizon
(Pd)**
MM 358.43

E. Vulliet, J. B. Baugros, M. M. Flament-Waton, M. F. Grenier-Loustalot, *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 2143-2151 (2007)

Zawartość estrogenów w badanych wodach powierzchniowych

Lokalizacja	Zawartość estrogenów, ng/dm ³		
	Estron	Estradiol	Etinyloestradiol
Odra	1,3	gom.	gom.
Wisła	gom.	1,3	gom.
Kanał Gliwicki	1,1	gom.	gom.

gom. - granica oznaczenia metody wynosiła 0,5÷1,0 ng/dm³

Antybiotyki mogą mieć

- **Szerokie Spektrum Działania**
 - Działają na wiele różnych gatunków bakterii, np. penicylina
- **Wąskie Spektrum Działania**
 - Działają tylko na konkretne gatunki bakterii, np. izoniazyd

Istnieją 2 podstawowe sposoby działania antybiotyków:

- **Bakteriobójcze**
 - Zabijają bakterie
- **Bakteriostatyczne**
 - Hamują podziały i wzrost bakterii



Zjawisko oporności bakterii na antybiotyki przewidział już Fleming – odkrywca penicyliny

[...] Mogą nadejść czasy, gdy penicylina będzie mogła być kupiona przez każdego w sklepie. Istnieje więc niebezpieczeństwo, że nieświadomy [...] człowiek będzie ją przyjmował w zbyt niskiej dawce i drobnoustroje poddawane nieodpowiednim dawkom leku staną się odporne.[...]

A. Fleming, Penicillin,

Wykład podczas ceremonii wręczenia Nagrody Nobla, 11 grudnia 1945 r.

- ▶ Antybiotyki są metabolizowane w organizmach tylko częściowo i w związku z tym zostają wydalone razem z kałem np. do ścieków (Hirsch i in., 1999, Brown i in., 2006, Gulkowska i in., 2008) lub też wód poprodukcyjnych z gospodarstw rybackich (Zou i in., 2011, Buschmann i in., 2012, Gao i in., 2012) jako leki macierzyste bądź też ich metabolity.
- ▶ Te rozpuszczalne komponenty są w niewielkim stopniu usuwane w procesie oczyszczania ścieków (Brown i in., 2006, Batt i in., 2006) i mogą przedostawać się do wód powierzchniowych stanowiących odbiorniki ścieków oczyszczonych.
- ▶ Ich stężenie w wodach jest najczęściej niewielkie [Jiang i in., 2011, Zou i in., 2011, Harnisz, 2013] jednak w długiej perspektywie także dawki podprogowe leków mogą powodować nabieranie oporności na nie.

- 
- ▶ **Antybiotyki i ich produkty transformacji (TPs) wkraczając do środowiska mogą zmieniać struktury zbiorowisk bakteryjnych [Aminov i Mackie, 2007, Baran i in., 2011] co ma ścisły związek z funkcjonowaniem ekosystemu [Schmitt i in., 2004, Costanzo i in., 2005, Thiele-Bruhn i Beck, 2005].**
 - ▶ **Ich obecność w środowisku, nawet w dawkach podprogowych, może się wiązać z chroniczną toksycznością. Dodatkowo, produkty fototransformacji antybiotyków mogą być bardziej toksyczne dla mieszkańców środowisk naturalnych niż leki macierzyste [Jiao i in., 2008].**
 - ▶ **Wiele antybiotyków ulega bezpośredniej fotolizie w środowisku, wśród nich można wymienić także penicyliny i tetracykliny. Możliwość synergistycznego wzrostu toksyczności mieszaniny leków i ich TPs nie powinna być ignorowana i należy ją intensywnie badać.**

Maksymalne koncentracje antybiotyków (ng/L) w środowisku wodnym

Grupa	Antybiotyki	Ścieki oczyszczone	Wody powierzchniowe	Wody podziemne
Penicyliny	Penicylina	200	3	
	Piperacylina		48	
Makrolidy	Azytromycyna		3	
	Erytromycyna	6000	1700	49
	Klarytromycyna	328	260	
Fluorochinolony	Ciprofloksacyna		30	
	Norfloksacyna		120	
	Ofloksacyna	82	20	
Sulfonamidy	Sulfametokaszol	2000	1900	470
	Sulfametazin		220	160
	Sulfadiazin			17
tetracykliny	Tetracyklina		110	
	Chlorotetracyklina		690	
	Oxytetracyklina		340	

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) to grupa leków o właściwościach przeciwzapalnych, przeciwbólowych i przeciwgorączkowych.

▶
Działanie niesteroidowych leków przeciwzapalnych polega na hamowaniu aktywności enzymu cyklooksygenazy (COX). Wyróżnia się dwa rodzaje tego enzymu - COX-1 i COX-2. Oba biorą udział w syntezie prostaglandyn - przekźników, które pobudzają receptory bólowe, a także przyczyniają się do powstawania gorączki i obrzęków.

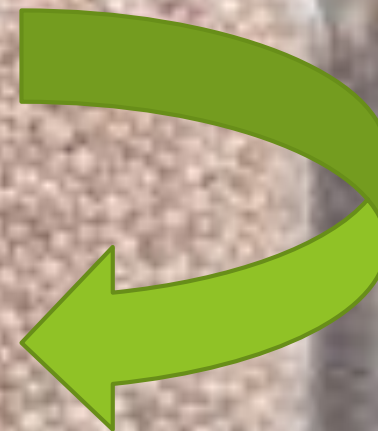
▶
NLPZ hamując aktywność cyklooksygenazy, doprowadzają do zmniejszenia wytwarzania prostaglandyn, co powoduje zmniejszone odczuwanie bólu, a także zmniejszenie obrzęków i gorączki.

**Wyniki badań obecności NLPZ -
BADANIA WŁASNE**



Stężenia poszczególnych NLPZ w próbkach ścieków surowych i oczyszczonych

	µg/L±SD				
	ibuprofen	naproxen	fenotrofen	ketoprofen	tolmentin
Marzec s	10,801±0,584	16,608±0,898	0,007±0,001	15,297±0,828	4,470±0,242
Marzec o	0,034±0,002	0,094±0,005	0,007±0,001	0,141±0,008	2,078±0,112
Kwiecień s	0,558±0,030	5,385±0,291	0,026±0,001	9,608±0,520	0,128±0,007
Kwiecień o	0,009±0,000	0,072±0,004	0,004±0,001	0,094±0,005	0,233±0,013
Maj s	0,558±0,030	5,052±0,273	0,022±0,001	3,908±0,211	0,128±0,007
Maj o	0,025±0,001	0,028±0,002	0,026±0,001	0,063±0,003	0,002±0,000
czerwiec s	32,822±1,776	6,386±0,345	0,018±0,001	7,502±0,406	0,115±0,006
czerwiec o	0,018±0,001	0,047±0,003	0,013±0,001	0,112±0,006	0,076±0,004



W próbkach ścieków oczyszczonych i surowych wykryto i oznaczono ilościowo wszystkie badane związki z grupy NLPZ.

W ściekach surowych w całym okresie badań zaobserwowano, że farmaceutykami, które występują w największych ilościach niezależnie od miesiąca są: naproxen oraz ketoprofen.

Natomiast w przypadku ścieków oczyszczonych przez cały okres monitoringu wszystkie NLPZ występują na niskim poziomie, nie przekraczającym 0,3 µg/L, (wyjątek stanowi tolmetin w marcu - jego stężenie wyniosło 2 µg/L).

Obecność leków w ściekach oczyszczonych świadczy o niecałkowitej eliminacji tych zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków.

s- ścieki surowe, o- ścieki oczyszczone

Rozkład stężenia NLPZ Warcie (Poznań)

Rodzaj próbki	Miesiąc	Ketoprofen	Ibuprofen	Fenoprofen	Naproxen	Paracetamol
		[ng/l±SD]				
Warta 2012	marzec	2,00±0,16	23,20±1,78	7,10±0,59	12,10±0,65	4,60±0,39
	kwiecień	1,80±0,14	28,50±2,19	6,10±0,51	65,00±3,48	13,50±1,14
	maj	12,30±0,97	25,00±1,92	5,30±0,44	8,20±0,44	67,60±5,72
	czerwiec	41,40±3,28	99,30±7,62	19,10±1,59	12,60±0,68	51,60±4,37
	lipiec	12,30±0,97	16,80±1,29	18,10±1,50	14,70±0,79	2,90±0,25
	sierpień	0,40±0,03	13,10±1,00	9,00±0,75	9,60±0,51	18,60±1,57
	wrzesień	5,20±0,41	20,00±1,55	3,40±0,28	54,70±2,93	9,50±0,80
	październik	2,50±0,20	22,10±1,70	1,10±0,09	11,10±0,59	3,30±0,28
	listopad	2,90±0,23	25,90±1,99	1,30±0,11	13,00±0,70	3,90±0,33
	grudzień	20,70±1,64	34,40±2,64	9,10±0,76	13,70±0,73	107,20±9,08

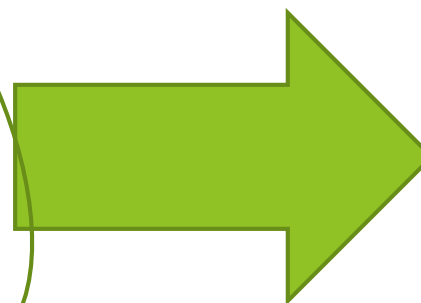
Jak zminimalizować obecność antybiotyków i hormonów i innych substancji lekowych w środowisku?

- Zwiększenie świadomości społeczeństwa
 - Monitoring środowiska
- Ograniczenie konsumpcji
- Współpraca naukowców z różnych dziedzin nauki
- Wprowadzenie regulacji prawnych dot. dopuszczalnych stężeń farmaceutyków
- Separacja ścieków u źródła (np.: separacja uryny)
 - Hybrydyzacja metod oczyszczania ścieków

Metody oczyszczania ścieków farmaceutycznych

konwencjonalne

biologiczne: tlenowe, beztlenowe;
fizykochemiczne i chemiczne;
kombinowane;



zaawansowane

procesy pogłębionego utleniania (AOPs)

- bez wspomagania UV,
- ze wspomaganiem UV,
- katalityczne – np. z wykorzystaniem TiO_2

zintegrowane metody chemiczno-biolog. utleniania

Związki tego typu mogą w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków:

- ▣ ulec biodegradacji do dwutlenku węgla i wody,
- ▣ ulec adsorpcji na osadach dennych (związki liofilowe i trudno rozkładalne),
- ▣ w postaci niezmienionej lub hydrofilowych metabolitów trafić do środowiska.

Oczyszczanie konwencjonalne

Wstępne oczyszczanie: zastosowanie koagulantów soli ginu i żelaza zwiększa skuteczność procesu:

- ▣ beta-blokery 20%-45%
- ▣ karbamazepina 20%-35%

Oczyszczanie biologiczne:

- ▣ ibuprofenu 90%
- ▣ -beta-blokerów 49%

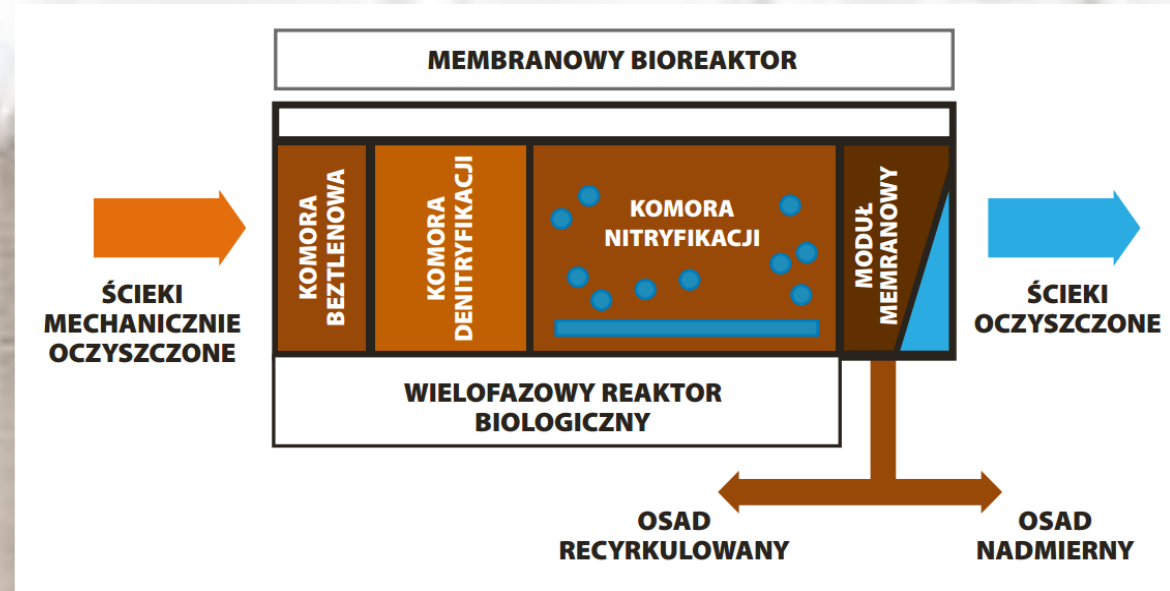
Zakres eliminacji farmaceutyków w reaktorze SBR:

- ▣ antybiotyki >80%
- ▣ NLPZ 40%-79%
- ▣ regulatory tłuszczu 40% - 79%
- ▣ beta - blokery - brak danych
- ▣ leki układu nerwowego < 39%

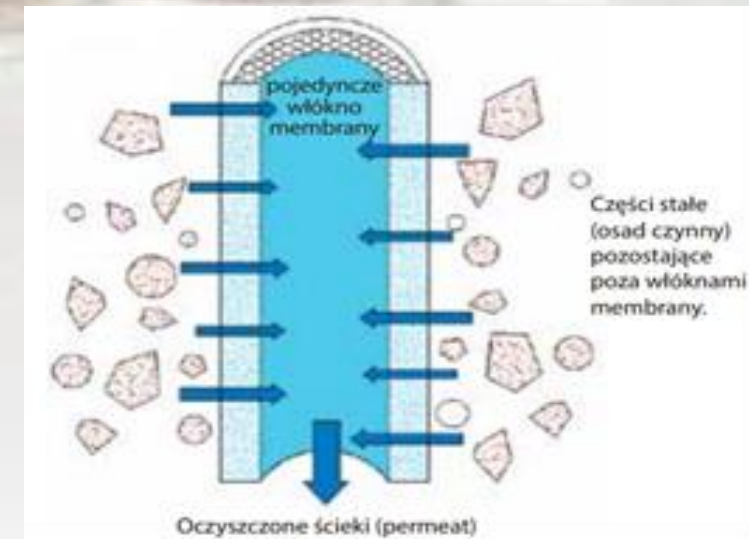
Bioreaktor membranowy

- ibuprofenu - $97 \pm 4\%$,
- bezafibratu - $91 \pm 4\%$.
- antybiotyki 40% - 79%
- regulatory tłuszczu > 80%
- estrogeny 40%- 79%
- beta - blokery 40% – 79%
- środki cieniujące 40% - 79%
- leki układu nerwowego < 39%

Schemat technologiczny bioreaktora membranowego MBR



Schemat przepływu ścieków przez pojedyncze włókno membrany



Metody oczyszczania ścieków farmaceutycznych

► konwencjonalne

biologiczne: tlenowe, beztlenowe;

fizykochemiczne i chemiczne;

kombinowane;

► zaawansowane

► procesy pogłębionego utleniania (AOPs)

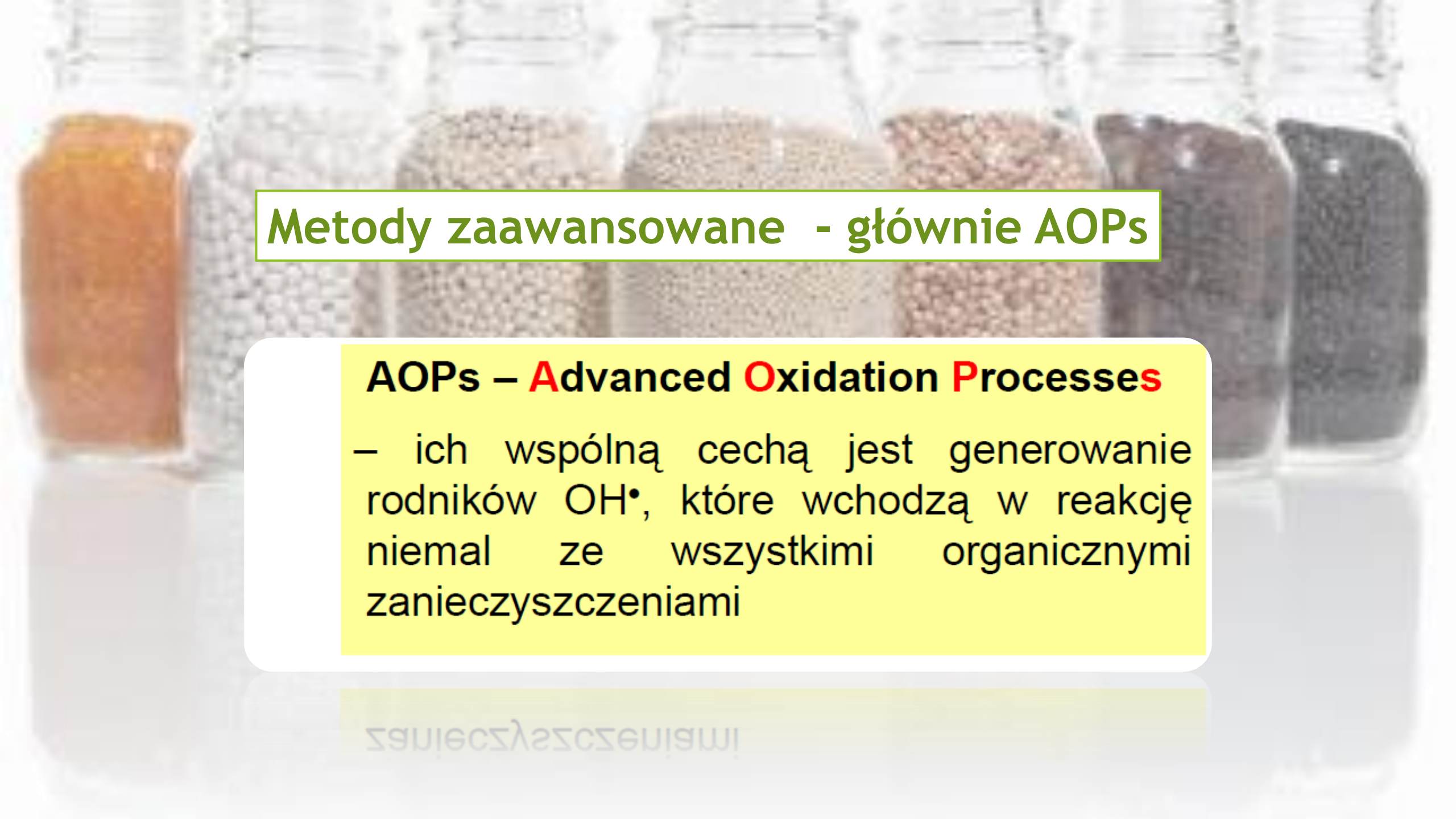
- bez wspomagania UV,

- ze wspomaganiem UV,

- katalityczne – np. z wykorzystaniem TiO_2

► zintegrowane metody chemiczno-biolog. utleniania





Metody zaawansowane - głównie AOPs

AOPs – **A**dvanced **O**xidation **P**rocesses

- ich wspólną cechą jest generowanie rodników $\text{OH}^\bullet$, które wchodzi w reakcję niemal ze wszystkimi organicznymi zanieczyszczeniami

zanieczyszczeniami

PRZYKŁADY KONFIGURACJI PROCESÓW AOPs

Proces UV/O₃



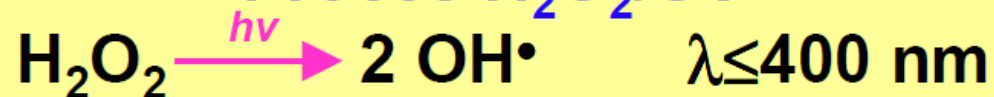
Proces H₂O₂/O₃



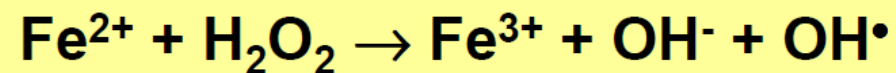
Proces UV/O₃/H₂O₂

- połączenie systemów UV/O₃ i H₂O₂/O₃
- zwiększona szybkość generowania rodników OH[•]

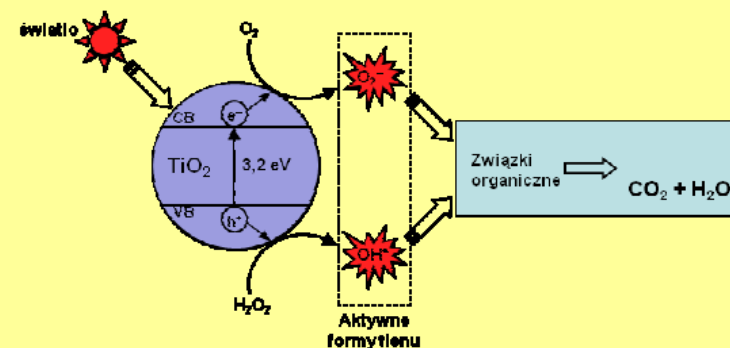
Proces H₂O₂/UV



Reakcja (odczynnik) Fentona



Proces Fotokatalityczny proces TiO₂/UV



Porównanie stopnia usunięcia wybranych NLPZ w procesach zaawansowanego utleniania

Lp.	Farmaceutyk	AOP					
		UV	Fotokataliz a	O ₃	Reakcja Fentona	Radioliza	Sonoliza
		Stopień usunięcia, %					
1.	Diklofenak	30-80 [76]	<85 [77]	100 [78]	100 [79]	93 ¹ [80]	80 (2h) [81]
2.	Ibuprofen	35-100 [82,83]	<80 [84]	99 [85]	56-96 [83]	60 ² [86]	10 (2h) [87]

¹Dawka promieniowania gamma ⁶⁰Co 4.8 kGy h⁻¹

²Dawka promieniowania gamma ⁶⁰Co 0.25 kGy h⁻¹

Skuteczność RÓŻNYCH metod oczyszczania ścieków

Farmaceutki	Technologie oczyszczania ścieków							
	Osad czynny			Ozonowanie	Zaawansowane procesy utleniania			
	Konwencjonalne oczyszczanie ścieków	SBR	MBR		UV/ O ₃ (lub H ₂ O ₂)	O ₃ / H ₂ O ₂	Odczynnik Fentona	TiO ₂ / H ₂ O ₂
Antybiotyki	**	***	**	***	***	***	***	***
NLPZ*	**	**	**	**	***	***	***	***
NPX, IBP	**	**	**	**				
DCL	*	*	*	***				
Regulatory tłuszczu	**	**	***	***	***	***	***	***
Estrogeny	***	**	**	***	***	***	***	***
Leki przeciwdrgawkowe	*	*	bu	**	***	***	***	***
Beta-blokery	**	bd	**	***	***	***	***	***
Środki cieniujące	**	**	**	**	**	***	***	***
Środki uspakajające	*	*	*	**	***	***	***	***

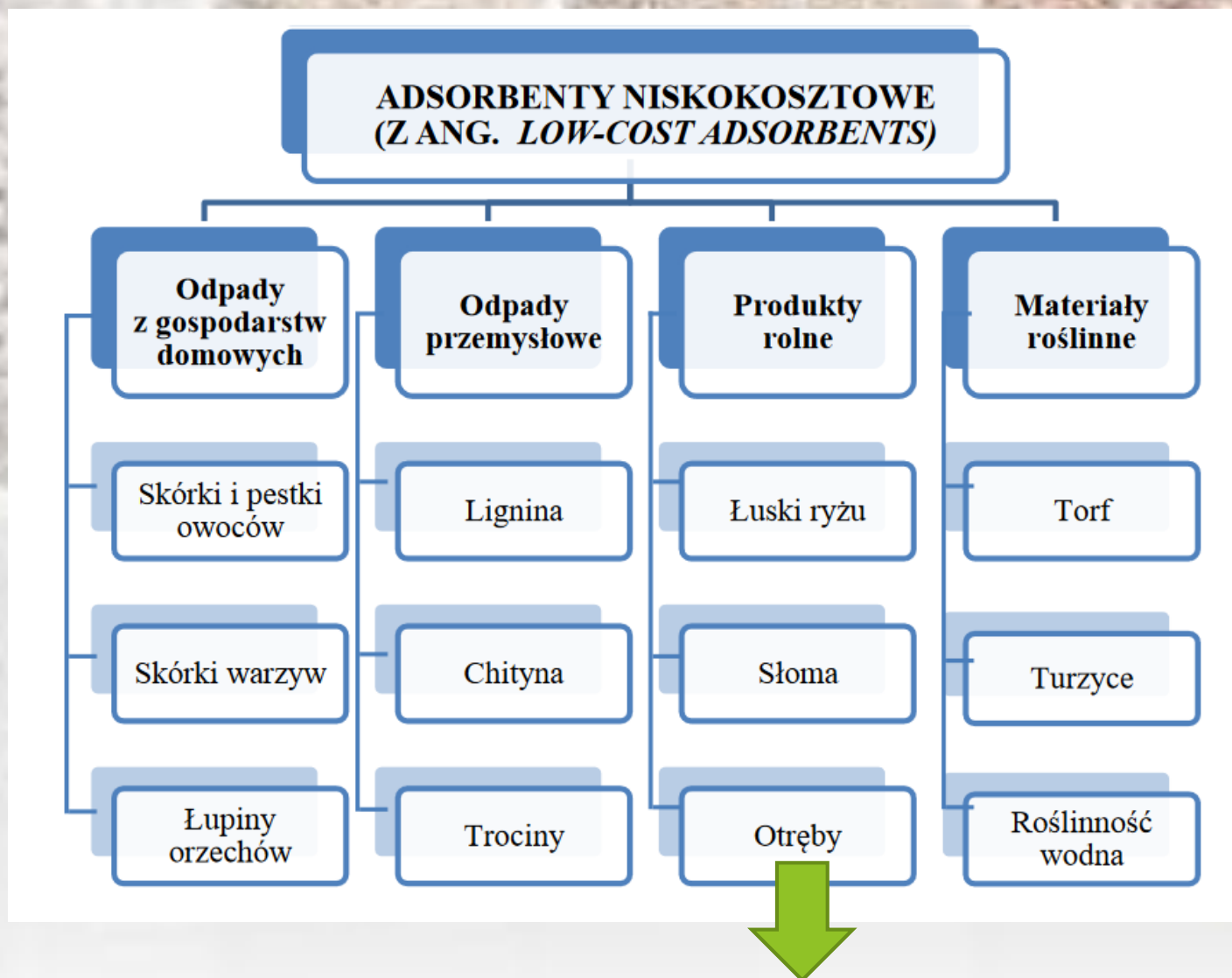
* < 39%

** < 40-79%

*** > 80%

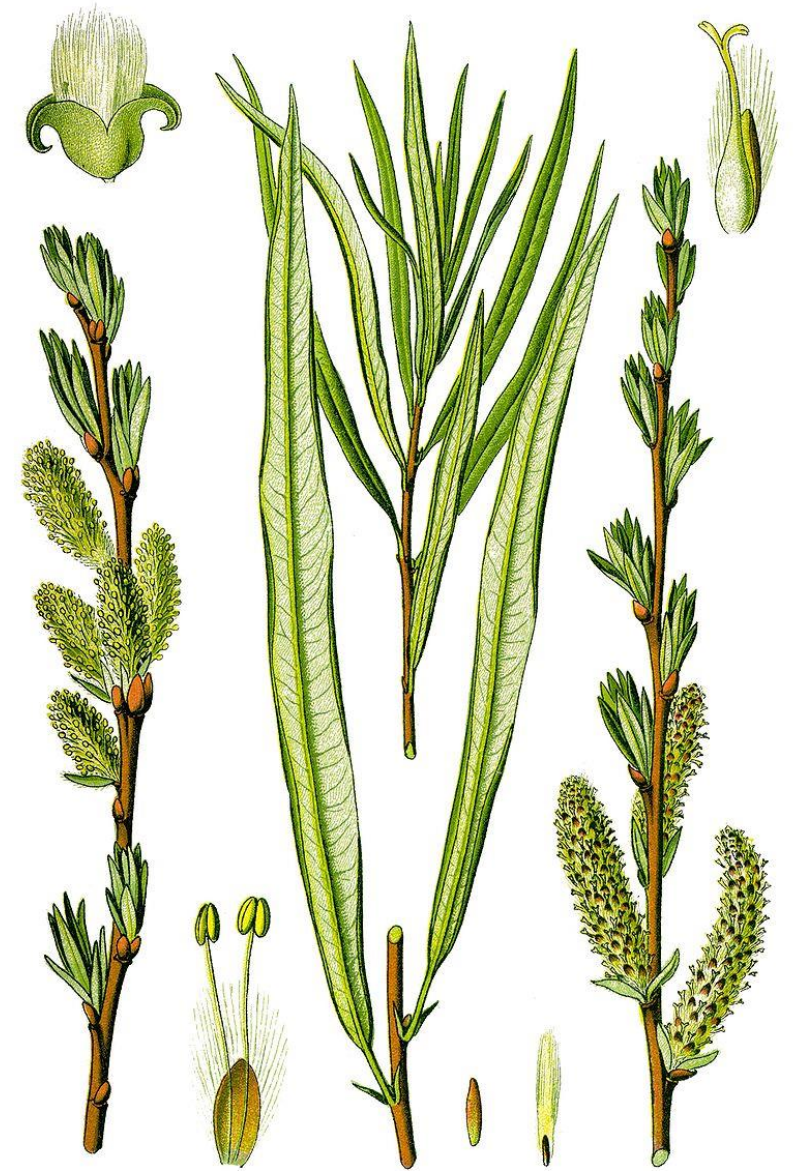
bu - nie stwierdzono
usunięcia ze ścieków
bd - brak danych

A może adsorpcja



Salix Viminalis

Wierzba jest bardzo popularną rośliną w Polsce. Wierzbę krzewiastą, czyli wiklinę (*Salix Viminalis*) stosuje się w plecionkarstwie, a także jako surowiec do produkcji mebli oraz jako surowiec do wzmacniania brzegów rzek, jezior oraz morskich wybrzeży. Ma znaczenie jako pionierska roślina przy zagospodarowywaniu nieużytków (wydm, wyrobisk, dołów potorfowych i innych zdegradowanych obszarów).



Salix viminalis



Wiklinę (*Salix Viminalis*) można również z powodzeniem zastosować do wytworzenia naturalnego węgla aktywnego.

Właściwości adsorpcyjne węgla wiklinowego są nieporównywalne z żadnym innym węglem. Do zobrazowania skuteczności działania służy obliczenie powierzchni porów cząsteczek węgla, znajdujących się w jednym gramie.

Wyniki analiz potwierdziły, że powierzchnia ta wynosi od 8.000 do 10.000 metrów kwadratowych.



Badania prowadzono etapowo:

I. wyznaczono izotermy adsorpcji kwasu octowego na wybranych węglach

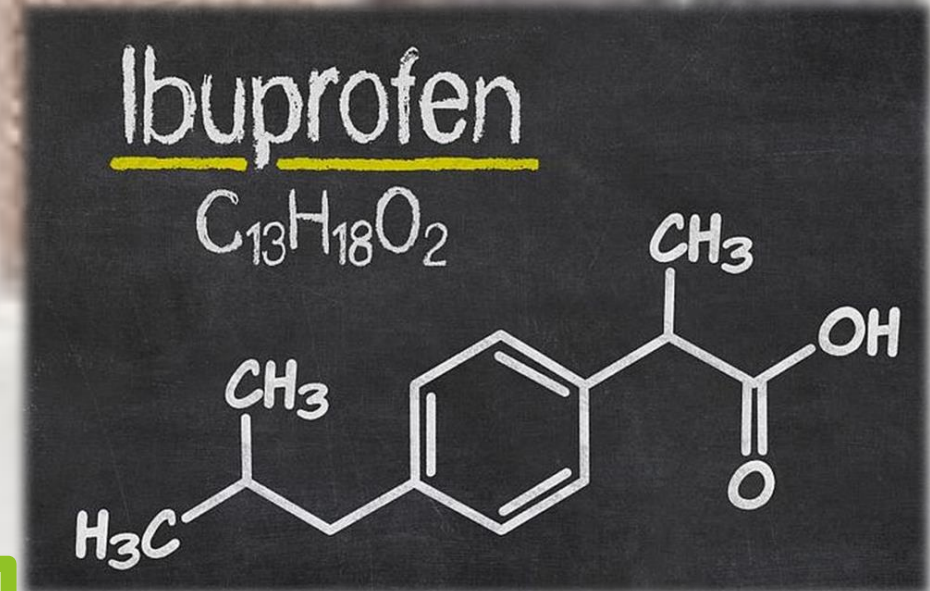
Procedura badawcza polegała na przygotowaniu 200 ml 1n kwasu octowego i oznaczeniu jego normalności przez miareczkowanie ługiem o znanym mianie. Następnie w kolbkach miarowych sporządzono roztwory w rozcieńczeniach 1 n; 0,5 n; 0,3 n; 0,2 n; 0,1 n; 0,05 n i 0,02 n. Po 50 ml z każdego roztworu wlewano do kolb stożkowych i do każdej dodano 2,0 g węgla. Erlenmajerki wstrząsano przez 1 h, po czym zawartość sączone a następnie pobierano odpowiednią ilość odcieku (0,02 i 0,05 n – po 25 ml, 0,10 – 10 ml, 0,2 i 0,3 n – po 5 ml, 0,5 i 1 n – po 2 ml), który miareczkowano 0,1 n ługiem sodowym. Z otrzymanych wyników wykreślono krzywą izotermy adsorpcji. Badania pozwoliły na wytypowanie najbardziej obiecujących węgli aktywnych,

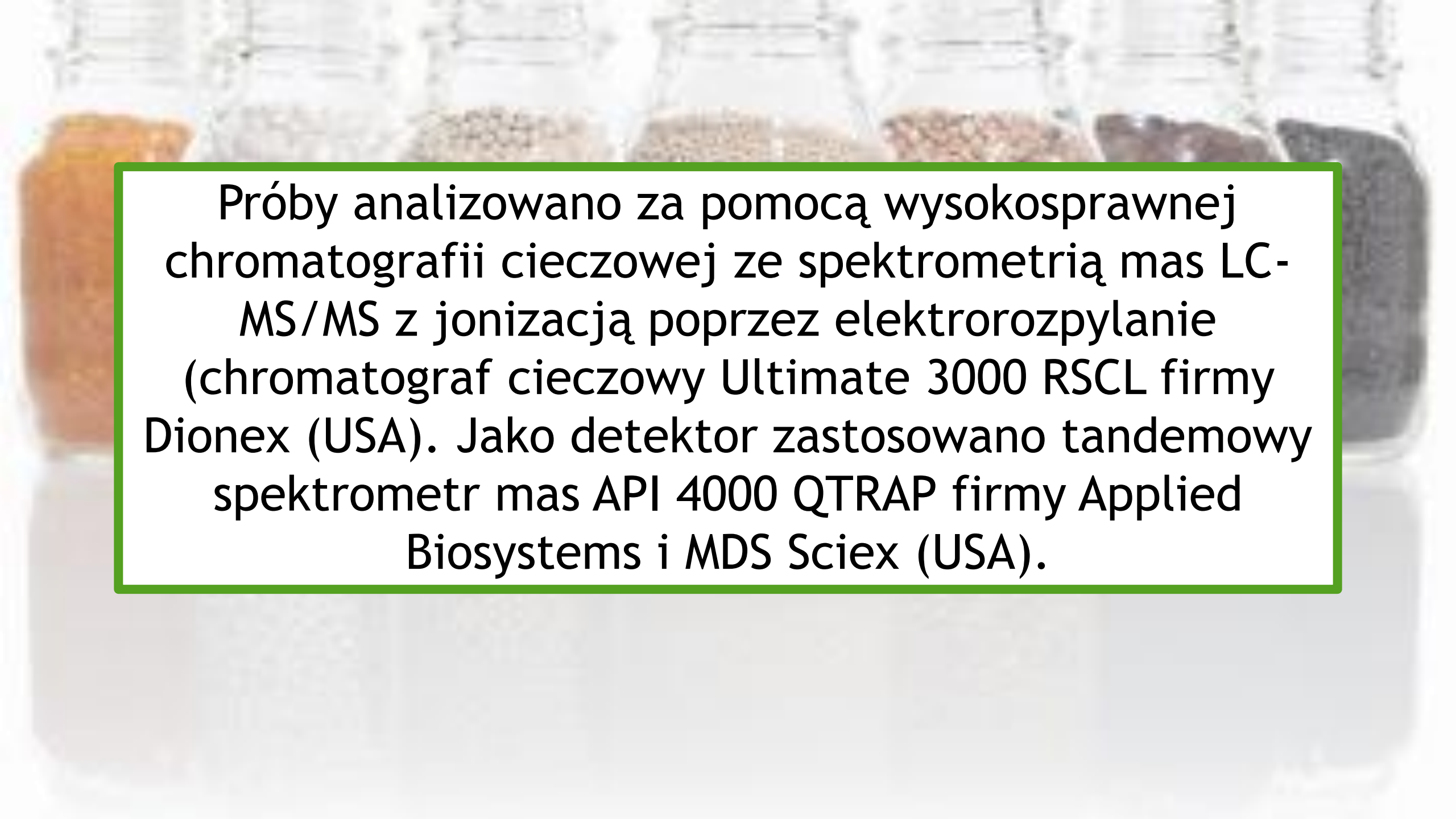
II. określono szybkość i skuteczność adsorpcji ibuprofenu, wykonano testy statyczne z wykorzystaniem wybranych węgli aktywnych.

W teście statycznym analizowano szybkość adsorpcji ibuprofenu przy założonym stężeniu początkowym leku 2 mg/L.

Lek dozowano jednorazowo do układu. Przygotowane kolby zostały umieszczone w wytrząsarce typu Innova 40R firmy New Brunswick. Urządzenie zostało zaprogramowane na następujące warunki pracy: temperaturę: 22°C oraz stałą szybkość obrotów wynoszącą 150 obr/min. Kolby były przechowywane w odseparowaniu od światła słonecznego i sztucznego

Próbki pobierano przez 60 min w odstępach co 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 minut a następnie sączone i w ilości 10 ml przelewano do fiołki. W celu weryfikacji wyników przygotowano ślepe próby - gdzie węgle aktywne poddano działaniu tylko wody destylowanej





Próby analizowano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas LC-MS/MS z jonizacją poprzez elektrorozpylanie (chromatograf cieczowy Ultimate 3000 RSCL firmy Dionex (USA). Jako detektor zastosowano tandemowy spektrometr mas API 4000 QTRAP firmy Applied Biosystems i MDS Sciex (USA).

Węgiel 1

1.0	2,83E+06		73%	27%
1.10	2,83E+06		73%	27%
1.15	4,70E+05		12%	88%
1.20	2,87E+06		74%	26%
1.25	2,90E+06		75%	25%
1.30	2,74E+06		71%	29%
1.45	3,19E+06		83%	17%
1.5	3,17E+06		82%	18%
1.60	2,73E+06		71%	29%

**Badania porównawcze z
użyciem dostępnych w
laboratorium węgla
aktywnych**

Węgiel 2

2.0	3,32E+06		86%	14%
2.10	2,84E+06		74%	26%
2.15	2,85E+06		74%	26%
2.20	2,10E+06		54%	46%
2.25	1,95E+06		51%	49%
2.30	2,79E+06		72%	28%
2.45	2,77E+06		72%	28%
2.5	3,06E+06		79%	21%
2.60	2,46E+06		64%	36%

Węgiel aktywny z wikliny *Salix Viminalis*

3.0	2,34E+06		61%	39%
3.10	1,88E+05		0%	100%
3.15	6,34E+05		0%	100%
3.20	1,31E+05		0%	100%
3.25	7,90E+05		0%	100%
3.30	3,38E+04		0%	100%
3.45	6,59E+05		0%	100%
3.5	1,33E+05		0%	100%
3.60	6,61E+05		0%	100%



Nowy węgiel - wykazał się najwyższą zdolnością adsorpcji ibuprofenu
Już po 5 minutach trwania eksperymentu (3.5) praktycznie cała substancja została zaadsorbowana.

Wniosek zasadniczy

Potwierdzona w badaniach wstępnych wysoka pojemność adsorpcyjną wytworzonego z wikliny *Salix Viminalis* węgla aktywnego jest podstawą do dalszych badań przy usuwaniu innych substancji z grupy emerging contaminants.

Plany na przyszłość

- skład chemiczny i pierwiastkowy (analiza elementarna, energodispersyjna mikroanaliza rentgenowska – EDS); EDS pozwoli na identyfikację pierwiastków wchodzących w skład badanego materiału.
- seria testów adsorpcji pozwalających na określenie optymalnych warunków (czas kontaktu, pH układu, masa sorbentu, stężenie adsorbatu oraz temperatura procesu) usuwania wybranych zanieczyszczeń farmaceutycznych w tym mieszanin lekowych z modelowych układów wodnych.
- zdefiniowanie pojemności sorpcyjnej zastosowanych adsorbentów względem usuwanych zanieczyszczeń.
 - określenie możliwości regeneracji i wielokrotnego wykorzystania materiałów pochodzenia naturalnego użytych w procesie adsorpcji (testy desorpcji zanieczyszczeń).

Wnioski ogólne

1. Adsorbenty preparowane z naturalnych materiałów i odpadów rolno-przemysłowych są alternatywą dla tradycyjnych, drogich sorbentów.

2. Ocena przydatności stosowania tanich adsorbentów wymaga odpowiedniego programu badań, która obejmuje eksperymenty dotyczące równowagi sorpcji, kinetyki i dynamiki.



Dziękujemy za uwagę

A row of glass vials containing various colored powders. The colors range from bright orange on the left to dark grey/black on the right. The powders have different textures, some appearing more granular and others more fine.

izabela.kruszelnicka@put.poznan.pl

dobrochna.ginter-kramarczyk@put.poznan.pl