CWPharma2

CLEAR WATERS FROM PHARMACEUTICALS

Reoveepuhastite sobivushindamine ravimijääkide eemaldustehnoloogiate rakendamiseks

Kokkuvõttev aruanne*

GoA2.1: Sobivushindamine ravimijääkide eemaldustehnoloogiate rakendamiseks

DETSEMBER 2021

KOMPETENZZENTRUM Wasser Berlin

AARHUS UNIVERSITY

Umwelt Bundesamt

LATVIJAS HIDROEKOLOĢIJAS INSTITŪTS

IEP-NRI

ESTONIAN WATER-WORKS ASSOCIATION SINCE 1995

Hillerød Forsyning – en bæredygtig fortælling

KALUNDBORG UTILITY

HSY

Interreg Baltic Sea Region

EUROPEAN UNION

EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND

Autorid/kaasautorid:

Stapf, Michael (Berliini Veemajanduse Kompetentsikeskus, KWB)

Zhiteneva, Veronika (KWB)

Saoudi, Rami (KWB)

Miehe, Ulf (KWB)

Kharel, Suman (Århusi Ülikool, AU)

Bester, Kai (AU)

Kuokkanen, Anna (Helsingi piirkonna keskkonnateenuste amet, HSY)

Bogusz, Aleksandra (Keskkonnakaitse Instituut, IOS)

Trzcińska, Magdalena (IOS)

Lember, Erki (Eesti Vee-ettevõtete Liit (EVEL))

Muulmann, Mihkel (EVEL)

Putna-Nīmane, Ieva (Läti Veeökoloogia Instituut, (LIAE))

Liepina-Leimane, Ineta (LIAE)

Thisgaard, Preben (Kalundborg Utility, Kalfor)

Melchiorsen, Line Rodenkam (Kalfor)

Brauner, Tobias Buck (Kalfor)

Rahastus

Käesoleva aruande valmimist rahastas Euroopa Liit läbi Euroopa Regionaalarengu Fondi Interreg Läänemere piirkonna riikidevahelise koostöö programmi.

** Tegemist on tõlkega, mida ei ole keeleliselt toimetatud.*

SISUKORD

Sissejuhatus **4**

Tehnoloogiad ravimijääkide vähendamiseks 4

Metoodika **9**

Küsimustikud 9

Vaadeldud RVP-de ülevaade 9

Proovivõtu- ja laborimetoodika ning analüüs 9

Tulemused **11**

Küsimustiku hindamine 11

Reovee erivooluhulk 11

Tööstusliku reovee osakaal 12

Reoveesette kõrvaldamine 12

RVP hetkeseis ja tulevikuplaanid 13

Konkreetsete veekvaliteedi parameetreid puudutavate andmete kättesaadavus . . . 14

Ravimijäägid: senised kogemused ja motivatsioon nende eemaldamiseks 15

Saadud veeproovide analüüs 17

Keemiline hapnikutarve (KHT) 18

Lahustunud orgaaniline süsinik (DOC) . . . 19

Lahustunud orgaanilise aine sisalduse määramine UVA_{254} abil 20

Nitrit 21

Bromiid 21

Elektrijuhtivus 22

Ravimijäägid 23

Hinnang puhasti sobivusele võimalike ravimijääkide eemaldustehnoloogiate rakendamiseks **26**

Andmete kättesaadavus 26

Eeldatav osooni- või PAC-doos 26

Takistused 26

Kokkuvõte **29**

Viited **31**

Lisad **32**

Lisa A: RVP-dele saadetud küsimustik (ingliskeelne versioon) 33

Lisa B: Veekvaliteedi parameetreid puudutavate andmete kättesaadavus . . . 36

Lisa C: Ravimijääkide kontsentratsioonid toimeainete kaupa 37

Lisa D: Ravimijääkide kontsentratsioonid riikide kaupa 40

Lisa E: Riskikordajad riikide kaupa 44

Lisa F: Ravimijääkide ülevaade 48

Lisa G: Kuidas lugeda kastdiagrammi 49

SISSEJUHATUS

Käesolev aruanne hõlmab projekti „Ravimitest puhtad veekogud" jätkuprojekti (ingl k *Clear Waters from Pharmaceuticals*, CWPharma 2[1]) tulemusi. CWPharma 2 on jätkuks 2020. aasta detsembris lõpule jõudnud algse projekti CWPharma[2] tööle. Mõlemat projekti rahastati EL-i Interreg Läänemere piirkonna riikidevahelise koostöö programmist. Projekti CWPharma käigus hinnati veeringluses leiduvaid ravimijääke ja nende levikuteid ning anti soovitusi tehniliste ja mittetehniliste meetmete rakendamiseks, et vähendada Läänemerre jõudvate ravimijääkide koormust. Tehniliste meetmete soovitused avaldati CWPharma koduleheküljel pealkirja all „Suunised reovee süvapuhastusmeetodite kasutamiseks ravimijääkide eemaldamisel" (*Guidelines for advanced API removal processes*, Stapf et al., 2020), mis sisaldab ka moodulipõhist käsitlust soovituste edukaks rakendamiseks. Eraldiseisvad moodulid on: 1) RVP sobivushindamine, 2) teostatavusuuring, 3) põhjaliku kava koostamine ning 4) olemasolevate süsteemide optimeerimine.

CWPharma 2 raames jätkasid Taani, Eesti, Soome, Saksamaa, Läti ja Poola projektipartnerid tööd selle nimel, et vähendada eespool nimetatud riikidest Läänemerre jõudvate ravimijääkide koormust. Keskenduti sellele, et aidata reoveepuhasti (RVP) käitajatel, kes on huvitatud ravimijääkide heidete vähendamisest, rakendada praktikas suunistes välja toodud nelja erinevat moodulit. Käesolev aruanne võtab kokku esimese mooduli „RVP sobivushindamine" tulemused. Sobivushindamine viidi läbi umbes 80 RVP puhul kokku kaheksast Läänemere riigist. Samuti koondab aruanne endas anonüümseks muudetud RVP-de andmeid, eesmärgiga anda ülevaade nii üldistest kui ka konkreetseid riike puudutavatest tulemustest, suundumustest ja kaalutlustest.

Tehnoloogiad ravimijääkide vähendamiseks

Peale biolagundamise ja adsorbeerimise reoveesettesse on RVP-des ravimijääkide kõrvaldamiseks kasutusel tehnoloogiad, mis lõhuvad nende keemilist struktuuri (nt osoneerimine ja muud täiustatud oksüdatsiooniprotsessid) või eemaldavad need veest füüsiliselt (nt aktiivsüsi või membraanid). Praktikas ja täismõõtmetes lahendusena kasutatakse olmereoveepuhastites peamiselt osoneerimist ja aktiivsütt pulbrilisel (PAC) või granuleeritud (GAC) kujul, mida kirjeldatakse lühidalt käesolevas aruandes. Põhjalikumalt saab lugeda CWPharma suunistest (Stapf et al., 2020).

Osoneerimine

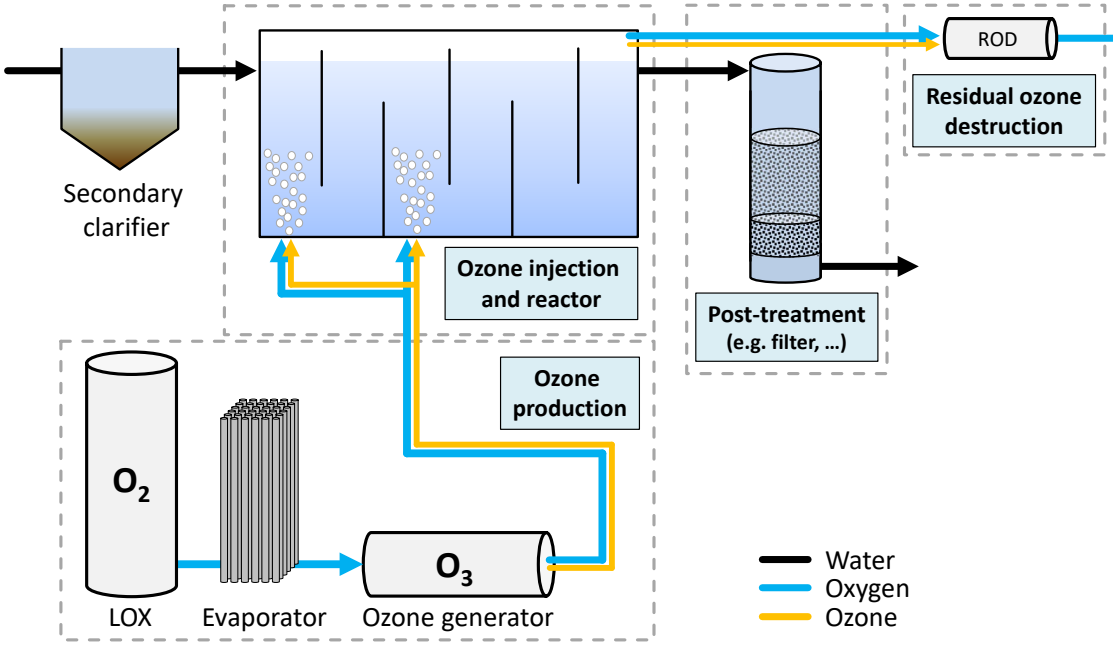
Osoon on tugev oksüdant, mida tuleb toota kohapeal. Vette juhtimisel reageerib osoon mitmete selles leiduvate ühenditega, sealhulgas ravimijääkidega. Osooni kui selektiivse oksüdandi lisamisega vette kaasneb ka hüdroksüülradikaalide (•OH) moodustumine, mis on veelgi võimsamad oksüdandid. Nende radikaalide näol on tegemist mitteselektiivsete oksüdantidega ning seetõttu on need võimelised ründama aineid, mida osoon nende keemilise struktuuri tõttu rünnata ei saa. Osooni

1 https://projects.au.dk/waterpurification/cwpharma-2 /
2 https://www.cwpharma.fi/en-US

doosid, mida ravimijääkide eemaldamiseks tüüpiliselt kasutatakse, muudavad orgaaniliste ühendite molekulaarstruktuuri, kuid ei pruugi tuua kaasa nende mineraliseerumist.

Osoneerimise käigus tekkivaid muundumissaadusi ja oksüdatsiooni kõrvalsaadusi[3] on sageli seostatud ökotoksilise toimega (nt mutageenne toime). Paljud kõrvalsaadused on aga kergemini biolagundatavad kui esialgne aine ja neid on võimalik eemaldada bioloogilise järelpuhastuse teel, mis on pärast osoneerimist kohustuslik. Sõltuvalt elektritootmise viisist konkreetses riigis võib aga osoneerimine osutuda energia- ja kulumahukaks.

Osoneerimisprotsessi puhul olulised veekvaliteedi parameetrid on lahustunud orgaanilise süsiniku (ingl k *dissolved organic carbon*, DOC), nitriti ja bromiidi kontsentratsioon. DOC-kontsentratsioon määrab vajaliku osoonidoosi taseme, tüüpilistes osoneerimisjaamades jäävad projekteeritud osooni eridoosid vahemikku 0,3–0,7 mg O_3/mg DOC. Osoonitarve suureneb ka juhul, kui vees esineb suure reaktiivsusega nitritit, sest nitriti kiirel muundamisel nitraadiks tarbitakse 3,43 mg O_3/mg N. Bromiid on bromaadi ehk oksüdatsiooni kantserogeense kõrvalsaaduse lähteaine. Kui bromiidi kontsentratsioonid jäävad kuni 150 µg/l ja rakendatavad osoonidoosid kuni 0,7 mg O_3/mg DOC juurde, ei ole bromaadi moodustumine täismõõtmetes puhastis eeldatavasti kriitilise tähtsusega. Suuremate bromiidi kontsentratsioonide korral tuleks bromaadi moodustumist kohapealses veemaatriksis kontrollida osoneerimise laborikatsete käigus. Joonisel 1 on toodud osoneerimisjaama näidisskeem.



Joonis 1. Osoonitootmisüksusest, osoonipihustitest ja -reaktorist, heitgaasipuhastist ja järelpuhastist koosneva täismõõtmetes osoneerimisjaama skeem. Allikas: Stapf et al. (2020).

3 Muundumissaadused on ained, mis pärinevad puhastusprotsessi sihtainetest (siin ravimijäägid), oksüdatsiooni kõrvalsaadused seevastu on ained, mis pärinevad mitte-sihtainest (nt bromiid, nitrit jne).

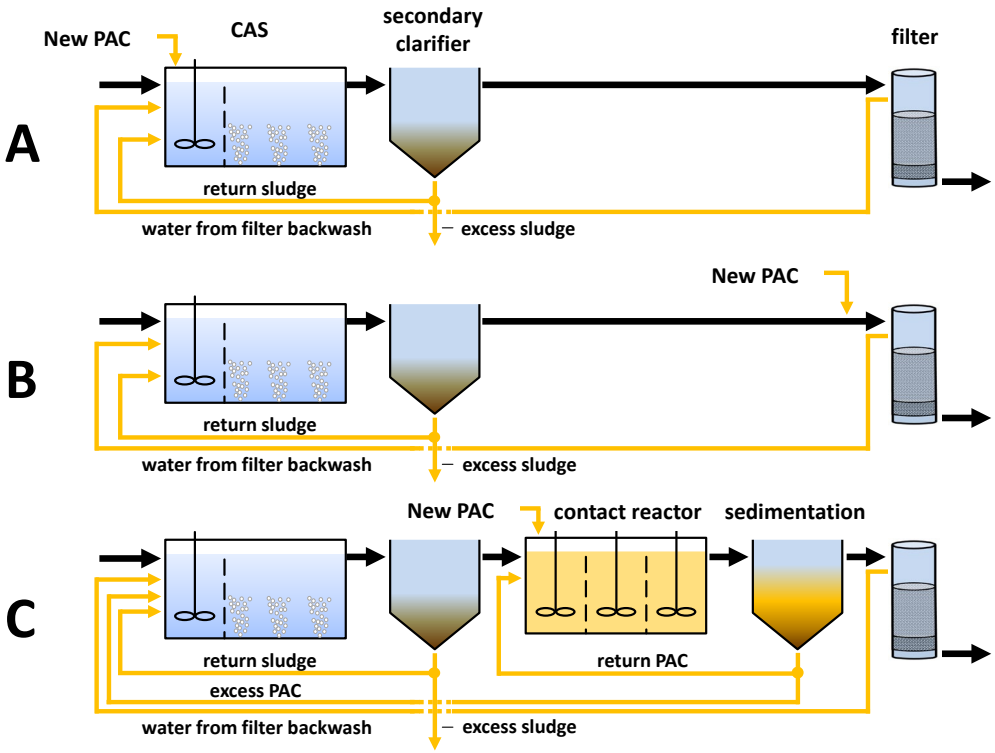
Aktiivsöeprotsessid

Aktiivsütt (ingl k *activated carbon*, AC) on aastakümneid kasutatud ksenobiootikumide, näiteks pestitsiidide ja klooritud lahustite eemaldamiseks joogivee tootmisel. Seda saab kasutada ka RVP-des ravimijääkide eemaldamiseks, rakendades ühendite ja hüdrofoobse aktiivsöe pinna vahel tekkivat toimet, mida tuntakse kui adsorptsiooni. Aktiivsüsi on kaubanduslikult saadaval granuleeritud (GAC) või pulbrilisel (PAC) kujul, nende erinevus seisneb aktiivsöe osakeste suuruses. GAC-osakeste läbimõõt jääb tüüpiliselt vahemikku 0,5–2,5 mm, PAC-osakesed seevastu on palju väiksemad (0,005–0,1 mm). Aktiivsütt toodetakse süsinikku sisaldavast toorainest (nt kivisüsi, pruunsüsi, puit jne) selle keemilise või termilise aktiveerimise teel ning sellel on suur süsiniku jalajälg.

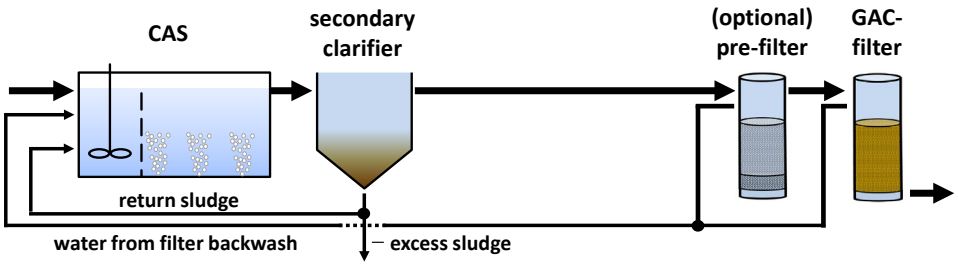
Ravimijääkide üldine eemaldus aktiivsöe abil sõltub 1) ravimijääkide kontsentratsioonist ja keemilistest omadustest; 2) kasutatava aktiivsöe doseerimisest ja omadustest; 3) vee ja aktiivsöe vahelisest kokkupuuteajast ning vähemal määral 4) vee temperatuurist ja pH väärtusest. Mittepolaarsed, hüdrofoobsed ja väikesed molekulid (nt karbamasepiin, bensotriasool) on tavaliselt hästi adsorbeeruvad, vastupidiselt polaarsetele molekulidele (nt gabapentiin, sulfametoksasool). Ka suure molekulmassiga ained, näiteks röntgenkontrastaine, on halvasti adsorbeeruvad.

Kuigi nii PAC-i kui GAC-i valmistatakse samast materjalist, on nende praktiline kasutus erinev. PAC segatakse otse reovee hulka ja selle kasutamisel on vajalik järelfiltreerimisetapp, et eemaldada PAC enne puhastatud heitvee juhtimist suublasse. GAC-i seevastu kasutatakse otse filtermaterjalina, kuid aja jooksul kaotab see oma adsorptsioonivõime, kuna söe pinnale adsorbeerub üha rohkem ravimijääke (sh ka muid saastaineid, nt raskmetalle). Kui soovitud ravimijääkide eemaldust ei ole enam võimalik saavutada, tuleb küllastunud GAC-materjal lõpuks asendada uuega ning küllastunud GAC kas regenereeritakse edasiseks kasutamiseks või põletatakse. PAC suunatakse alati põletamisele. PAC-protsessi adsorptsioonijõudluse täielikuks ära kasutamiseks kantakse see tavaliselt uuesti bioloogilisse puhastusetappi, kus PAC-osakesed seotakse aktiivmudasse ja eemaldatakse koos liigmudaga. Seetõttu ei saa liigmuda kasutada põllumajanduslikel eesmärkidel, vaid see tuleb põletada. Põhimõtteliselt oleks võimalik kasutada eraldiseisvat PAC-muda tsüklit, kus muda läbiks teistsuguse käitluse kui liigmuda. Seni ei ole seda aga veel täismõõtmetes rakendatud.

Aktiivsöeprotsessides on kõige olulisem veekvaliteedi parameeter DOC, kuna aktiivsöe vaba pinna nimel konkureerivad ravimijääkidega ka teised orgaanilised ja anorgaanilised ühendid. Seetõttu saab arvutada PAC-doosi DOC-kontsentratsiooni kohta (tüüpiline vahemik on 1–2 mg PAC/mg DOC). Suurenenud DOC-kontsentratsioonide korral vajab sagedamini vahetamist ka GAC-materjal. See, kas konkreetse RVP jaoks on sobivam PAC- või GAC-protsess, sõltub mitmest konkreetset puhastit puudutavast aspektist, näiteks olemasolevast/kasutamata infrastruktuurist, reoveesette kõrvaldamise viisidest, veemaatriksist ja ravimijääkide eemaldamise sihteesmärgist. PAC- ja GAC-protsesside skeeme on kujutatud joonistel 2 ja 3.



Joonis 2: Skemaatiline ülevaade erinevatest PAC-protsessidest, mida on rakendatud täismõõtmetes puhastites: A) samaaegne PAC-doseerimine, B) PAC-doseerimine enne filtrit ja C) eraldiseisev PAC-kontaktreaktor (nn Ulmeri protsess). Allikas: Stapf et al. (2020).



Joonis 3: Täismõõtmetes rakendatud GAC-protsessi skeem. Allikas: Stapf et al. (2020).

Reoveepuhasti sobivus võimalike ravimijääkide eemaldustehnoloogiate rakendamiseks ja selle hindamise ulatus

Enne teostatavusuuringu läbiviimist või ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia põhjaliku kavandamisega alustamist tuleks anda hinnang olemasolevatele RVP protsessidele, selleks et 1) määratleda ravimijääkide eemaldamise protsessi üldised sihteesmärgid, 2) selgitada välja võimalikud andmelüngad, mis nõuavad konkreetsete seirekampaaniate läbiviimist, ja 3) selgitada välja võimalikud takistused teatud tehnoloogiate rakendamisel.

Tulevase ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia üldise eesmärgi määratlemine

Kui sihteesmärke ei ole määratletud pädeva ametiasutuse poolt, võib ravimijääkide eemaldamise fookus olla suunatud muuhulgas RVP kaudu keskkonda jõudvate ravimijääkide heidete üldisele vähendamisele, pinnavee kaitsele või joogiveeallikate tagamisele. Samuti tuleks kontrollida võimalikku sünergiat RVP teiste eesmärkidega (nt fosfori ja/või KHT heitkoguste või raskmetallide vähendamine (aktiivsüsi), desinfitseerimine (osoneerimine) jne)

Oluliste veekvaliteedi parameetrite mõõtmine

Sobiva ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia kindlaksmääramise puhul on olulised parameetrid DOC, nitrit, bromiid ja hõljuvaine üldsisaldus (HA) potentsiaalse protsessi sissevoolus, mis enamasti tähendab RVP-s bioloogiliselt puhastatud reovett. Samas ei mõõdeta mitte kõiki eespool nimetatud parameetreid RVP-des regulaarselt.

Võimalike takistuste väljaselgitamine

Kohapealne veekvaliteet ja piirtingimused võivad soodustada või takistada teatud tehnoloogiate rakendamist. Võimalikeks puudusteks võivad osutuda 1) soov kasutada kõrvaldatud liigmuda põllumajanduslikel eesmärkidel (PAC-i puhul tuleb see põletada); 2) suurenenud bromiidi kontsentratsioonid (> 150 µg/l), mis võivad suurendada bromaadi moodustumise riski osoneerimisel, ja 3) suurenenud nitriti kontsentratsioonid, mis võivad suurendada osoonitarvet. Suurenenud DOC-kontsentratsioonid toovad kaasa vajaduse suuremate aktiivsöe- ja osoonidooside järele. Juhul, kui RVP reovees on suur osakaal tööstusreoveel (nt selgelt kõrgem DOC), ei pruugi teistes RVP-des rakendatud ravimijääkide eemaldamise protsesside järeldused olla ülekantavad ja läbi tuleb viia laborikatsed kohapealse veemaatriksiga. Lisaks võivad ravimijääkide eemaldamise etappe mõjutada setitite ebapiisav toimimine ja suurenenud HA-kontsentratsioon (nt GAC-filtrite sagedasem läbipesu, suurenenud doseerimine jne).

Oluline on silmas pidada, et kindlakstehtud takistused ei too automaatselt kaasa ühe või teise puhastusprotsessi välistamise, vaid võiksid olla lähtepunktiks põhjalikumatele uuringutele, kuidas neid takistusi vajadusel ületada.

Sobivushindamise tulemused

Kirjeldatud RVP sobivushindamise tulemusena peaks valmima lühiaruanne, milles tuuakse välja olemasolev olukord, ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate eelised ja puudused ning antakse soovitusi edasiste meetmete kohta, mis on vajalikud selleks, et RVP suudaks ravimijääke tõhusamalt eemaldada.

METOODIKA

Iga RVP sobivuse hindamine võimalike ravimijääkide eemaldustehnoloogiate rakendamiseks sisaldas küsimustikku ja reovee üksikproovi analüüsi, mis võeti bioloogilise puhastusetapi läbinud reoveest või RVP-st väljuvast puhastatud heitveest. Need kaks elementi andsid ligikaudse ettekujutuse veekvaliteedi parameetrite kontsentratsioonidest. Tuleb märkida, et eri riikide kohta esitatud andmed esindavad ainult neid RVP-sid, mida hinnati projekti CWPharma 2 raames. Seetõttu on tulemuste eesmärk esitada esialgsed kontroll-väärtused ja need ei ole ühegi riigi puhul täielikult representatiivsed.

Küsimustikud

Küsimustik koosnes 19 küsimusest ja keskendus info kogumisele RVP üldiste puhastusprotsesside, RVP-des mõõdetud veekvaliteedi parameetrite ning RVP suhtumise kohta ravimijääkide eemaldamisse. 19 küsimuses lepiti kokku CWPharma 2 partnerite vahel ning need tõlgiti enne RVP käitajatele edastamist osaliselt kohalikku keelde (saksa, leedu, läti ja poola). Küsimustiku ingliskeelne originaalversioon on leitav Lisas A. Küsimustiku saanudriigid olid Saksamaa (DE), Taani (DK), Eesti (EE), Soome (FI), Leedu (LT), Läti (LV), Poola (PL) ja Rootsi (SE).

Vaadeldud RVP-de ülevaade

RVP käitajatega võeti ühendust CWPharma 2 projektipartnerite isiklike kontaktide kaudu (nt Eestis, Taanis, Rootsis), vee-ettevõtete liitude kaudu (Saksamaal, Leedus, Lätis)[4] ja/või tehti eelnev valik UWWTD andmebaasi põhjal ja võeti ühendust vastava kohaliku projektipartneri kaudu (Soomes, Poolas). Kõigile küsimustikule vastanud RVP-dele anti riigitähisest ja numbrist koosnev kood (nt DK_01, DK_02 ...), et tagada anonüümsus hindamisel. Küsimustike andmed muudeti anonüümseks ja koondati riikide või küsimuste kaupa. Seejärel viidi R ja R Studio (R Core Team, 2021) abil läbi andmete analüüs ning koostati R Markdowni[5] skripti kasutades iga RVP kohta sobivushindamine.

Kuna RVP suurus mõjutab sageli RVP-s rakendatavaid puhastusprotsesse (C, N, P eemaldus), siis on tabelis 1 kokku võetud RVP-de inimekvivalentides (ie) arvutatud puhastusvõimsused.

Proovivõtu- ja laborimetoodika ning analüüs

Proovivõtukampaanias osalemiseks pidid RVP-de käitajad koguma RVP-s bioloogilise puhastusetapi läbinud reovee proovi (500 ml), eelistatavalt 24 tunni keskmistatud kuiva ilma proovid. Kõik proovid võeti suvel (juunis-juulis). Seejärel saadeti proovid viivitamatult jääkottidega varustatud vahtplastist kastis KWB-sse. Kui see ei olnud võimalik (nt käitajad võtsid proovi RVP-s kolmanda puhastusetapi läbinud heitveest jne (~30% proovidest), siis proovid külmutati ja saadeti Saksamaale kiirkulleriga. Proove töödeldi KWB-sse saabumise päeval. Iga proov jagati 1) ~30 ml prooviks, mis külmutati enne lähetamist Århusi ülikooli ravimijääkide analüüsimiseks; 2) 200 ml prooviks, mis külmutati enne transportimist Berliini Tehnikaülikooli bromiidi ja DOC-i analüüsimiseks;

4 Eriline tänu Saksa veemajanduse, reovee ja jäätmekäitluse ühingule (DWA

5 https://rmarkdown.rstudio.com/

Tabel 1: Küsimustikule vastanud ja analüüsiks proove saatnud RVP-de puhastusvõimsused (ie). *
Üks Rootsi RVP saatis kaks proovi, mis olid võetud samast RVP-st, kuid erinevatelt puhastusliinidelt.

Riik	RVP-de arv	Proovide arv	< 10 000 ie	10-50 000 ie	50-100 000 ie	100-250 000 ie	> 250 000 ie
DE	5	5	0	0	2	1	2
DK	34	34	2	13	7	8	4
EE	6	6	0	3	1	1	1
FI	12	11	0	0	1	8	3
LT	2	2	0	1	0	0	1
LV	6	6	1	4	0	0	1
PL	10	10	1	0	1	0	8
SE	8	8 *	0	0	0	6	2
Kokku	**83**	**82**	**4**	**21**	**12**	**24**	**22**

ja 3) 150 ml prooviks, mis külmutati ja säilitati KWB-s varukoopiana. Ülejäänud 120 ml proovi kasutati kohapealseteks analüüsideks. Temperatuuri, pH-d ja juhtivust mõõdeti mitme parameetri mõõtmiseks mõeldud käsiinstrumendi (YSI Professional Plus Aqualyse ja/või WTW Multi 3420) abil. Nitriti, lahustunud KHT ja ultraviolettkiirguse absorptsiooni (UVA) analüüsimiseks filtreeriti ligikaudu 30 ml proovi läbi 0,45 µm süstlafiltri (PET, CHROMAFIL®). Nitriti ja KHT puhul kasutati Hachi katsekomplekte (LCK314 KHT puhul, LCK341 nitriti puhul). Adsorptsiooni 254 nm juures analüüsiti spektrofotomeetril (Hach DR6000). Ülejäänud proov homogeniseeriti (IKA T10 basic) enne üldise KHT (Hach LCK314) analüüsimist.

DOC-kontsentratsiooni analüüsimisel kasutati termilist-katalüütilist oksüdatsiooni ja tekkinud CO_2 mõõtmist NDIR kaudu vastavalt standardile DIN EN 1484 (varioTOC Cube, Elementar Analysensysteme). Bromiidi mõõdeti HPLC ioonkromatograafiga (Dionex IonPac AS/AG 23-4 µm) ja UV-detektoriga (210 nm) vastavalt standardile DIN EN ISO 10304-1.

Ravimijääkide analüüsiks Århusi ülikoolis tsentrifuugiti proove 5000 p/min juures 10 minutit. HPLC viaali võeti 900 µl proovide supernatanti ja sellele lisati 100 µl siseetaloni (lõplik maht 1 ml). Proove analüüsiti otsesüstimise teel HPLC-MS/MS-i abil. Erinevad maatriksid eraldati Synergi polar-RP kolonni abil (150*2 mm I.D., osakeste suurus 4 um, Phenomenex, Torrance, California, USA). Kromatograafiliselt eraldati maatriksid, kasutades vee (A) ja metanooli (B) mitmeastmelist gradienti happelise elueerimislahusega (0,2% metaanhapet) voolukiirusel 250–350 µl/min. Süstiti 100 µl proovid. Lahutused viidi läbi Ultimate 3000 kahekordse gradiendi madalrõhul segamise HPLC-süsteemi (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) abil, mis oli ühendatud API 4000 kolmekordse kvadrupool-massispektromeetriga (AB Sciex, Framingham, MA, USA), kasutades elektropihustus-ionisatsiooni (ESI (+)) ja MRM-moodusel (mitme reaktsiooni jälgimisel) tuvastamist.

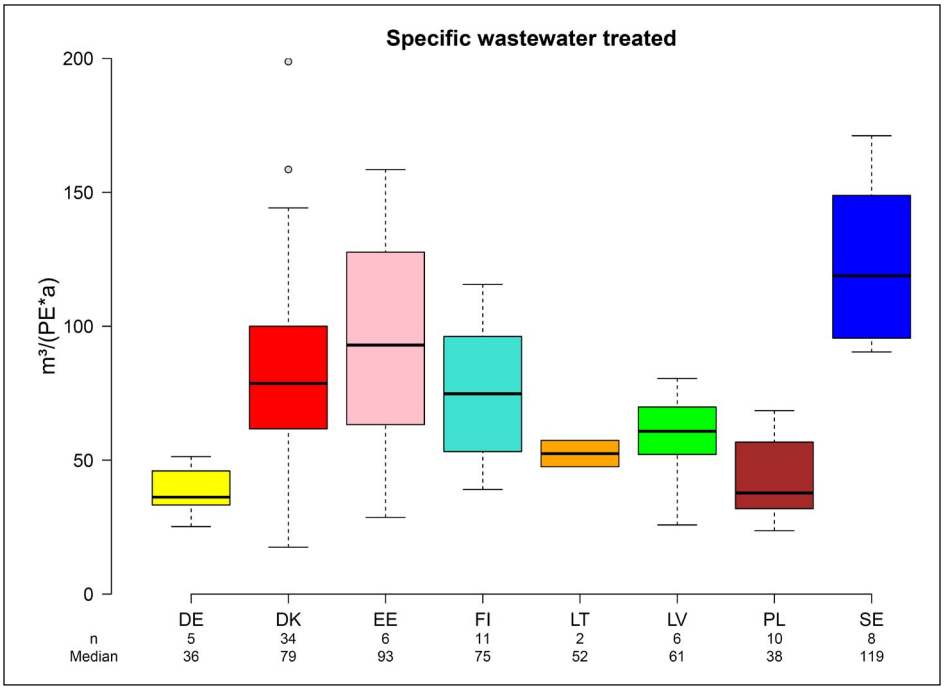
TULEMUSED

Küsimustike tulemused on jaotatud kahte ossa: RVP-de poolt esitatud info ja analüüsitud reoveeproovide veekvaliteedi parameetrid. Küsimustikule vastates oli RVP-del võimalus esitada andmeid nii RVP-s bioloogilise puhastusetapi läbinud reovee kui ka RVP-st väljuva puhastatud heitvee kohta. Kõik tulemused märgiti graafikutele ja neid käsitletakse käesolevas peatükis.

Küsimustiku hindamine

Reovee erivooluhulk

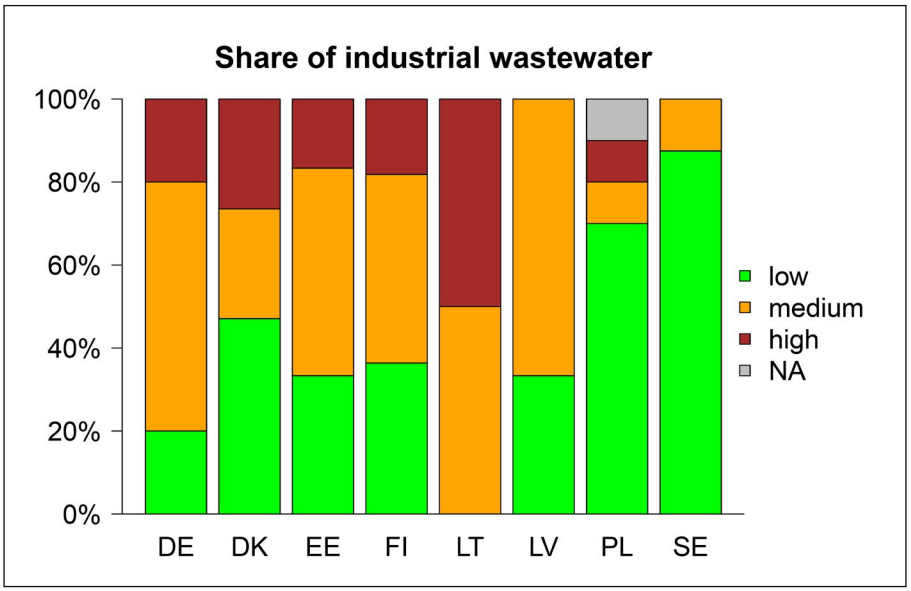
Vaadeldud RVP-d esitasid nii oma reostuskoormuse vahemiku (ie) kui ka aastase puhastusvõimsuse. Küsimustikule vastanud RVP-de seas tuvastati suurim keskmine reostuskoormuse (ie) kohta arvutatud aastane puhastusvõimsus Taanis, Eestis, Soomes ja Rootsis (joonis 4). Kõige suurem reovee osakaal ie kohta oli Rootsis, madalaim aga Poolas, Saksamaal, Leedus ja Lätis (ehkki Saksamaalt ja Leedust laekusid ainult mõned küsimustikud (kummastki n ≤ 5). Erinevusi reovee erivoolhulgas tuleks arvesse võtta, kui kasutatakse eri riikide kuluhinnanguid või eeldusi.



Joonis 4: Projektis osalenud RVP-des aastas puhastatud reovee hulk kuupmeetrites ie kohta.

Tööstusliku reovee osakaal

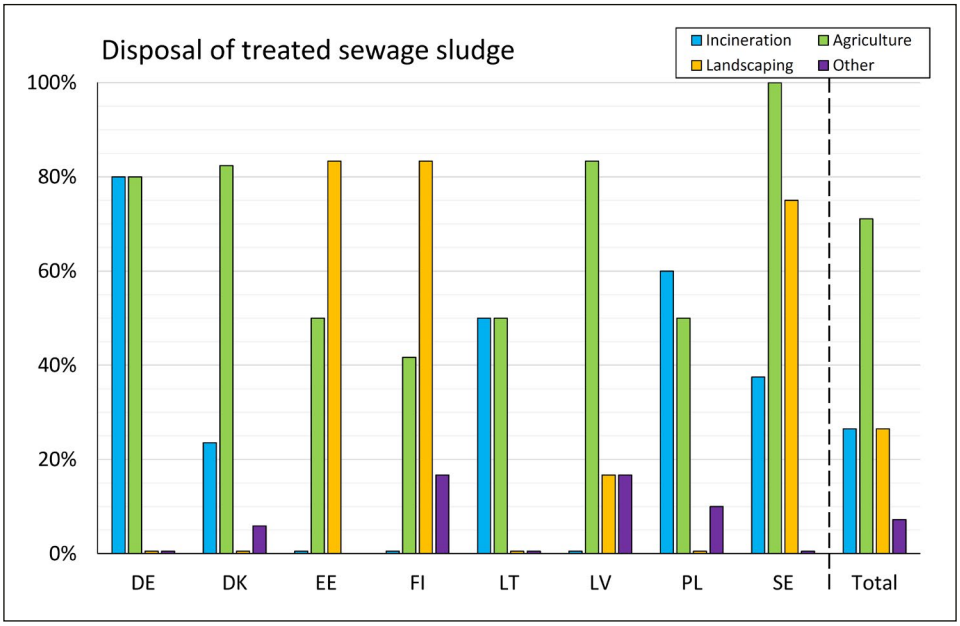
RVP käitajatel paluti hinnata ka nende puhastisse saabuva tööstusliku reovee osakaalu. Tööstusliku reovee mõju märgiti suureks, kui see moodustas > 30% kogu puhastatud reoveest, arvutatuna vooluhulga või reostuskoormuse põhjal, keskmiseks 10–30% ja väikeseks < 10% puhul (vt ka küsimustik Lisas A). Üldjoontes märkis 10–20% RVP-dest igas riigis tööstusliku reovee suurt mõju, seejuures Taanis ja Leedus märkis suurt osakaalu > 20% puhastitest (n=1) (joonis 5). Osakaalu arvutati peamiselt reostuskoormuse põhjal, mis on oluline, sest tööstusliku reovee suur osakaal võib kaasa tuua kõrgemad DOC-kontsentratsioonid.



Joonis 5: Tööstusliku reovee osakaal RVP-des.
(Roheline – väike, oranž – keskmine, tumepunane – suur, hall – andmed puuduvad)

Reoveesette kõrvaldamine

Liigmuda käitlemine ja kõrvaldamine on eriti oluline PAC-protsesside puhul, kuna PAC suunatakse tavaliselt tagasi bioloogilise puhastuse põhietappi, kus see seotakse aktiivmudasse. Seega on küllastunud PAC-i edasine käitlus seotud liigmudaga. RVP-de tagasiside põhjal oli kõige sagedasem vastus, et liigmuda jõuab lõpuks põllumajanduslikku kasutusse (~70%), haljastust ja põletamist mainiti kumbagi 20% juhtudest (joonis 6). Kategoorias „muu" mainiti tsemenditootmist, kõrvaldamist teiste ettevõtete/RVP-de poolt või seda, et RVP ei kasuta aktiivmuda. Mõnedes vastustes täpsustati, et reoveesete suunatakse kompostimisele enne selle kasutamist põllumajanduses. Seega, kui kompostimist mainiti „muu" all, käsitleti seda siiski põllumajandusliku kasutusena. Reoveesette kõrvaldamine LMP-s ei erinenud mitte ainult riigiti, vaid ka sama riigi RVP-de lõikes, mis samuti kasutavad mõnikord mitmeid kõrvaldamisviise. Reoveesette kasutamine põllumajanduses on levinud kõigis riikides, haljastuses kasutamine on enam levinud Rootsis, Eestis ja Soomes ning ühes Läti RVP-s. Seevastu põletamist kasutatakse kõigis riikides, välja arvatud Eestis, Soomes ja Lätis.



Joonis 6: Reoveesette kõrvaldamise viisid riigiti (võimalik oli valida mitu valikvastust). (Sinine – põletamine, kollane – haljastus, roheline – põllumajandus, lilla – muul viisil)

RVP hetkeseis ja tulevikuplaanid

Küsimustiku tagasiside põhjal võib projektis osalenud RVP-de puhastusprotsesside hetkeseisu kokku võtta järgnevalt:

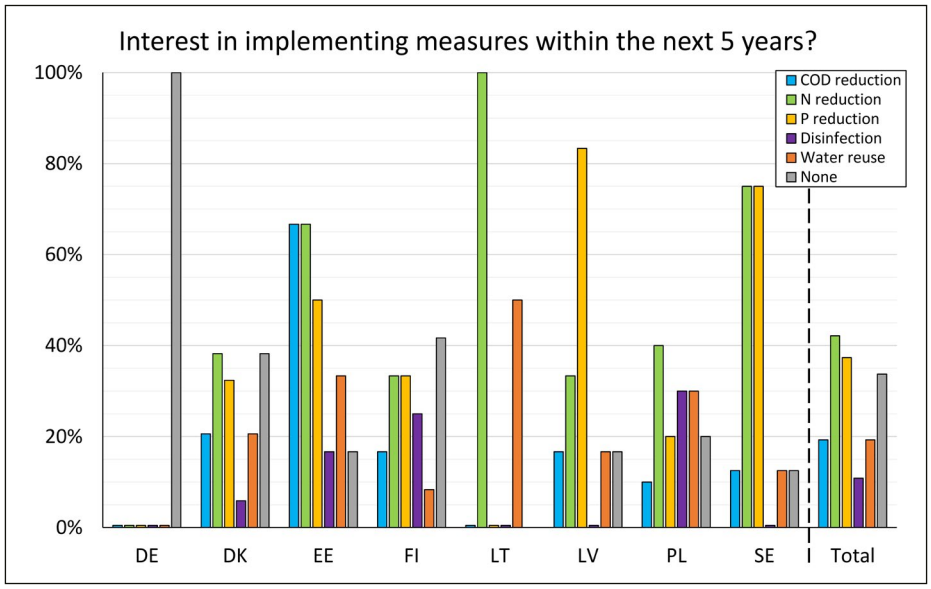
- **Esimene puhastusetapp:**
  Välja arvatud mõned RVP-d Taanis ja Lätis, kasutab enamik projektis osalenud puhasteid võreseadmeid ja liivapüüniseid (kokku vastavalt 85% ja 94%). Kuigi enamik (69%) RVP-dest kasutab esimeses puhastusetapis setitamist või setiteid, võib riigiti täheldada erinevusi: kui Soomes ja Rootsis on kõik RVP-d varustatud setitamise/setititega, siis Taanis, Leedus ja Lätis on see nii poolte puhastite puhul. Eestis, Saksamaal ja Poolas jäi setitite osakaal 67% ja 80% vahele.
- **Teine puhastusetapp:**
  Peaaegu kõigis RVP-des oli kasutusel traditsiooniline õhustusega aktiivmudaprotsess, milles toimub nitrifikatsioon ja denitrifikatsioon.
- **Kolmas puhastusetapp:**
  Enamikus projektis osalenud RVP-dest (~60%) ei järgne järelsetitile enam täiendavat puhastusastet. Umbes veerand puhastitest kasutab järelfiltreerimisprotsesse (nt liivafiltrid, mitmest materjalist koosnevad filtrid, ketasfiltrid), mida mõnikord kasutatakse ka denitrifitseerimise järel. Täpsemalt: umbes pooltes Saksamaa, Soome ja Leedu RVP-des olid kasutusel filtreerimisprotsessid, Taanis, Eestis ja Rootsis seevastu jäi nimetatud osakaal umbes 20% juurde puhastitest. Lätis ja Poolas ei kasutatud üheski RVP-s järelfiltreid. Reovee desinfitseerimine on väga ebatüüpiline (n=4) ja seda kasutatakse mõnikord ainult teatud perioodil aastas.

Kuna RVP-de suhtes kohaldatakse sageli rangemaid heite piirmäärasid, vajavad puhastusprotsessid aeg-ajalt täiustamist. Seetõttu paluti RVP-del anda märku oma huvist täiendavate meetmete rakendamise vastu järgneva 5 aasta jooksul, parandamaks RVP puhastusjõudlust. Lühikokkuvõte tulemustest on järgmine:

- Umbes 2/3 RVP-dest väljendas huvi täiendavate meetmete vastu. Kõige sagedamini mainiti sihteesmärkidena vastavalt lämmastiku (N, 42%) ja fosfori (P, 37%)

vähendamist. Nii täiendavat C vähendamist kui ka vee taaskasutust mainis vastavalt 19% RVP-dest ning desinfitseerimist 11% puhastitest (joonis 7). Kõige väiksem huvi edasiste meetmete vastu oli Saksamaal (mitte ükski RVP) ning ka umbes 40% Taani ja Soome puhastitest ei näidanud üles mingit huvi täiendavate meetmete vastu.

- Eestis näitasid RVP-d kõige enam huvi üles täiendava KHT vähendamise vastu (67%), kõigis teistes riikides jäi see huvi vahemikku 10–21% (v.a Saksamaal).
- Kõige suuremat huvi täiendava N vähendamise vastu võis täheldada Eesti (67%), Rootsi (75%) ja Leedu (100%) RVP-de seas, Taanis, Soomes, Lätis ja Poolas jäi see huvi vahemikku 33–40%.
- Täiendavat P vähendamist mainis > 50% RVP-dest Eestis, Lätis ja Rootsis ning < 34% Taani, Soome ja Poola puhastitest.
- Vee taaskasutus näib pakkuvat mõningat huvi Lätis, Taanis, Poolas ja Eestis (17–33%), seevastu Rootsis (13%), Soomes (8%) ja Saksamaal (0%) on huvi väiksem. Lisaks on sellest teemast huvitatud üks kahest Leedus vaadeldud puhastist.
- Desinfitseerimine pakkus huvi Taani (6%), Eesti (17%), Soome (25%) ja Poola (30%) RVP-dele.



Joonis 7: Tagasiside küsimustikule, mis puudutas huvi meetmete rakendamise vastu järgneva viie aasta jooksul (võimalik oli valida mitu valikvastust). (Sinine – KHT vähendamine, roheline – N vähendamine, oranž – P vähendamine, lilla – desinfitseerimine, oranž – vee taaskasutus, hall – mitte ükski mainituist)

Konkreetsete veekvaliteedi parameetreid puudutavate andmete kättesaadavus

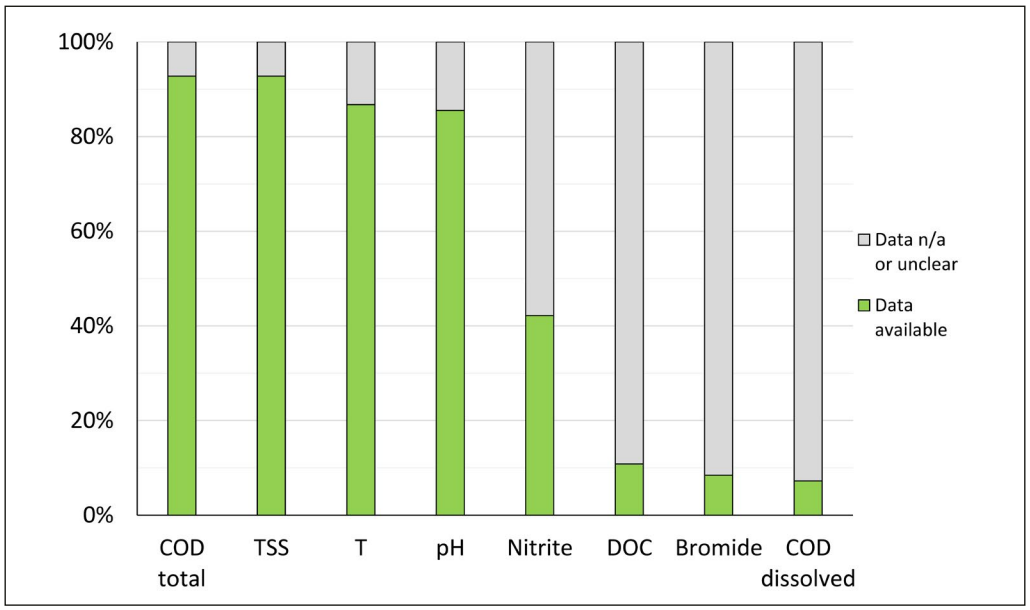
Nagu sissejuhatuses kirjeldatud, on osoneerimise või aktiivsöeprotsessi kavandamisel eriti olulised teatud veekvaliteedi parameetrid. Et teha kindlaks, kas ja millise sagedusega neid parameetreid eri riikides mõõdetakse, paluti RVP-del esitada küsimustikus andmed pH, temperatuuri, hõljuvaine üldsisalduse, DOC-kontsentratsiooni, üldise ja lahustunud KHT, nitriti ja bromiidi kohta. Andmete üldist kättesaadavust on kujutatud joonisel 8, riikide kaupa on andmed leitavad Lisas B. Tuleb tähele panna, et andmelünkadel võib olla mitu põhjust: parameetrit ei mõõdeta bioloogilise puhastusetapi läbinud reovees või RVP-st väljuvas puhastatud heitvees, RVP käitaja ei soovinud neid andmeid esitada (isegi kui neid

mõõdetakse) või (mõnel juhul) olid parameetrid teistega segamini aetud.

Ühtekokku olid enamikus riikidest kättesaadavad tüüpilised RVP parameetrid, nagu vee temperatuur, pH ja hõljuvaine üldsisaldus (HA). Samuti oli peaaegu alati kättesaadav üldine keemiline hapnikutarve (KHT), samas kui ainult väga vähesed RVP-d mõõdavad ka lahustunud KHT-d. Seda võib selgitada asjaoluga, et RVP heitvee kvaliteedile seatud nõuete puhul on oluline ainult üldine KHT, kuid ka sellega, et lahustunud fraktsiooni on võimalik arvutada ka vee HA-kontsentratsiooni põhjal.

Nitriti kohta (mitte segamini ajada nitraadiga) esitas andmeid ühtekokku umbes 40% projektis osalenud RVP-dest. Täpsemalt mõõtsid nitritit kõik Saksamaa ja Leedu puhastid ning 58–67% Soome, Poola, Läti ja Eesti RVP-dest. Seevastu Rootsis olid nitriti väärtused kättesaadavad ainult 25% RVP-de ja Taanis vastavalt 15% RVP-de puhul.

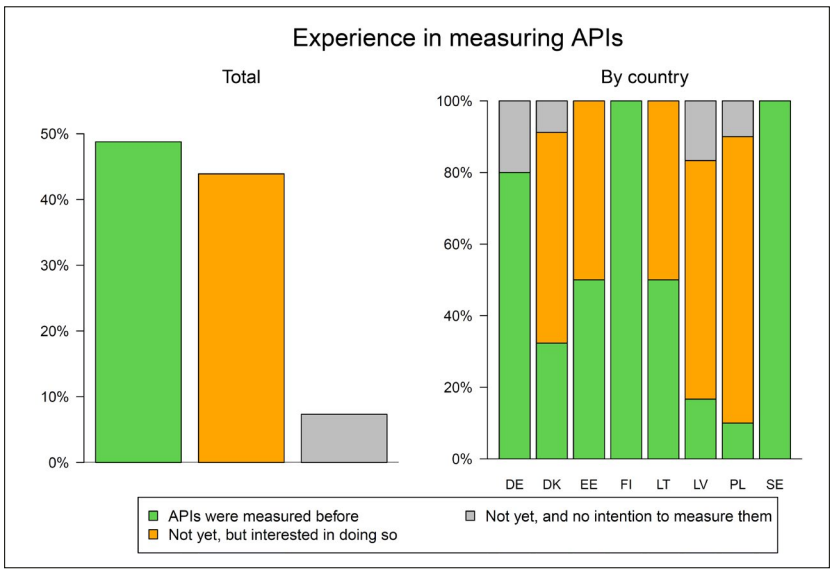
Kõige väiksemat andmete kättesaadavust täheldati lahustunud orgaanilise süsiniku (DOC) ja bromiidi puhul, mis ei ole üllatav, kuna kumbki neist ei kuulu tavapäraselt mõõdetavate reovee parameetrite hulka. DOC-kontsentratsiooni mõõtmisandmeid esitasid vaid vähesed Saksamaa, Eesti, Poola ja Rootsi RVP-d ning bromiidi andmeid üksnes vähesed Taani, Eesti ja Rootsi RVP-d. Samuti põhinesid bromiidi väärtused mõnikord üksikproovidel.



Joonis 8: Valitud veekvaliteedi parameetrite andmete kättesaadavus kõigis projektis osalenud RVP-des. (Hall – andmed puuduvad või on ebaselged, roheline – andmed kättesaadavad. Parameetrid vasakult paremale: üldine KHT, HA, temperatuur, pH, nitrit, DOC, bromiid, lahustunud KHT)

Ravimijäägid: senised kogemused ja motivatsioon nende eemaldamiseks

Üle 90% projektis osalenud RVP-dest oli huvitatud ravimijääkide mõõtmisest oma heitvees, kusjuures ~50% neist oli seda juba teinud. Ainult väike osa (< 10%) RVP-dest ei olnud huvitatud ravimijääkide mõõtmisest (joonis 9). Enam kui 50% Saksamaa, Eesti, Soome, Leedu (n=1!) ja Rootsi RVP-dest märkisid, et nad on juba mõõtnud ravimijääke, Taanis, Lätis ja Poolas oli selliseid RVP-sid vähem kui kolmandik. 100%-line ravimijääkide mõõtmise kogemus Soomes võib tõenäoliselt olla seotud 2014. ja 2020. aastal toimunud ulatuslike ravimijääkide mõõtmise kampaaniatega RVP-des, mida koordineeris Soome Vee-ettevõtete Liit.



Joonis 9. Ravimijääkide kontsentratsioonide mõõtmise senine kogemus riigiti. (Roheline – ravimijääke mõõdeti juba varem, oranž – veel ei mõõdeta, kuid on huvi, hall – veel ei mõõdeta ja puudub kavatsus mõõta)

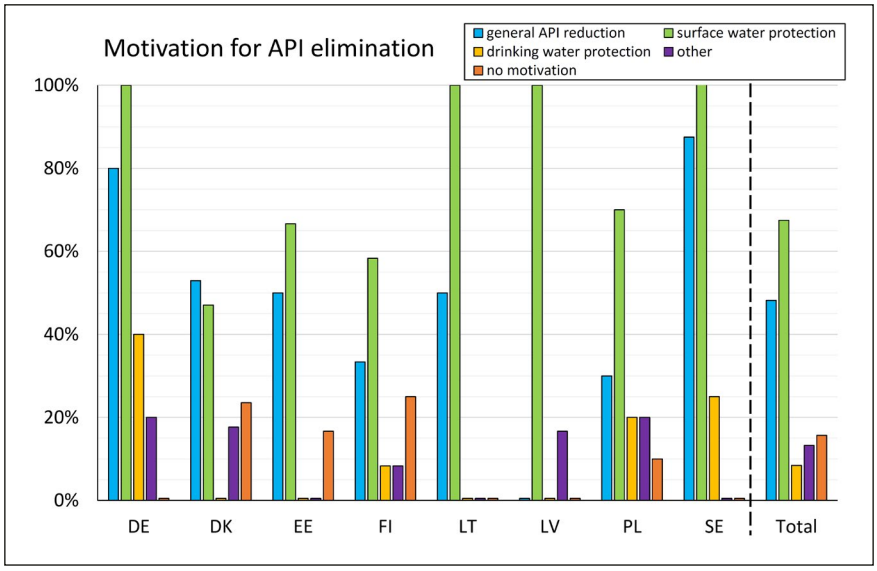
Kui küsiti, mis motiveeris või mis motiveeriks RVP-sid vähendama oma ravimijääkide heidet, olid kõige levinumad vastused ravimijääkide heidete üldine vähendamine (~67%) ja pinnavee kaitse (~50%), joogivee kaitset (~8%) ja muid põhjusi valiti valikvastuste hulgast harvemini (vastavalt 8% ja 13%). Kategoorias „muu" mainiti bakterite ja mikroplasti vähendamist, prognoositavatest suurtest investeerimiskuludest tulenevat huvipuudust eemalduse vastu, „puhtamat" reoveesetet põllumajanduslikuks kasutuseks, seadusest tulenevat kohustust puhastada haigla reovett ravimijääkidest (tõhusam kui puhastamine haigla puhastis) ja keskkonnakaitset.

Huvitaval kombel oli Taani ainus riik, kus huvi üldise ravimijääkide vähendamise vastu oli suurem kui huvi pinnavee kaitse vastu. Umbes 16% RVP-dest ei näidanud üles mingit huvi ravimijääkide vähendamise meetmete vastu, kuid nende seas olid vaid Soome, Taani, Eesti ja Poola puhastid. Seevastu Saksamaal, Rootsis, Poolas ja Soomes pakkus huvi vaid joogivee kaitse. Täpsemad tulemused on välja toodud joonisel 10.

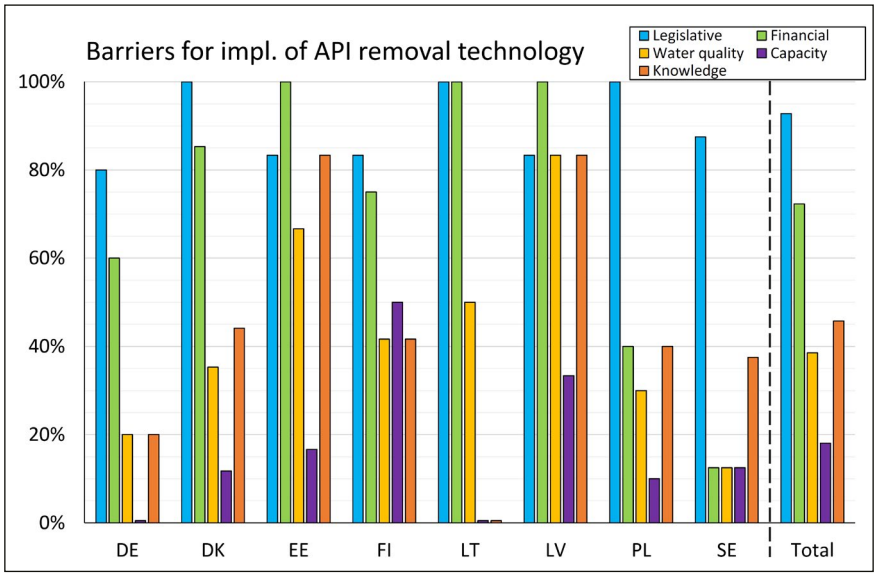
Kui küsiti, millised takistused on ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate rakendamisel, mainiti kõige sagedamini seadusandlusest tulenevaid (~90%) ja rahalisi (~70%) takistusi, harvemini mainiti puuduvaid teadmisi ja vee kvaliteeti (kumbagi ~40%) ning kõige vähem jõudluse probleeme (~20%). Täpsemad tulemused on välja toodud joonisel 11.

Täpsemalt märkisid mõned RVP-d, et nad ei saa alustada puhastusprotsesside kavandamist ravimijääkide eemaldamiseks, kuna neil ei ole selleks seadusest tulenevat kohustust või puudub kindlus selles osas, millised ravimijäägid tuleks sihteesmärgiks võtta („me ei taha ajakohastada RVP-d, puhastamaks vett „valedest" mikrosaasteainetest"). Mõned RVP-d mainisid ka, et tulevikus uute nõuete kehtestamist ning Taanis märgiti käimasolevaid muudatusi õigusaktides. Rahalised takistused on kergesti seletatavad puhastuskulude suurenemisega, mis peab olema selgelt põhjendatud. Mõned RVP-d eeldavad, et puhastuskulud saavad olema väga suured. Vee kvaliteeti puudutavate takistuste osas tõid mõned RVP-d välja, et nad vajavad rohkem andmeid ravimijääkide kontsentratsiooni kohta nii oma puhastatud heitvees kui puhastamata reovees. Oluline probleem on ka ruuminappus, mis takistab täiendava puhastusetapi rajamist RVP-sse, seda eriti kaljudesse või maa alla rajatud RVP-de puhul (nt Rootsis n oodata ja Soomes). Mis puudutab lünki teadmistes, siis mainisid RVP-d ebakindlust ravimijääkide

puhastamise tehnoloogiate võimaliku negatiivse mõju suhtes (nt osoneerimise tagajärjel tekkivad muundumissaadused), kahjuliku keskkonnamõju riski (nt süsiniku jalajälg) ja näidispuhastite puudumist.



Joonis 10: Motivatsioon ravimijääkide vähendamiseks (võimalik oli valida mitu valikvastust). (Sinine – üldine ravimijääkide vähendamine, kollane – joogivee kaitse, oranž – puudub motivatsioon, roheline – pinnavee kaitse, lilla – muu)



Joonis 11: Senised takistused ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate rakendamisel (võimalik oli valida mitu valikvastust). (Sinine – seadusandlusest tulenevad, kollane – veekvaliteet, oranž – teadmised, roheline – rahalised, lilla – jõudlus)

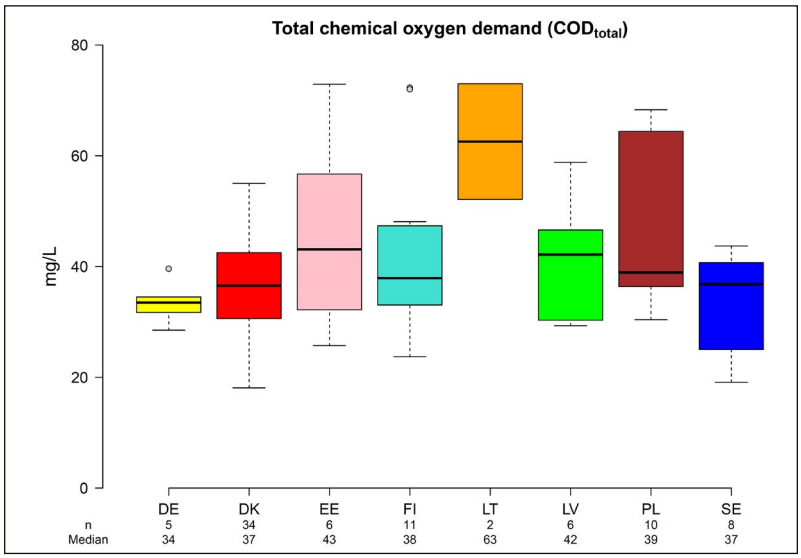
Saadud veeproovide analüüs

Väärib kordamist, et küsimustikule vastanud RVP-de arv varieerus riigiti oluliselt. Riigid võib jaotada kahte rühma: need, millest saadeti arvukalt reoveeproove (Taani = 34, Soome = 11, Rootsi = 8, Poola = 10) ja need, millest saadeti 6 või vähem proovi (Läti = 6, Eesti = 6, Saksamaa = 5, Leedu = 2). Lisaks põhinevad käesolevas jaotises esitatud tulemused ühelainsal üksikproovil või keskmistatud proovil, mis võeti kõigist RVP-dest suvel (mais-juulis)

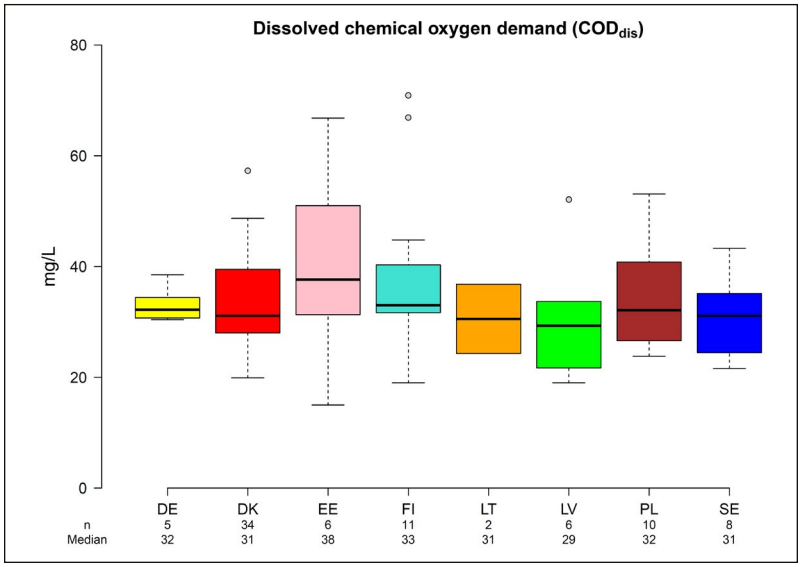
ega iseloomusta seetõttu RVP-de aastaringset tööd. Enamik tulemusi kuvatakse kastdiagrammidena. Kastdiagrammide lugemise juhtnöörid on toodud joonisel SI-10.

Keemiline hapnikutarve (KHT)

$KHT_{üld}$ mediaanväärtus jäi vahemikku 34–43 mg/l, välja arvatud Lätis (joonis 12). Mõõdeti kaks võõrväärtust, mis ületasid 200 mg/l (1 x Poolas, 1 x Rootsis, neid ei ole joonisel näidatud), mida võib seletada suurenenud osakeste kontsentratsiooniga (visuaalselt väga hägused proovid). Lahustunud KHT fraktsiooni (KHT_{lah}) hindamisel jäi mediaanväärtus vahemikku 29–38 mg/l (joonis 13). KHT_{lah} võõrväärtusi, mis mõõdeti Taanis ja Soomes, võib seostada tööstusliku reovee suure osakaaluga, Lätis mõõdetud võõrväärtust seostati aga RVP-ga, kus tööstusliku reovee osakaal oli keskmine. Üldjoontes näitavad tulemused, et bioloogilise puhastusetapi läbinud reovee ja RVP-st väljuva puhastatud heitvee orgaanilise aine koostis varieerub Läänemere RVP-des märkimisväärselt ning selgelt eristatavaid erinevusi riikide vahel ei leitud.



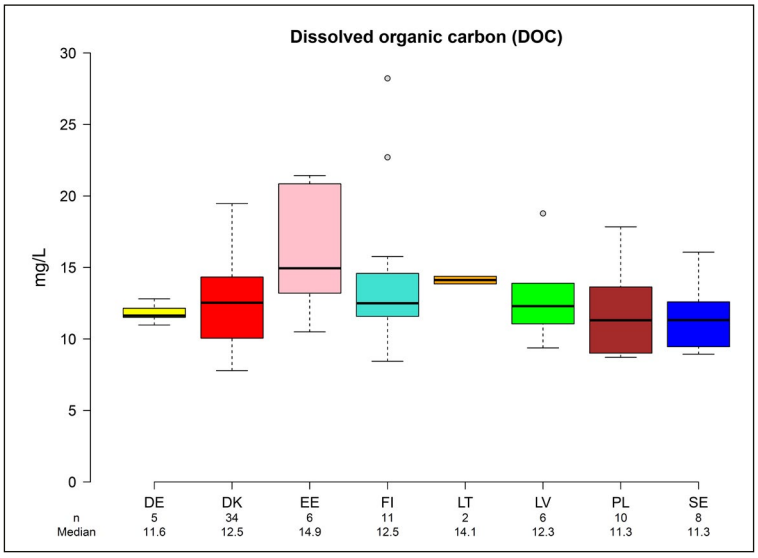
Joonis 12: Üldine KHT analüüsitud proovides.



Joonis 13: Lahustunud KHT analüüsitud proovides

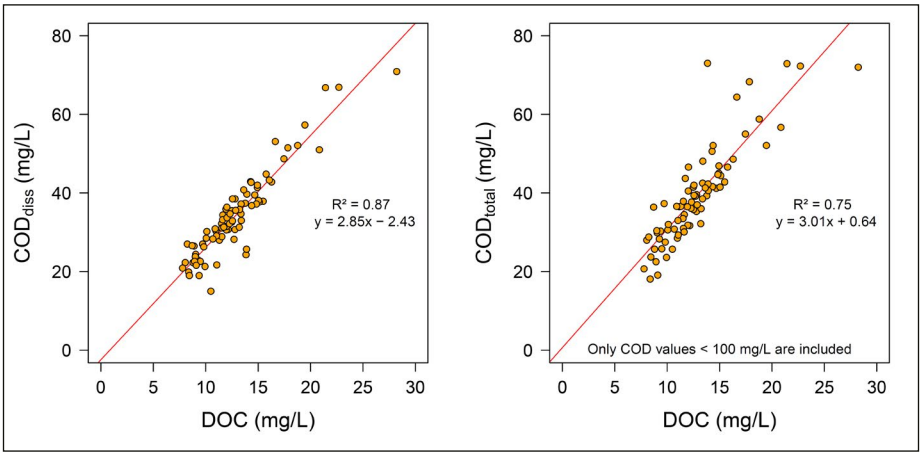
Lahustunud orgaaniline süsinik (DOC)

Kõigis riikides, välja arvatud Eestis ja Lätis, olid DOC-kontsentratsiooni mediaanväärtused reoveeproovides sarnased ja jäid vahemikku 11,3–12,5 mg/l (joonis 14). Sellega võrreldes oli DOC-kontsentratsioon Eestis (14,9 mg/l) ja Lätis (14,1 mg/l) võetud proovides suurem. Ent kuigi DOC-kontsentratsiooni mediaanväärtused näivad riigiti olevat sarnased, võivad need tugevalt varieeruda riigisiseselt (nt Taani, kus DOC-kontsentratsioon jäi vahemikku 7,8–19,5 mg/l). Seega tuleks enne ravimijääkide eemaldamiseks mõeldud puhastusetapi põhjalikumat kavandamist eelnevalt mõõta DOC-kontsentratsiooni igas RVP-s.



Joonis 14: DOC-kontsentratsioonid analüüsitud proovides.

Nagu eespool osutatud, ei mõõtnud (või ei märkinud) enam kui 80% käesolevas uuringus osalenud RVP-dest DOC-kontsentratsiooni. Selleks, et ära kasutada RVP kohta olemas olevad andmed, hinnati DOC-kontsentratsiooni asendusparameetrina KHT-d. DOC-kontsentratsiooni ja KHT (nii lahustunud kui ka üldise) vaheliste korrelatsioonide arvutamiseks kasutati olemasolevat andmekogumit, millest olid välja jäetud võõrväärtused ($COD_{üld}$ > 100 mg/l). Joonisel 15 esitatud korrelatsioonid annavad hea pildi hinnangu DOC-kontsentratsioonile RVP-des, kus seda ei mõõdeta regulaarselt. Ei ole üllatav, et COD_{lah} on DOC-kontsentratsiooniga paremas korrelatsioonis kui $COD_{üld}$ (kuna osakeste mõju on eemaldatud). Niisiis võib KHT ja DOC-kontsentratsiooni suhtarvuna kasutada umbes 3, olenemata sellest, kas see põhineb üldise või lahustunud KHT väärtusel.

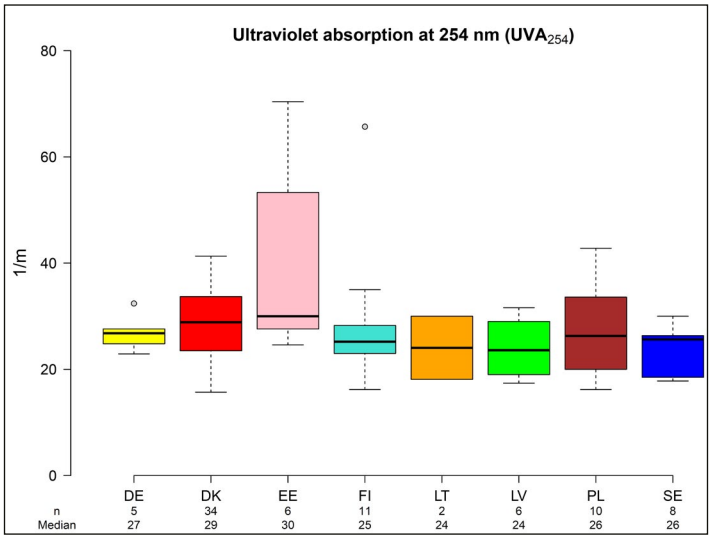


Joonis 15: DOC-kontsentratsiooni ning üldise (paremal) ja lahustunud (vasakul) KHT vaheline korrelatsioon.

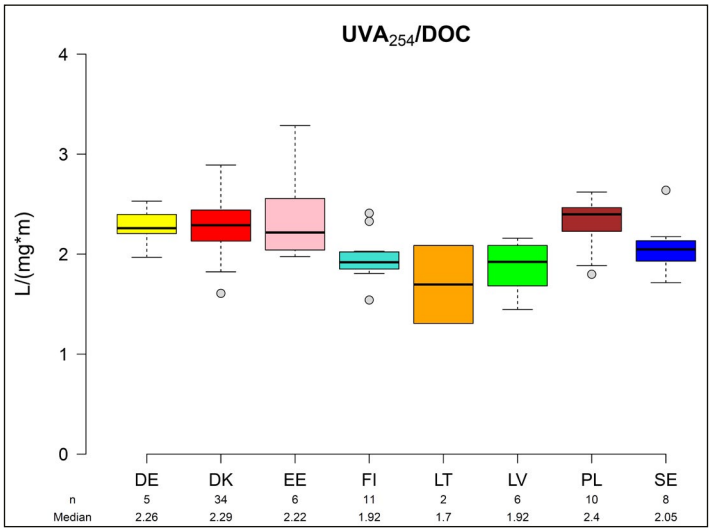
Lahustunud orgaanilise aine sisalduse määramine UVA_{254} abil

Veel üks võimalik asendusparameeter DOC-kontsentratsioonile on UVA_{254}. UVA_{254} väärtuste mediaan jäi vahemikku 24–30 1/m (joonis 16). Suurimad UVA_{254} väärtused mõõdeti Eestis ja Soomes võetud proovidest, kus tööstusliku reovee osakaal RVP-s oli suur.

Parema võrdluse saamiseks võib ultraviolettkiirguse eriabsorptsiooni (ingl k *specific ultraviolet absorbance*, SUVA) tuletada, arvutades UVA_{254} DOC-kontsentratsiooni kohta, mis näitab vee aromaatsust. Mida suurem SUVA, seda enam on aromaatseid sidemeid veeproovis sisalduvates orgaanilistes ühendites, ja vastupidi. Jooniselt 17 on näha, et SUVA mediaan jäi tavaliselt vahemikku 1,9–2,3 l/(mg*m), väljapoole seda vahemikku jäid ainult väheste RVP-de proovid. Nimetatud tulemusi võib kasutada lihtsa asendusparameetrina DOC-kontsentratsioonide arvutamisel (nt kasutades üldise SUVA väärtusena ~2,2 l/(mg*m)) või selleks, et hinnata, kas vee orgaaniline koostis on oluliselt suurem/väiksem võrreldes teiste sama piirkonna RVP-dega. Näiteks võib see olla nii juhul, kui RVP-s puhastatakse olulises koguses tööstuslikku reovett, mis erineb olmereoveest ja võib mõjutada ravimijääkide eemaldamise protsesside tõhusust.



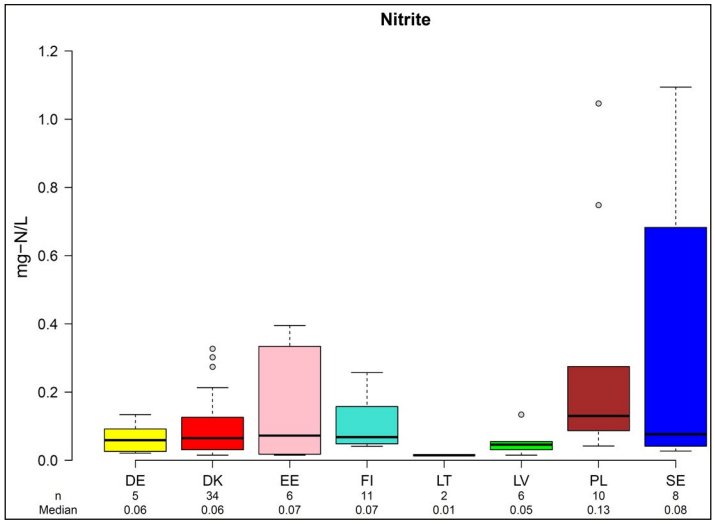
Joonis 16: UV-kiirguse absorptsioon 254 nm juures (UVA254) analüüsitud proovides.



Joonis 17: UV-kiirguse eriabsorptsioon (SUVA) analüüsitud proovides.

Nitrit

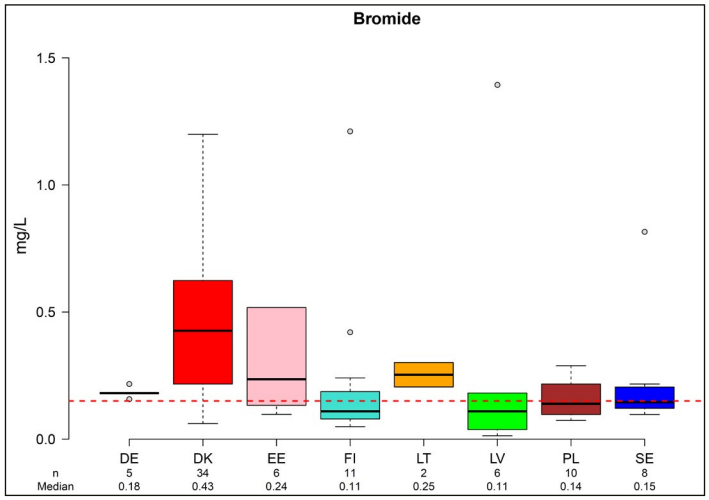
Nitrit, mida sageli aetakse segamini nitraadiga, on nii nitrifikatsiooni- kui ka denitrifikatsiooni-protsessi vahesaadus, ja selle sisaldus RVP väljavoolus on enamasti väike. Seda on näha ka võetud veeproovide nitriti kontsentratsioonides, mis jäid enamasti alla 0,1 mg-N/l (joonis 18). Kaks suurenenud nitriti kontsentratsiooni (PL, SE) on seletatavad ka veeproovis aset leidnud bioloogiliste protsessidega, sest eelnenud päeval võetud proovide transport ebaõnnestus ja saabunud proovid olid soojad. Samuti tuleks meeles pidada, et nitriti kontsentratsioon võib RVP-des oluliselt kõikuda olukorras, kus nitrifikatsiooni-/denitrifikatsiooniprotsessid on häiritud (nt väga madal veetemperatuur, probleemid õhustusega). Seetõttu tuleks nitritit mõõta regulaarselt, et koguda korrektsed andmed, mis võimaldavad hinnata nitriti võimalikku mõju üldisele osoonitarbele.



Joonis 18: Nitriti kontsentratsioonid analüüsitud proovides.

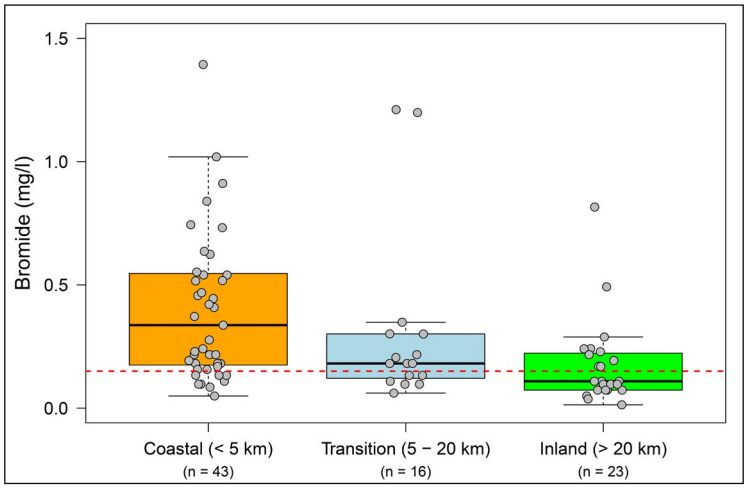
Bromiid

Bromiid on osoneerimise juures eriti oluline, sest see võib muunduda bromaadiks. Tüüpilise osoonidoosi kasutamisel jäävad moodustuvad bromaadi sisaldused väga väikeseks, juhul kui bromiidi tase on väiksem kui 150 µg/l. Suurema bromiidi taseme korral tuleb kontrollida bromaadi võimalikku moodustumist laborikatsete abil, juhul kui RVP kaalub osoneerimise rakendamist. Proovide analüüsi põhjal oli bromiidi kontsentratsioon enamikus riikidest väiksem kui 150 µg/l (punane punktiirjoon joonisel 19), välja arvatud Taanis ja Eestis, kus analüüsid näitasid suurenenud bromiidi kontsentratsioone.



Joonis 19: Bromiid analüüsitud proovides. Punane punktiirjoon tähistab bromiidi kontsentratsiooni 0,15 mg/l.

Suurt bromiidi kontsentratsiooni reovees võib selgitada bromiidi sisaldava tööstusliku reoveega puhastatavas reovees (ühes Taani RVP-s oli bromiidi tase kaugelt üle 100 mg/l) või merevee infiltratsiooniga kanalisatsioonisüsteemidesse või joogiveeallikatesse. Seetõttu arvutati veebikaartide abil RVP-de kaugus rannikust ja jagati need kolme kategooriasse: i) rannikul (kaugus merest < 5 km), ii) siirdealal (5–20 km) ja iii) sisemaal (≥ 20 km) paiknevad puhastid. Ootuspäraselt leiti suurimad bromiidi kontsentratsioonid ranniku kategoorias, samas kui sisemaal asuvates RVP-des mõõdeti vaid üksikud suurenenud bromiidi kontsentratsioonid. Tuleb siiski arvestada, et soolsus Läänemeres ei ole mitte ainult väike, võrreldes ookeanidega (umbes 35 PSÜ[6]), vaid ka tugeva gradiendiga. Näiteks, kui Kattegati väina pinnakihis on vee soolsus umbes 20 PSÜ, siis Botnia lahes ja Soome lahes[7] paiguti 1-2 PSÜ. Seega võib eeldada, et sarnane merevee osakaal reovees võib sõltuvalt kohalikust soolsuse tasemest avaldada erinevat mõju bromiidi kontsentratsioonile.

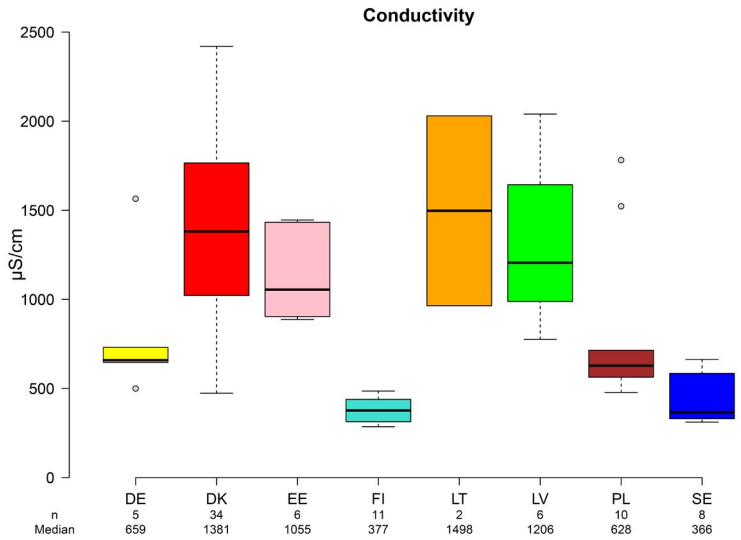


Joonis 20: Seos bromiidi kontsentratsiooni ja puhasti kauguse vahel rannikust. Bromiidi kontsentratsioone, mis ulatusid üle 1,5 mg/l, ei ole joonisel näidatud.

Elektrijuhtivus

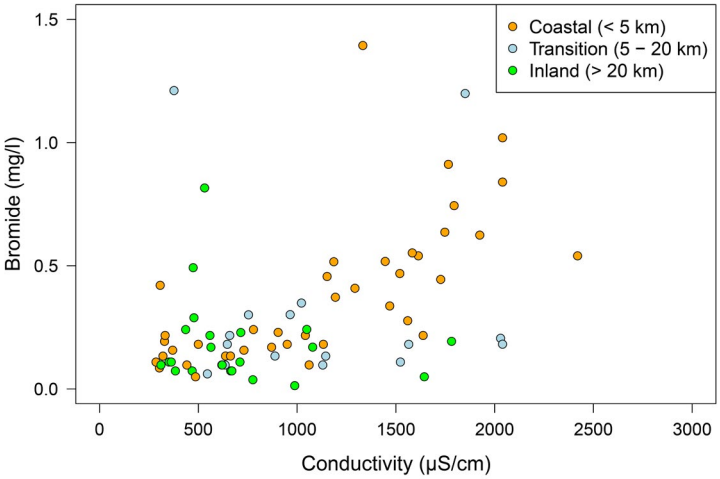
Merevee infiltratsiooni asendusparameetrina hinnati ka proovide elektrijuhtivust. Üldjuhul kõikus elektrijuhtivus proovides väga suures ulatuses, kuigi kahes Taani RVP-s mõõdetud võõrväärtusi (4220 ja 31 400 µS/cm) ei ole joonisel 21 näidatud. Suurimad elektrijuhtivuse väärtused (mediaan: 1055–1500 µS/cm) leiti Taani ja kolme Balti riigi RVP-de proovidest, teistes riikides olid elektrijuhtivuse väärtused olulisemalt väiksemad (mediaan: 366–659 µS/cm).

6 PSÜ (praktiline soolsuse ühik) on dimensioonitu ja vastab 1 g/kg (või 1 ‰) soolale vees.
7 http://archive.iwlearn.net/helcom.fi/environment2/nature/en_GB/salinity/index.html, külastatud: 07.12.2021



Joonis 21: Elektrijuhtivus analüüsitud proovides.

Hinnates võimalikku seost elektrijuhtivuse ja bromiidi kontsentratsiooni vahel, ei olnud võimalik kindlaks teha selget suundumust, mis kehtinuks kõigi RVP-de puhul (joonis 22). Kui aga arvestada ainult rannikul asuvaid RVP-sid, ilmneb korrelatsioon elektrijuhtivuse ja bromiidi kontsentratsiooni vahel. Siiski on vaja täiendavalt põhjalikumaid uuringuid, et kontrollida võimalikku seost elektrijuhtivuse, merevee infiltratsiooni ja bromiidi kontsentratsioonide vahel.



Joonis 22: Seos bromiidi kontsentratsiooni ja elektrijuhtivuse vahel. Joonisel ei ole näidatud väga suuri bromiidi kontsentratsioone (> 1,5 mg/l) ega elektrijuhtivust (> 3000 µ S/cm).

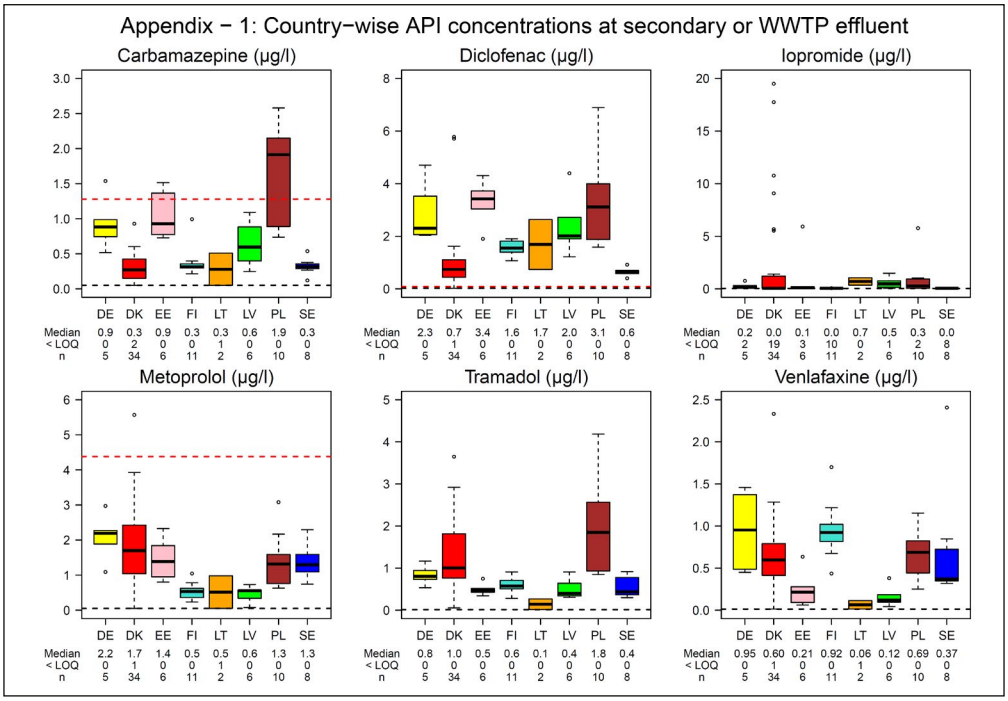
Ravimijäägid

Kuna kõigil vaadeldud riikidel on erinev lähenemine sellele, missugused ravimijäägid on piirkondlikult või isegi iga riigi puhul olulised, on kõige olulisemate ravimijääkide väljatoomine selles aruandes keeruline.

Seetõttu on näidisena vaatluse alla võetud ja joonisel 23 kujutatud kuut ravimi toimeainet– karbamasepiin, diklofenak, iopromiid, metoprolool, tramadool ja venlafaksiin –, mida tavaliselt mõõdetakse ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate hindamisel. Joonisel on riigiti klasterdatud ravimijääkide kontsentratsioonid RVP heitvees koos proovide koguarvu, mediaankontsentratsiooni ja määramispiiriga (ingl k *limit of quantification*, LOQ, µg/l). Kontsentratsioonide vahemik on riigiti väga erinev, kuid annab ettekujutuse, millised ravimijäägid võivad olla suurimaks

ohuallikaks pinnavette suubuva heitvee puhul. Punase punktiirjoonega tähistatud arvutuslike mittetoimivate kontsentratsioonide (ingl k *predicted no effect concentration*, PNEC) väärtused võimaldavad ravimijääkide kontsentratsiooni kiiret kõrvutamist pinnavett ja vee-elustikku kaitsvate kontsentratsioonidega. Tuleb tähele panna, et kõik proovid võeti suvel (juunis-juulis). Seetõttu võib proovivõtukampaania kordamine mõnel teisel aastaajal nende ravimite puhul, millel on hooajaline tarbimismuster (nt talvine suurem ravimitarbimine, võrreldes suvega), anda tulemuseks selgelt teistsugused tulemused.

Kõigi mõõdetud ravimijääkide (n = 35) tulemused on leitavad lisas, kokku võetuna toimeainete (joonis SI-1) ja riikide kaupa (joonis SI-2 – joonis SI-5). Lisaks leiab tabelist SI-1 teavet ravimijääkide ja kasutatud PNEC-väärtuste kohta. Tuleb tähele panna, et kuna analüütilise meetodi tundlikkus mõne ravimijäägi puhul (asitromütsiin, kandesartaan, tsiprofloksatsiin ja roksitromütsiin) varieerus, siis võib vastav määramispiir olla riigiti erinev.



Joonis 23: Karbamasepiini, diklofenaki, iopromiidi, metoprolooli, tramadooli ja venlafaksiini kontsentratsioonide jagunemine erinevates RVP-des. Must punktiirjoon tähistab määramispiiri kontsentratsioone ja punane punktiirjoon tähistab arvutuslikke mittetoimivaid kontsentratsioone (PNEC), mis võeti eelneva CWPharma projekti tulemustest (Ek Henning et al., 2020).

Ravimijääkide kontsentratsioonid, mis ületavad PNEC-väärtusi keskkonnas, annavad märku võimalikust ohust vee-elustikule, kuigi arvesse tuleb võtta ka RVP heitvee lahjendust suublaks olevas veekogus. Halvimal juhul (juhul, kui RVP heitvesi jääb lahjenduseta) ületaksid kõigis riikides PNEC-väärtusi neli ravimijääki: klaritromütsiin, diklofenak, propranolool ja sulfametoksasool (tabel 2). Kuna diklofenaki PNEC-väärtus on ~0,1 µg/l, ei piisa mitme RVP puhul isegi veekogu 20-kordsest lahjendusest ja seega oleks vaja rakendada ravimijääkide vähendamise tehnoloogiaid. Mõned toimeained, nagu karbamasepiin, erütromütsiin ja ibuprofeen, võivad ohtu kujutada üksikutes riikides, teised, näiteks metoprolool, võivad olla olulisemad konkreetsete RVP-de puhul. Seevastu tramadooli ja venlafaksiini PNEC-väärtused (vastavalt 170 µg/l ja 3,22 µg/l) on märgatavalt suuremad kui proovides leitud kontsentratsioonid ning seega ei tule neid pidada oluliseks. Riskikordajate (ingl k *risk quotient*, RQ) kokkuvõte riigiti on leitav lisas (joonis SI-6 – joonis SI-9).

Tabel 2: Ravimijäägid ja nende kontsentratsioonid (riskikordaja mediaanväärtus > 1). Märkus: klindamütsiini ei ole tabelis näidatud, sest määramispiiri väärtust ületasid ainult üksikud proovid. Riskikordaja määramiseks jagati ravimijäägi mediaankontsentratsioon PNEC-väärtusega.

API	DE	DK	EE	FI	LT	LV	PL	SE
Karbamasepiin							X	
Klaritromütsiin	X	X	X	X	X	X	X	X
Diklofenak	X	X	X	X	X	X	X	X
Erütromütsiin	X							
Ibuprofeen			X	X			X	X
Propranolool	X	X	X	X	X	X	X	X
Sulfametoksasool	X	X	X	X	X	X	X	X

HINNANG PUHASTI SOBIVUSELE VÕIMALIKE RAVIMIJÄÄKIDE EEMALDUSTEHNOLOOGIATE RAKENDAMISEKS

Andmete kättesaadavus

DOC on kõige levinum projekteerimisparameeter vajaliku osooni- või PAC-doosi kindlaks määramisel. Seega, kui RVP-s ei mõõdeta DOC-kontsentratsiooni (kehtib enamiku RVP-de puhul), on soovitatav alustada selle mõõtmist pikema perioodi jooksul, et välja selgitada võimalikud kõikumised aasta lõikes. Lisaks on RVP-del võimalik kasutada olemasolevaid KHT andmed, arvutades vastava DOC-kontsentratsiooni kohapealse või üldise (vt eespool) DOC/KHT suhtarvu kaudu.

Kui kaalutakse osoneerimise rakendamist, on tungivalt soovitatav nitriti ja bromiidi regulaarne mõõtmine.

Eeldatav osooni- või PAC-doos

Esmase hinnangu saamiseks arvutati vajalikud osooni- ja PAC-doosid, lähtudes veeproovi DOC-kontsentratsioonist ja tüüpilistest eridoosidest (osoon = 0,3–0,7 mgO_3/mgDOC, PAC = 1–2 mg/l). Lisaks võeti arvesse nitriti mõju osooni kogutarbele, kasutades selleks nitriti kontsentratsiooni veeproovides ja (andmete olemasolul) RVP-st väljuvas heitvees.

Takistused

Tööstuslik reovesi

RVP-de puhul, milles puhastatakse peamiselt olmereovett (tööstusliku reovee osakaal < 10%), ning rakendatakse tüüpilisi eridoose (osoon, PAC) ja GAC-materjali asendamise sagedust, eeldatakse sarnaseid tulemusi ravimijääkide eemaldamisel. Tööstusliku reovee osakaalu suurenemine võib mõjutada ravimijääkide eemaldamise tõhusust ning sõltuvalt reovee liigist põhjustada ka ootamatuid reaktsioone. Seni puuduvad põhjalikud uuringud, milles oleks hinnatud eri liiki tööstusliku reovee võimalikke mõjusid. Seetõttu on soovitatav RVP-del, kelle tööstusliku reovee osakaal on suurenenud või kes on teadlikud tööstusettevõtetest, mis juhivad puhastisse „ebatüüpilist" reovett, viia läbi laborikatsed kohapealse veemaatriksiga.

Liigmuda käitlemine (oluline PAC-protsesside puhul)

Liigmudakäitlus kujutab endast takistust PAC-protsesside rakendamisele, välja arvatud juhul, kui liigmuda põletatakse. Kuigi eraldiseisva PAC-muda tsükli/käitlemisprotsessiga (põletamine) PAC-protsess on võimalik, jääb PAC-küllastumise eeldatav üldine tõhusus väikseks. Liigmudakäitlus ei mõjuta osoneerimise ega GAC-filtri rakendamist.

Bromiid (oluline osoneerimise puhul)

Bromiidi esinemine reovees, kui selle tase ületab 0,15 mg/l, takistab osoneerimise rakendamist, kuid ei mõjuta PAC- ega GAC-protsesse. Suurenenud bromiidi kontsentratsioonid on sageli seotud konkreetsete punktreostusallikatega (nt teatud tööstusharud, jäätmepõletid, prügilad) ning RVP ja/või sellega ühendatud kanalisatsioonisüsteemi kaugusega merest. Bromiidi sisaldava merevee infiltratsioon kanalisatsioonisüsteemi sõltub kohapealsetest tingimustest ja võib olla ka seotud üksiksündmusega. Seetõttu tuleks üksikproovidele eelistada pikaajaliste proovivõtukampaaniate läbiviimist, et katta ajaliselt ulatuslikum periood. Kui bromiidi kontsentratsioonid on suurenenud, kuid siiski kaalutakse osoneerimise rakendamist, saab võimalike vähendamismeetmete välja selgitamiseks kindlaks teha bromiidi allikad.

Võimalikud sünergiad teiste puhastuse eesmärkidega

Ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiad võivad sageli kaasa aidata ka teiste reoveepuhastuse eesmärkide saavutamisele. Võimaliku tekkiva sünergia ärakasutamiseks on soovitatav varakult kavandamisprotsessi käigus kaaluda erinevate tehnoloogiate eeliseid ja puudusi.

Täiendav C vähendamine

Osoneerimise (sh järelpuhastuse) ning PAC- ja GAC-protsessidega kaasneb oluline KHT vähenemine, mis toetab üldist C vähendamise strateegiat.

Täiendav N vähendamine

Aktiivsöeprotsessid ei mõjuta tavaliselt nitrifikatsiooni- ja denitrifikatsiooniprotsesse, seni kuni puhasti suudab toime tulla täiendava aktiivmudakontsentratsiooniga (ingl k *mixed liquor suspended solids*, MLSS). Osoon ei reageeri tavaliselt vees oleva ammooniumiga, kuid oksüdeerib nitriti nitraadiks (suurendab osoonitarvet). Peale selle suureneb lahustunud hapniku kontsentratsioon osoneerimise läbinud heitvees, tõustes ligikaudu tasemeni 20 mg/l. Ehkki sellised suured lahustunud hapniku kontsentratsioonid võivad olla kasulikud nitrifikatsioonijärgsetes protsessides, võivad need negatiivselt mõjutada denitrifikatsioonile järgnevaid protsesse.

Täiendav P vähendamine

PAC-protsessides kasutatakse sageli koagulante (nt Fe, Al), et parandada PAC-i settimist/eraldumist, mis omakorda suurendab fosfori eemaldust. GAC-filter tagab ainult piiratud P eemalduse, mis on seotud HA eemaldusega. Üldist P eemaldust on võimalik suurendada, doseerides koagulante enne GAC-filtrit. Seevastu osoneerimine ei mõjuta oluliselt P sisaldust vees, kuid seda võib kombineerida mõne sobiva järgneva koagulatsiooni- ja filtreerimisprotsessiga, mis toimib ühtlasi ka bioloogilise järelpuhastusena.

Desinfitseerimine ja vee taaskasutus

Vee taaskasutus ja desinfitseerimine on omavahel tihedalt seotud, kuid nende sihteesmärk puhastamisel võib olla erinev (nt suplusvee kvaliteet vastavalt ELi direktiivile 2006/7/EÜ või vee taaskasutus põllumajanduslikuks niisutuseks vastavalt ELi määrusele 2020/741). Kuigi ainult osoneerimine võimaldab vett otseselt desinfitseerida, suurendavad kõik ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiad vee UV-kiirguse läbilaskvust, mis tuleb kasuks võimalikes järgnevates UV-desinfitseerimisprotsessides. Juhul, kui desinfitseerimisprotsess järgneb filtreerimisprotsessile (nt PAC/GAC), võimaldab see täita ka nõudeid vee piiramatuks taaskasutuseks.

Olemasoleva infrastruktuuri kasutamine

Kontrollida tuleks juba olemas oleva kolmanda puhastusetapi ja ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia vahel tekkivat sünergiat. Umbes 25% projektis osalenud RVP-dest on olemas järelfiltreerimisetapp. Sõltuvalt tehnilistest piirtingimustest hinnati neid järgnevalt:

- **Traditsioonilised filtrid (nt liivafilter, mitmest kihist koosnevad filtrid jne)**
  Traditsioonilisi filtreid saab kasutada osoneerimisele järgneva puhastusetapina või PAC järelfiltreerimise etapina. Lisaks on võimalik filtermaterjali (osaline) asendamine GAC-iga.
- **Denitrifikatsioonifiltrid**
  Denitrifikatsioonifiltreid saab kasutada PAC-filtrile järgneva järelfiltreerimisetapina või asendades filtermaterjali (osaliselt) GAC-iga. Selliste süsteemide rakendamine denitrifikatsiooniprotsesside läbiviimiseks ei ole siiski levinud ja seetõttu on soovitatav teostatavuse hindamiseks läbi viia pilootkatsed. Suurte lahustunud hapniku kontsentratsioonide tõttu ei ole nimetatud filtreid soovitatav rakendada osoneerimisele järgneva puhastusetapina.
- **Mikrosõel-/ketasfiltrid**
  Mikrosõel-/ketasfiltritel puudub bioloogiline aktiivsus ja seega ei sobi need osoneerimisele järgnevaks puhastusetapiks. Samuti võib nimetatud süsteemide rakendamine järelfiltreerimisetapina piirata PAC-eemaldust, mistõttu tuleks hoolikalt hinnata nende võimalikku rakendamist nimetatud eesmärgil. Seetõttu sobivad need filtrid paremini rakendamiseks GAC-filtritele eelneva puhastusetapina, vähendamaks tagasipesuintervalle, või osoneerimisele eelneva puhastusetapina.

KOKKUVÕTE

Hindamaks reoveepuhastite sobivust võimalike ravimijääkide eemaldustehnoloogiate rakendamiseks viidi läbi ühtekokku umbes 80 RVP kohta Läänemere piirkonnas. Enamik puhasteid asus Põhjamaade piirkonnas (n = 54; Taani, Soome, Rootsi), järgnesid Lõuna-Balti (n = 15; Saksamaa, Poola) ja Balti riigid (n = 14; Eesti, Läti, Leedu). Puhastite sobivushindamine põhineb RVP käitajalt saadud tagasisidel (küsimustik) ja reovee üksikproovi analüüsil. Reoveeproovis analüüsiti mitmeid veekvaliteedi parameetreid (nt KHT, DOC, nitrit, bromiidi jt) ja 35 ravimijääki. Antud uuringu tulemused on alles esimene samm ravimijääkide kõrvaldamiseks võetavate meetmete rakendamise suunas. Kindlaks tehti andmelüngad ja võimalikud takistused, mille järel on võimalik läbi viia põhjalikumaid uuringuid. Üldjuhul on soovitatav koguda rohkem andmeid, kuna need on aluseks võimalikele teostatavusuuringutele.

Lühidalt kokku võttes:

- Küsimustike hindamisel selgus, et mitut veekvaliteedi parameetrit, nagu lahustunud orgaanilist süsinikku (DOC) (oluline osoneerimise/aktiivsöe puhul) ja nitritit/bromiidi (oluline osoneerimise puhul) mõõdetakse harva. RVP-del, kes on huvitatud ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia rakendamisest, on seetõttu tungivalt soovitatav asuda neid parameetreid mõõtma.
- Veeproovide hindamine näitas, et riigiti puuduvad LMP-s KHT ja DOC mediaankontsentratsioonide vahel selged erinevused, kuigi kontsentratsioonid võivad tugevalt varieeruda sama riigi RVP-de lõikes. Esmase DOC-kontsentratsiooni arvutamiseks võib kasutada asendusparameetritena näiteks KHT või UVA_{254}.
- Ravimijääkide kontsentratsioonid RVP-de heitvees võeti kokku toimeainete ja riikide kaupa. Need andmed võimaldavad teha kiire ristkontrolli ravimijääkide andmetega kohapealses RVP-s ning selgitada kõrvutamise teel välja märgatavalt suuremad või väiksemad ravimijääkide kontsentratsioonid. Lisaks määrati riskikordaja, võrreldes veeproovides leitud ravimijääkide kontsentratsioone olemasolevate arvutuslike mittetoimivate kontsentratsioonidega (PNEC). Käesoleva uuringu piiratuse tõttu (representatiivsete proovide ja suublaks oleva veekogu lahjenduse puudumine) saab nimetatud riskikordajaid käsitleda üksnes esmase hinnanguna. Siiski võib see olla esimene samm, et teha kindlaks antud RVP puhul kõige olulisemad ravimijäägid. Näiteks ravimijäägid, mille riskikordaja mediaan oli > 1 kõigis riikides, olid diklofenak, klaritromütsiin, propranolool ja sulfametoksasool.
- Käesolev uuring näitas, et ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate rakendamisel on mitu takistust. Näiteks võib osoneerimise puhul takistuseks saada suurenenud bromiidi kontsentratsioon, mida esineb sageli rannikuäärsetes RVP-des. PAC-protsesside rakendamist võib seevastu takistada tänane reoveesette kõrvaldamise viis. Enamik projektis osalenud RVP-dest suunab reoveesette kasutamiseks põllumajandusse ja vaid umbes 25% põletamisele. Lisaks neile, pigem tehnilist laadi takistustele, mainisid mitmed

vee-ettevõtted oluliste takistustena ka seadusandlike nõuete puudumist, suuri rahalisi jõupingutusi ja ebakindlust „õigete" ravimijääkide valimisel. Niisiis tuleb nende takistustega tegeleda asjaomastel poliitilistel jõududel, kelle ülesanne on propageerida ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate rakendamist kohapealsetes RVP-des (vt ka (Thisgaard et al., 2020; Zhiteneva et al., 2020)).

- RVP-d, kes plaanivad lähitulevikus oma puhastusprotsesse täiustada, peaksid samuti uurima ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate rakendamisel tekkivat võimalikku sünergiat (nt täiendav C ja P vähendamine). Samuti on olemasolevat infrastruktuuri (nt filtrisüsteemid) kasutades (nt osoneerimisele järgneva puhastusetapina, PAC järelfiltreerimisetapina) võimalik vähendada ravimijääkide eemaldamiseks tehtavaid investeerimiskulusid.

VIITED

Ek Henning, H., Putna-Nīmane, I., Kalinowski, R., Perkola, N., Bogusz, A., Kublina, A., Haiba, E., Bārda, I., Karkovska, I., Schütz, J., Mehtonen, J., Siimes, K., Nyhlén, K., Dzintare, L., Äystö, L., Siņics, L., Laht, M., Lehtonen, M., Stapf, M., Stridh, P., Poikāne, R., Hoppe, S., Lehtinen, T., Kõrgmaa, V., Junttila, V. and Leisk, Ü. 2020 Pharmaceuticals in the Baltic Sea Region – emissions, consumption and environmental risks. CWPharma Activity 2.1 and 2.2 output, Länsstyrelsen Östergötland, Linköping.

R Core Team 2021 R: A language and environment for statistical computing. Computing, R.F.f.S. (ed), Vienna, Austria.

Rettig, S., Schulz, K., Barjenbruch, M. and Al-Zreiqat, I. 2018 Key Figure Data For Energy Efficiency. Benchmarking the Baltic Sea Region in the project IWAMA – Interactive Water Management.

Stapf, M., Miehe, U., Bester, K. and Lukas, M. 2020 Guideline for advanced API removal. CWPharma Activity 3.4 output.

Thisgaard, P., Zhiteneva, V., Miehe, U., Stapf, M., Perkola, N., Mehtonen, J., Äystö, L. and Ek Henning, H. 2020 Action Plan for API Emission Reductions. CWPharma Activity 5.3 output.

Zhiteneva, V., Thisgaard, P., Miehe, U., Stapf, M., Perkola, N., Mehtonen, J., Äystö, L. and Ek Henning, H. 2020 Joint Conclusions for API Emission Reductions. CWPharma Activity 5.2 output., p. 22.

LISAD

A. RVP-dele saadetud küsimustik (ingliskeelne versioon)

B. Veekvaliteedi parameetreid puudutavate andmete kättesaadavus

C. Ravimijääkide kontsentratsioonid toimeainete kaupa

D. Ravimijääkide kontsentratsioonid riikide kaupa

E. Riskikordajad riikide kaupa

F. Ravimijääkide ülevaade

G. Kuidas lugeda kastdiagrammi

CWPharma2
CLEAR WATERS FROM PHARMACEUTICALS

Wastewater treatment plant (WWTP) processes

Please check boxes or fill in numerical values. You can also use "Comments" or "Other" to provide additional information or clarification.

1. WWTP name, country & E-mail address for feedback to questionnaire	Name & country:		E-Mail address:	
2. Current population equivalents of WWTP (PE) and the average water volume treated	PE:		Wastewater volume (m^3/year):	
3. Estimate the share of industrial wastewater in total wastewater treated (please note whether estimate is load or flow based)	☐ Loading ☐ Flow	☐ Low (<10%) ☐ Medium (10-30%) ☐ High (>30%)	Comments:	
4. What are your average WWTP effluent concentrations and limits for - carbon (C), - nitrogen (N) and - phosphorous (P)? (Please comment, if discharge limits depend on other targets e.g. % reduction)		C (mg/L)	N (mg-N/L)	P (mg-P/L)
	Measured average			
	Limit			
	Comments:			
5. Which treatment processes are employed at your WWTP? (AD = anaerobic digestion; MBR = membrane bioreactor; MBBR = moving bed bioreactor)	**Primary** ☐ Screening ☐ Sand/grit removal ☐ Sedimentation/ clarifier ☐ Other: _____ **Secondary** ☐ Activated sludge ☐ Other: _____	**Secondary** ☐ Nitrification only (specify process): _____ _____ _____ ☐ Nitrification and denitrification: (specify processes): _____ _____ _____	**Tertiary** ☐ None ☐ AD ☐ MBR ☐ MBBR ☐ Lagoon ☐ Adsorption (carbon) ☐ Filtration (elaborate): _____ ☐ Other: _____	**Disinfection** ☐ None ☐ Chlorination ☐ Ozone ☐ UV ☐ Other: _____
6. Where does your treated sewage sludge end up?	☐ Incineration ☐ Agriculture ☐ Landscaping ☐ Other: _____			

1/3

CWPharma2
CLEAR WATERS FROM PHARMACEUTICALS

Advanced wastewater treatment for pharmaceutical (API) removal

Please check boxes. You can also use "Other" to provide additional information or clarification.

7. Are you interested in implementing any of the following measures within the next five years?	☐Further COD reduction ☐Further N reduction ☐Further P reduction ☐Disinfection ☐Water reuse ☐None	
8. Have you measured API/pharmaceutical concentrations in the WWTP effluent?	☐Yes ☐Not yet, but interested in doing so ☐Not yet, and no intention to measure them	
9. In the event of no legal obligation, for what end goal would you consider implementing an advanced wastewater treatment for pharmaceutical removal?	☐Reduce API emissions in general ☐Surface water protection (e.g. rivers, Baltic Sea) ☐Drinking water protection ☐Other: _____ ☐No personal motivation for doing so	
10. Which existing barriers prevent you from implementing an advanced wastewater treatment for pharmaceutical removal?	**Legislative**	☐ No demand by authorities to remove pharmaceuticals ☐Other: _____
	Financial	☐ No financial assistance from government ☐Other: _____
	Water quality	☐ No relevant API concentrations in wastewater ☐ Need to comply with C/N/P/BOD concentrations first ☐Other: _____
	Capacity	☐ Not enough physical area in WWTP ☐Other: _____
	Knowledge	☐ Lack of know-how to implement such advanced wastewater treatment ☐Other: _____

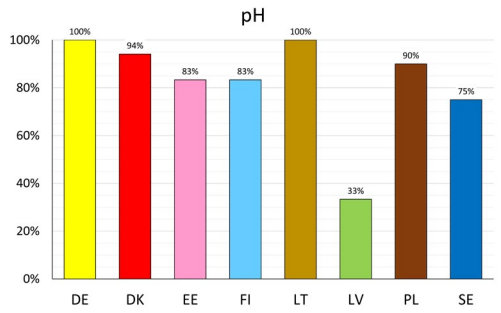
Water quality parameters

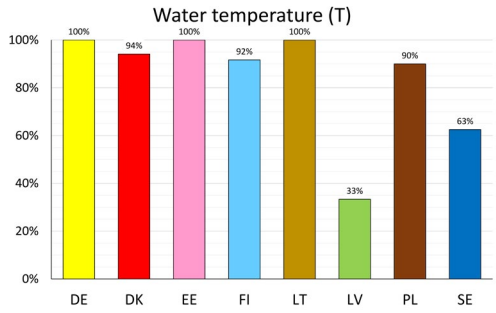
Please provide average and/or range of concentrations for secondary effluent water quality parameters. If certain parameters are not measured in the secondary effluent, but in the WWTP effluent, please state these instead.

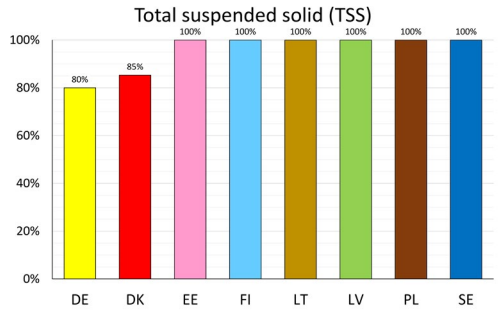
	Unit	Not measured	Secondary effluent	WWTP effluent	Comment
11. Total chemical oxygen demand (COD_T)	mg/L	☐			
12. Dissolved chemical oxygen demand (COD_{DIS})	mg/L	☐			
13. Dissolved organic carbon (DOC)	mg/L	☐			
14. Total suspended solids (TSS)	mg/L	☐			
15. Nitrite (NO_2^-)	mg-N/L	☐			
16. Bromide (Br^-)	mg/L	☐			
17. Water temperature	°C	☐			
18. pH	-	☐			
19. Would you be interested in sending us a water sample for analysis of certain water quality parameters as well as APIs? (No costs, results will only be used in anonymous form)			☐Yes ☐No		

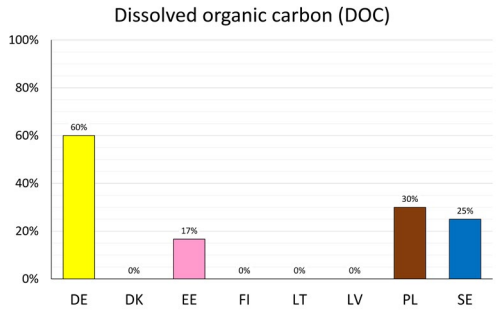
Please send the finalized questionnaire as word file or scan to: XXX@YYY.ZZZ

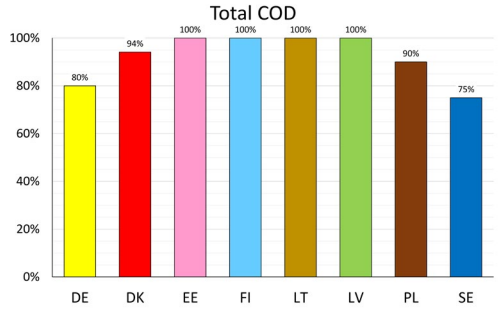
Lisa B: Veekvaliteedi parameetreid puudutavate andmete kättesaadavus

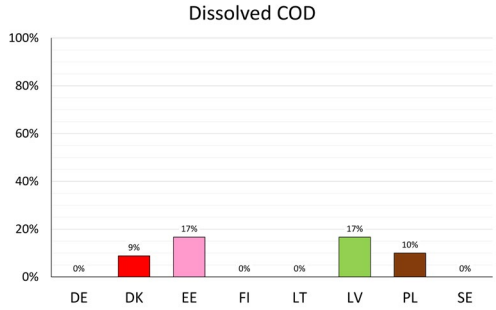


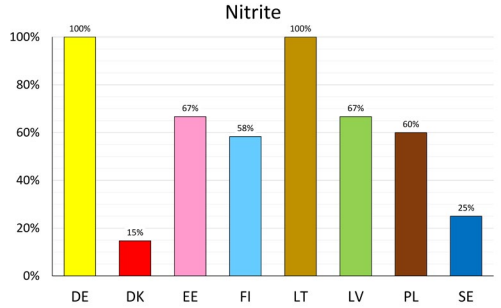


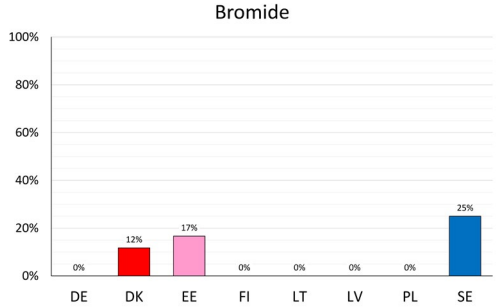




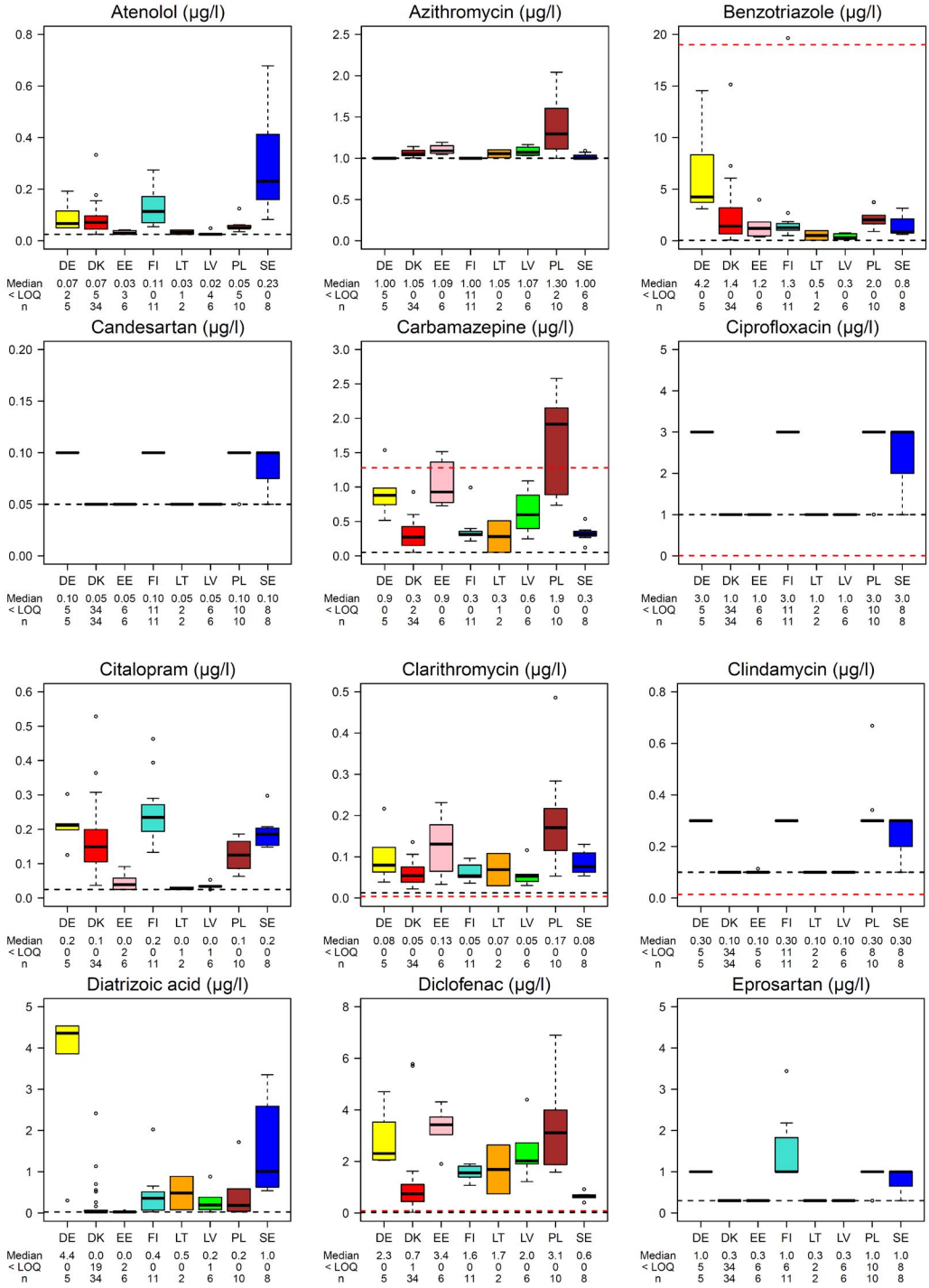




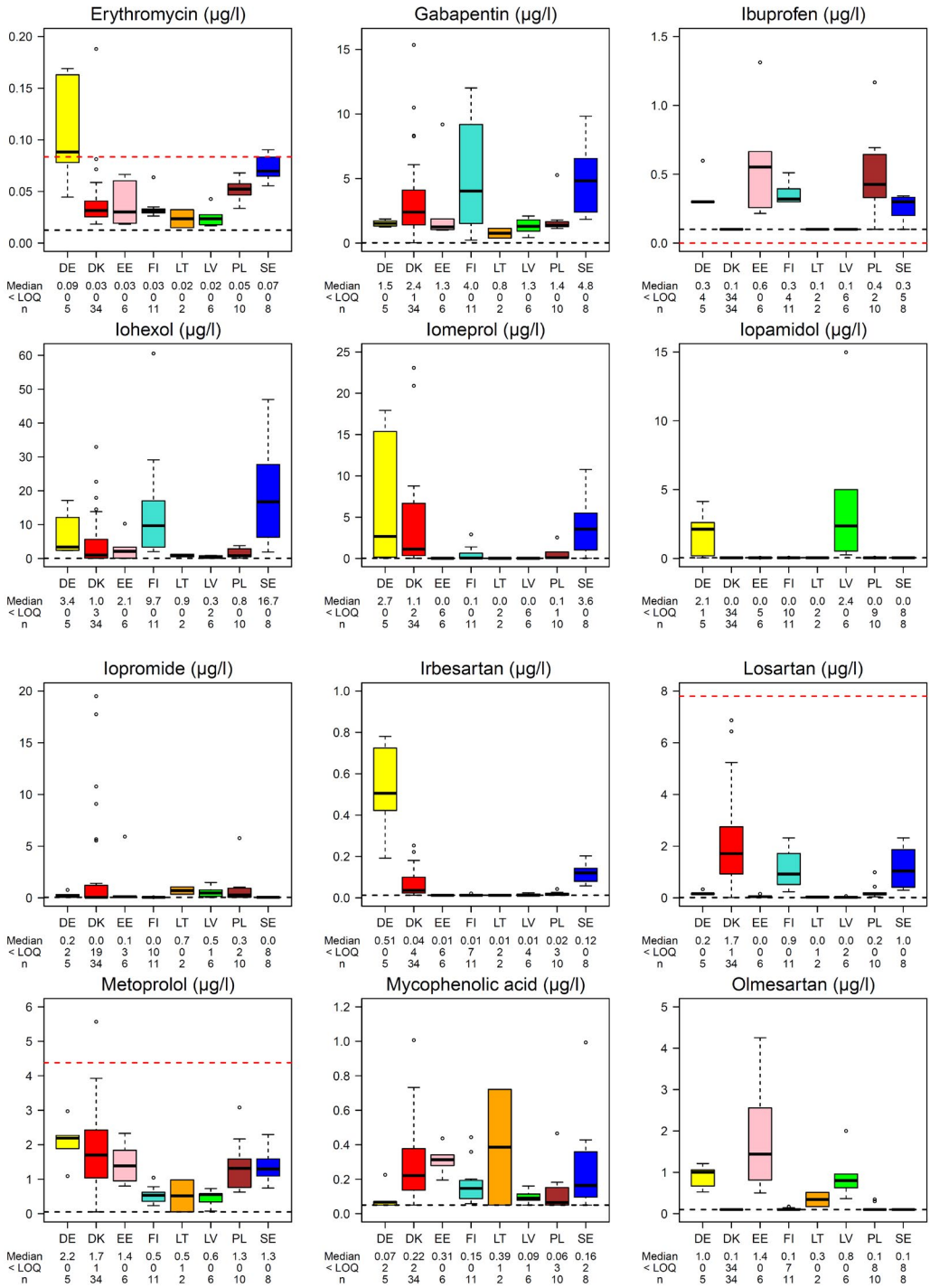




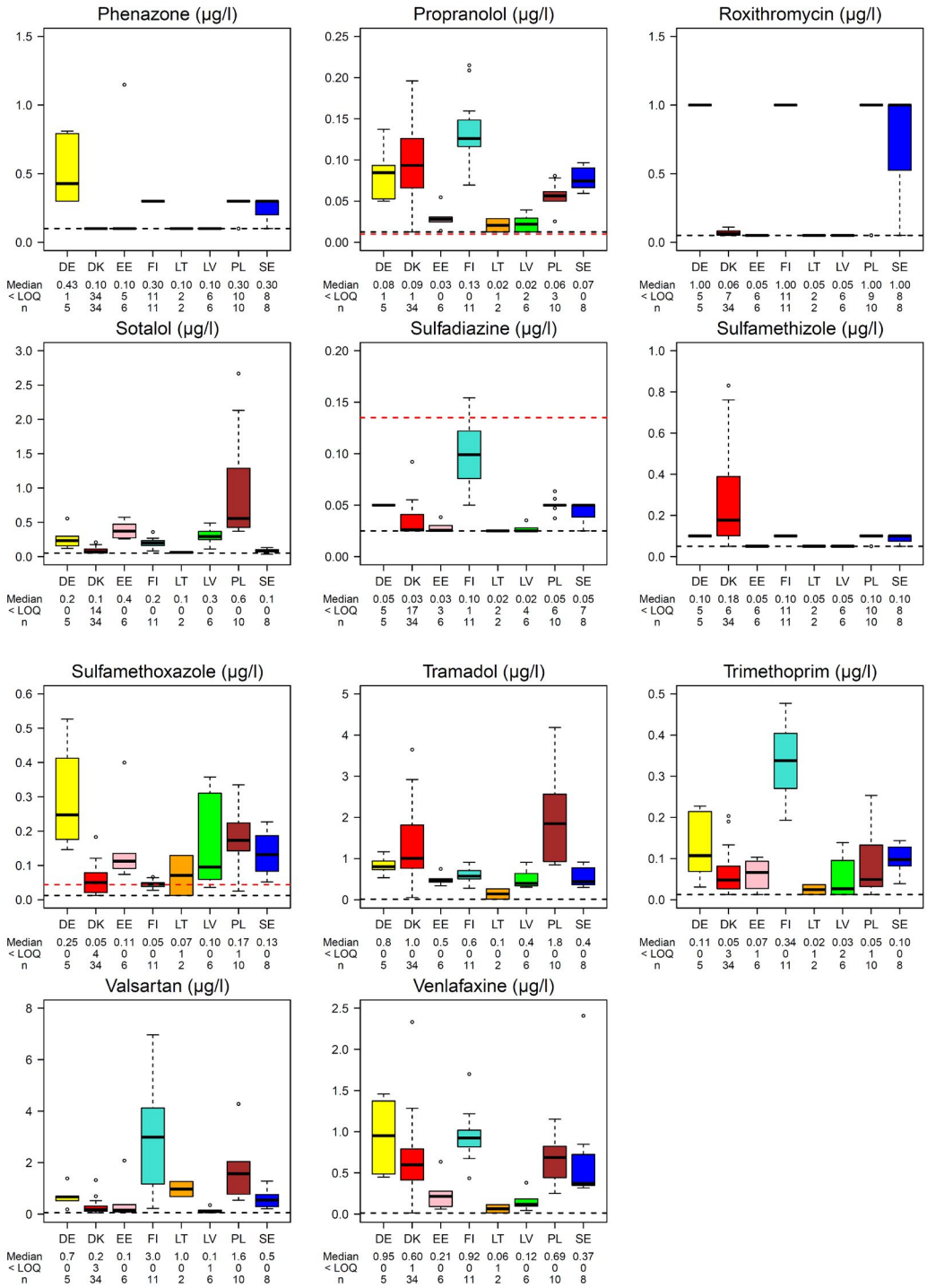
Lisa C: Ravimijääkide kontsentratsioonid toimeainete kaupa



Joonis SI-1: Kõigi mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonid kaheksa riigi RVP-de heitvees. Must punktiirjoon tähistab määramispiiri kontsentratsiooni ja punane punktiirjoon arvutuslikku mittetoimivat kontsentratsiooni (PNEC), mis võeti eelneva CWPharma projekti tulemustest (tabel SI-1). PNEC-joone puudumine tähendab, et selle ravimijäägi puhul ei olnud PNEC-väärtus kättesaadav või jäi väljapoole graafikut (oli suurem). Üksikud võõrväärtused, mida pole joonisel näidatud: tsitalopraam = 4,9 µg/l (DK) ja diatrisoaathape = 7,6 µg/l (PL), 8,1 µg/l (SE) ja 29,2 µg/l (DE).

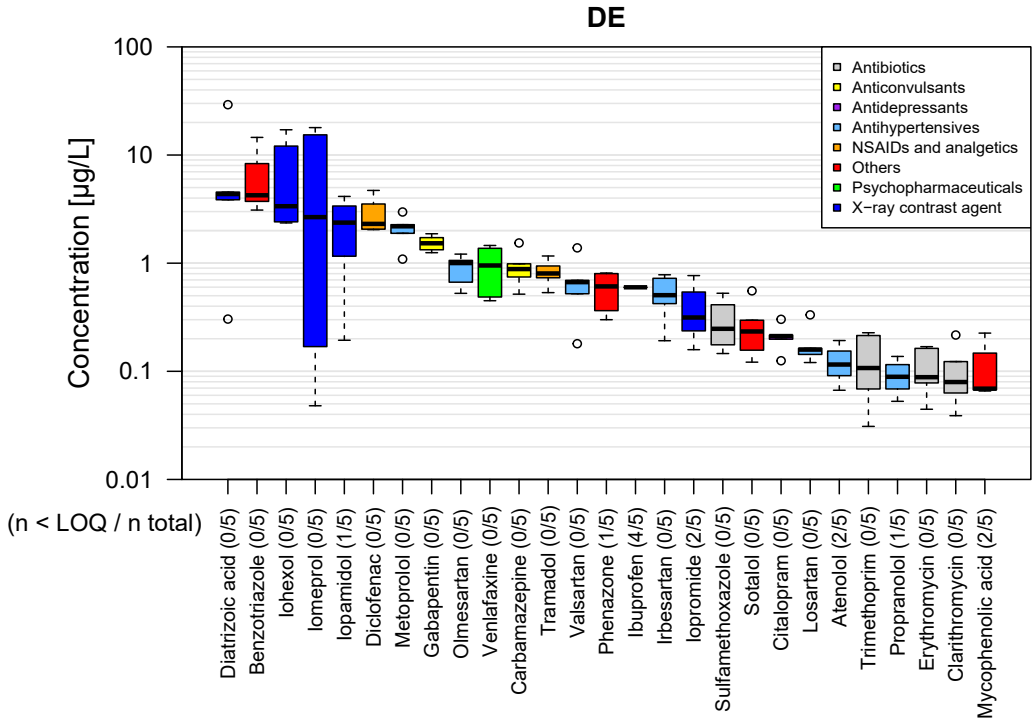


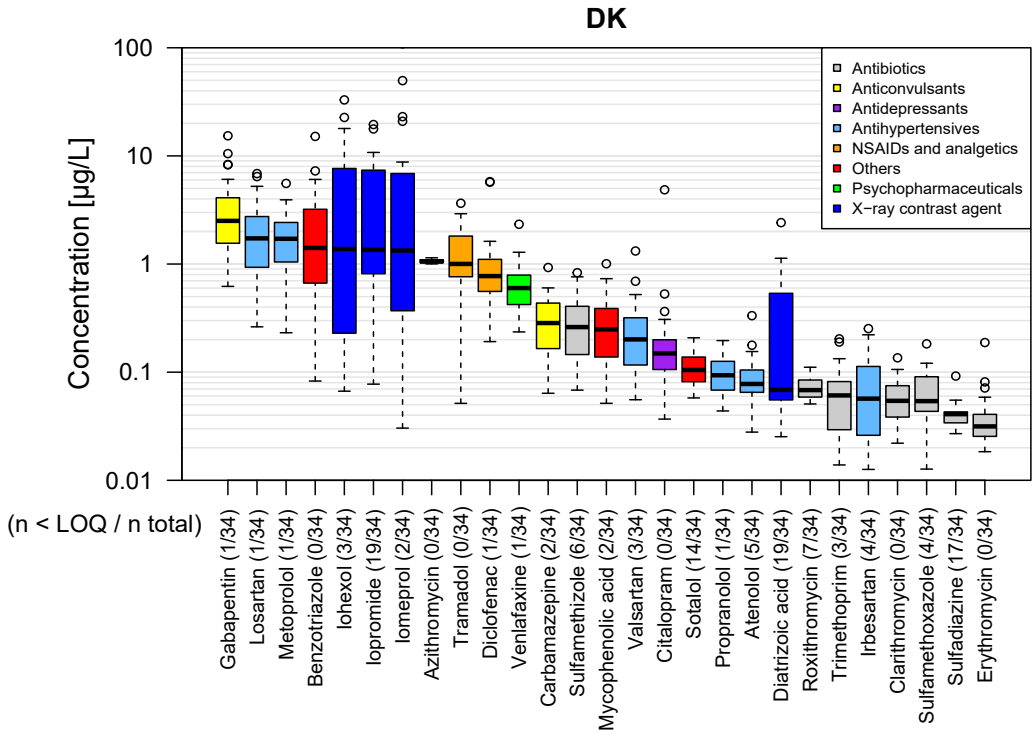
Joonis SI-1 (jätkub): Kõigi mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonid kaheksa riigi RVP-de heitvees. Must punktiirjoon tähistab määramispiiri kontsentratsiooni ja punane punktiirjoon arvutuslikku mittetoimivat kontsentratsiooni (PNEC), mis võeti eelneva CWPharma projekti tulemustest (tabel SI-1). PNEC-joone puudumine tähendab, et selle ravimijäägi puhul ei olnud PNEC-väärtus kättesaadav või jäi väljapoole graafikut (oli suurem). Üksikud võõrväärtused, mida pole joonisel näidatud: ibuprofeen = 6,2 µg/l (SE) ja jomeprool = 49,7 µg/l (DK) ja 109 µg/l (DK).



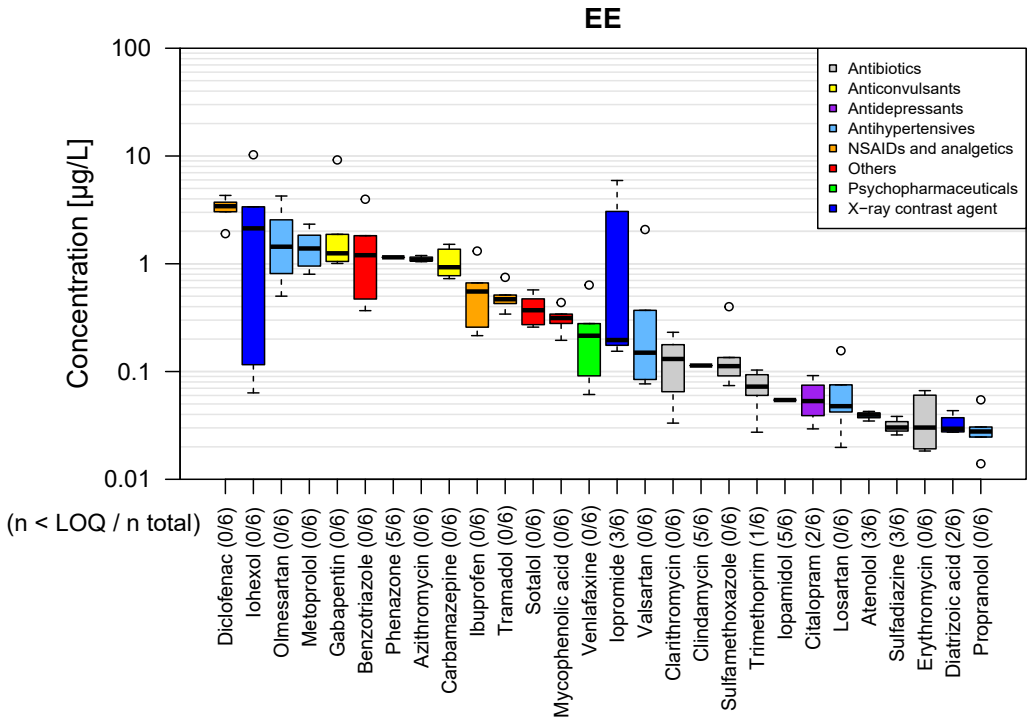
Joonis SI-1 (jätkub): Kõigi mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonid kaheksa riigi RVP-de heitvees. Must punktiirjoon tähistab määramispiiri kontsentratsiooni ja punane punktiirjoon arvutuslikku mittetoimivat kontsentratsiooni (PNEC), mis võeti eelneva CWPharma projekti tulemustest (tabel SI-1). PNEC-joone puudumine tähendab, et selle ravimijäägi puhul ei olnud PNEC-väärtus kättesaadav või jäi väljapoole graafikut (oli suurem).

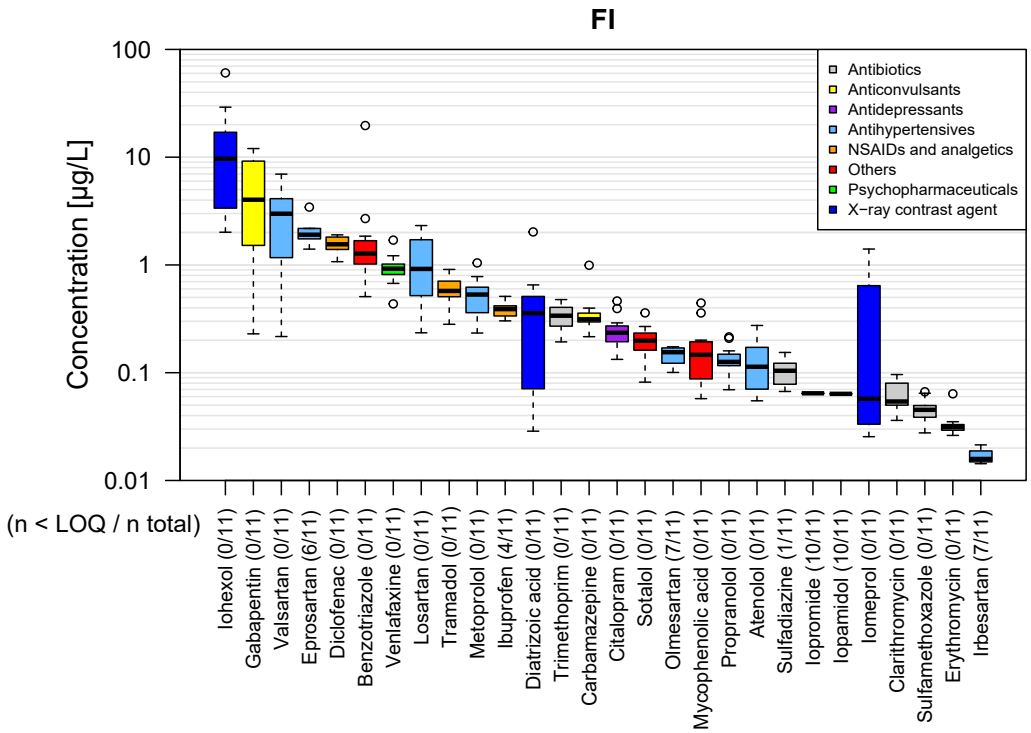
Lisa D: Ravimijääkide kontsentratsioonid riikide kaupa



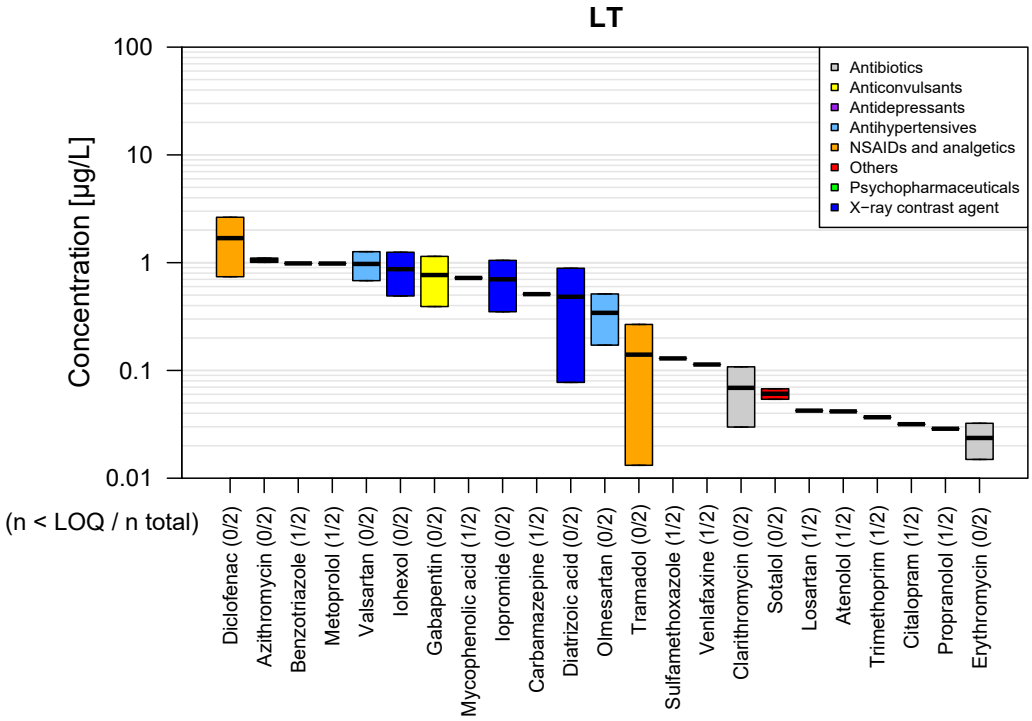


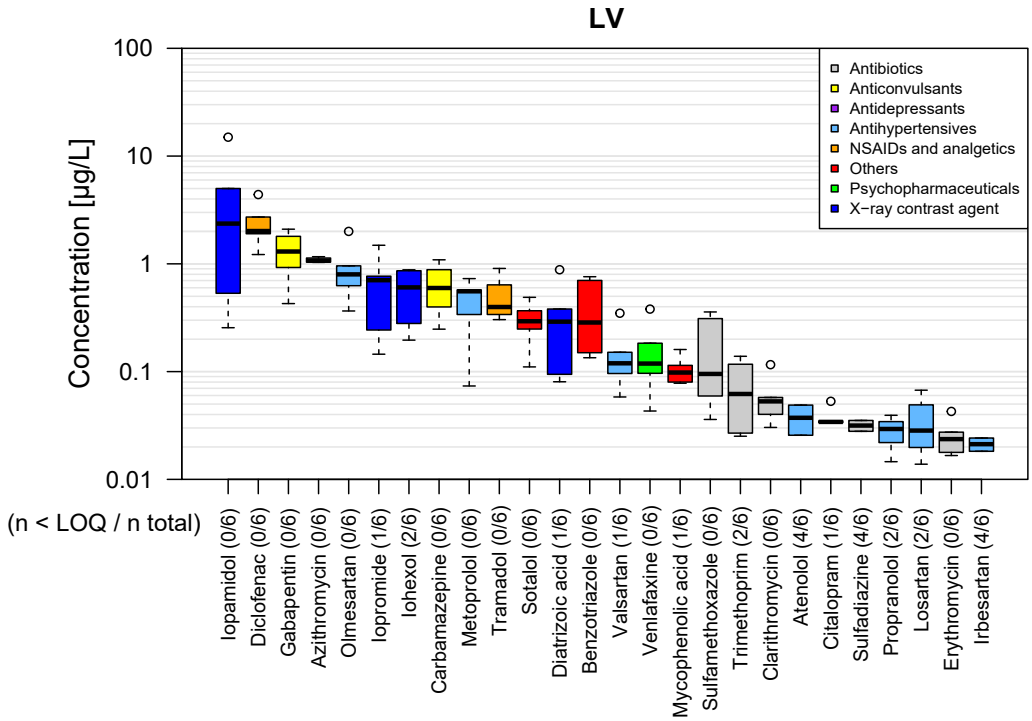
Joonis SI-2: Saksamaa (DE) ja Taani (DK) reoveeproovides mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonid kastdiagrammina. Ravimijääke, mis jäid kõigis proovides alla määramispiiri, ei ole joonisel näidatud.



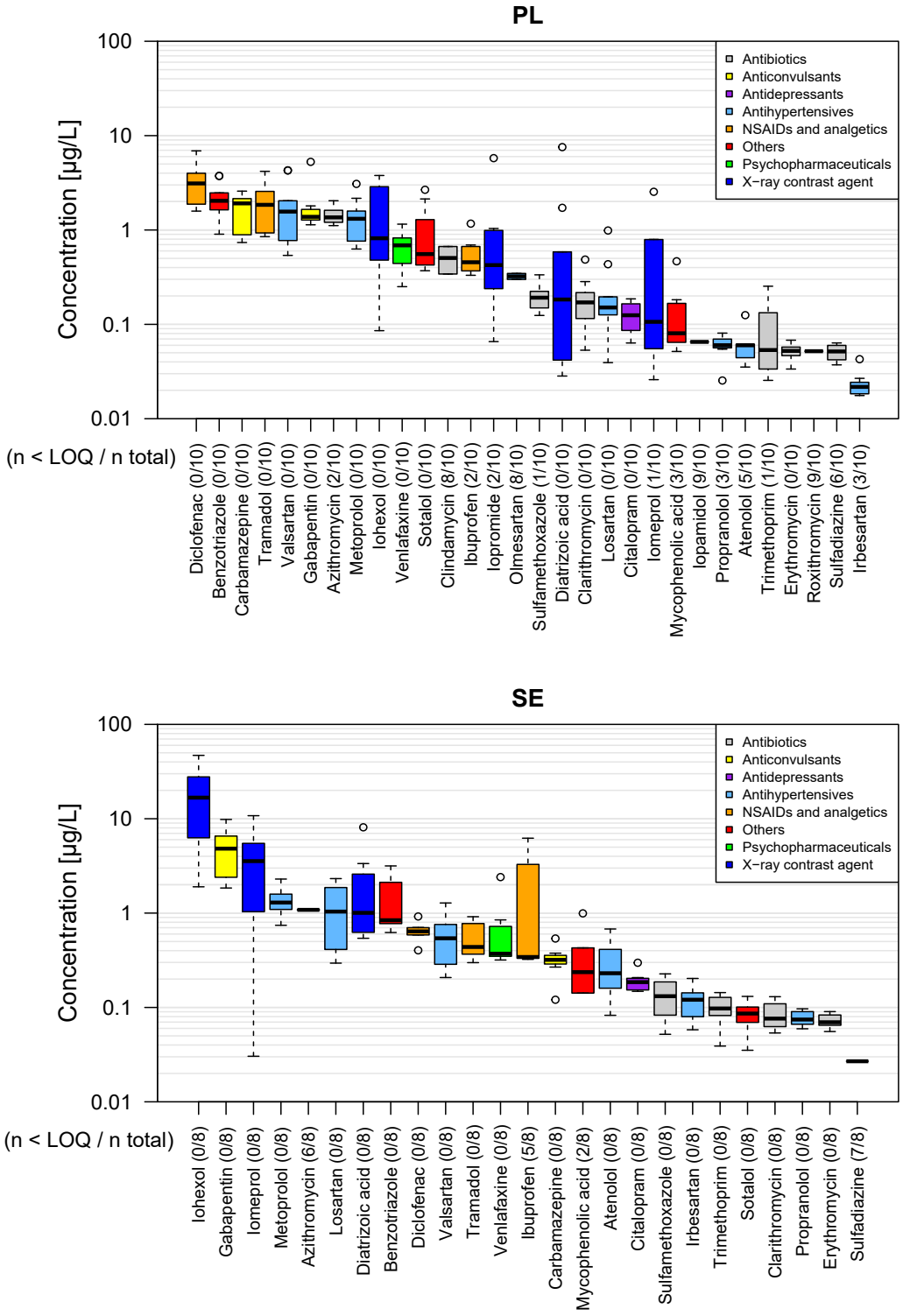


Joonis SI-3: Eesti (EE) ja Soome (FI) reoveeproovides mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonid kastdiagrammina. Ravimijääke, mis jäid kõigis proovides alla määramispiiri, ei ole joonisel näidatud.



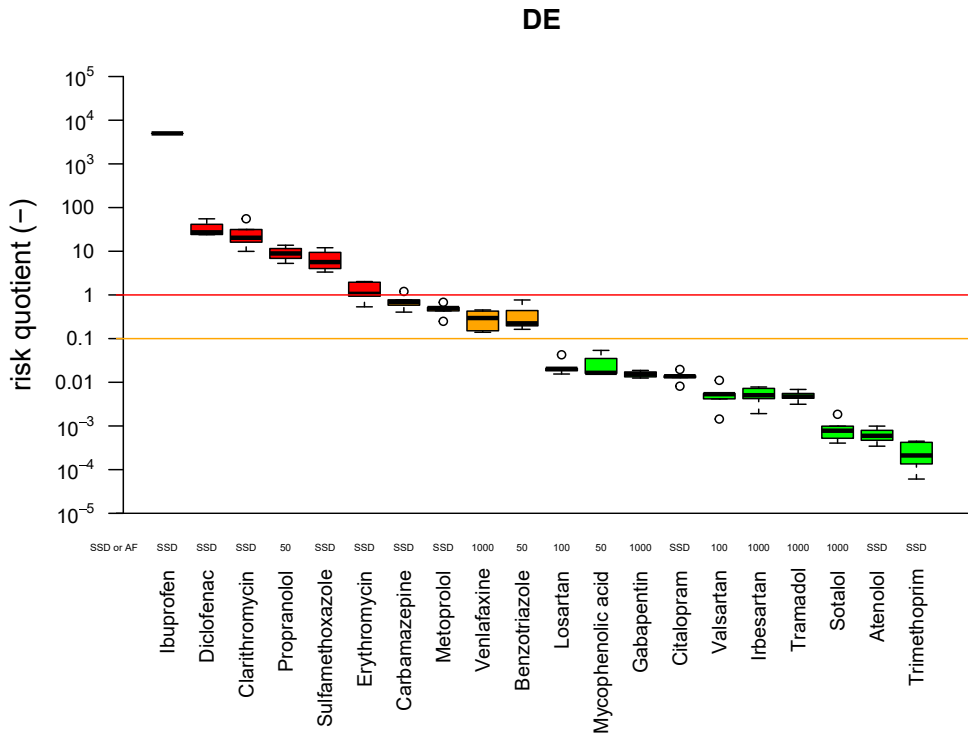


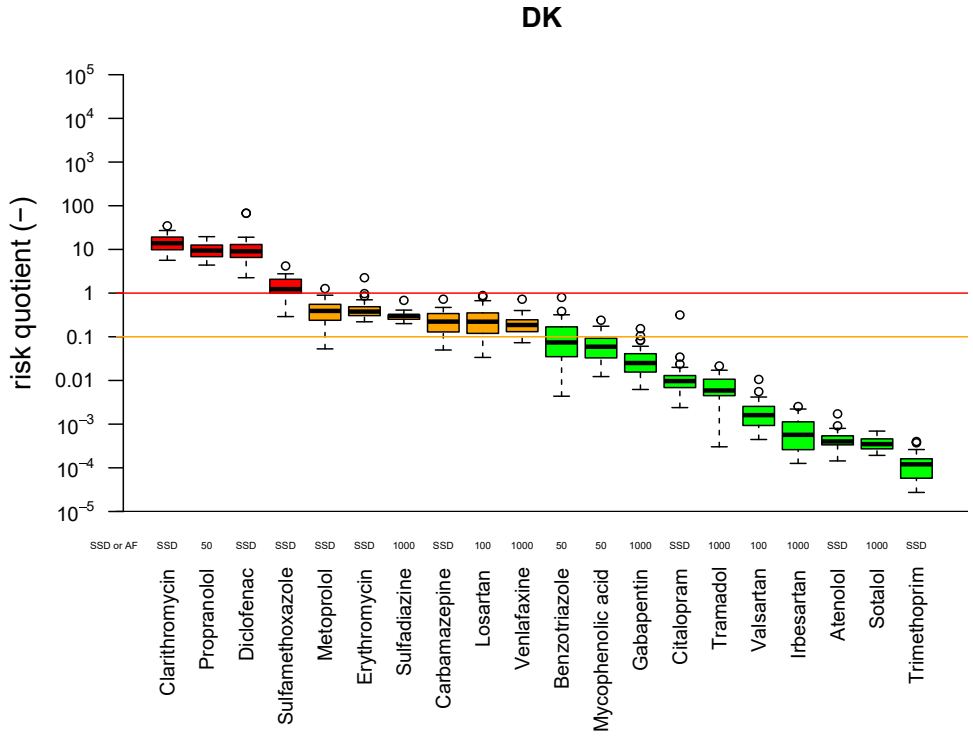
Joonis SI-4: Leedu (LT) ja Läti (LV) reoveeproovides mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonid kastdiagrammina. Ravimijääke, mis jäid kõigis proovides alla määramispiiri, ei ole joonisel näidatud.



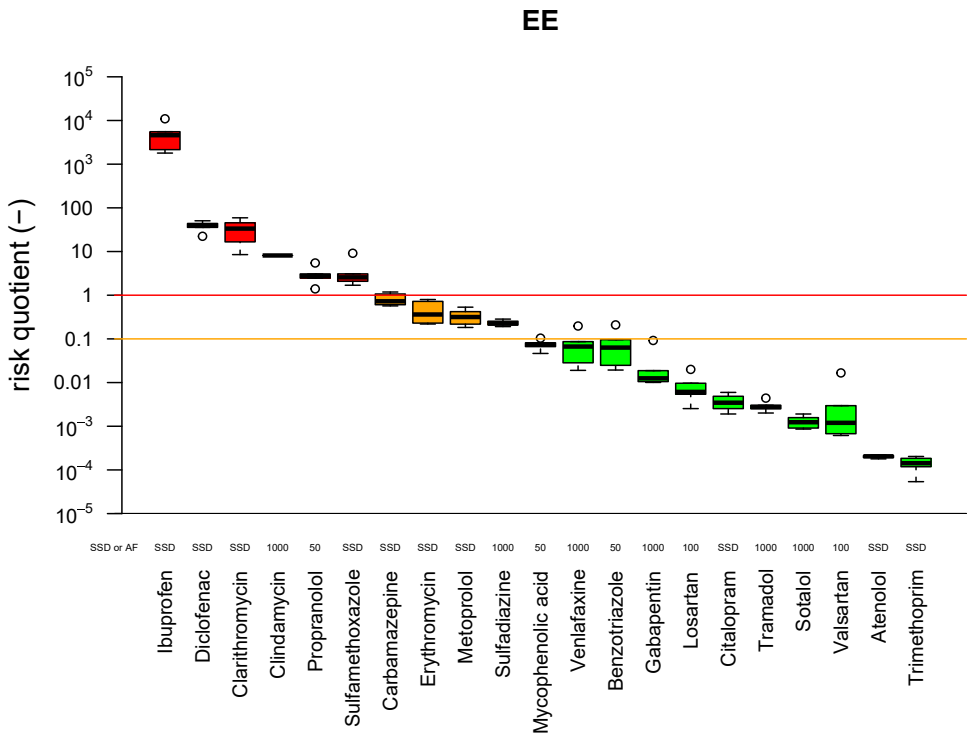
Joonis SI-5: Poola (PL) ja Rootsi (SE) reoveeproovides mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonid kastdiagrammina. Ravimijääke, mis jäid kõigis proovides alla määramispiiri, ei ole joonisel näidatud.

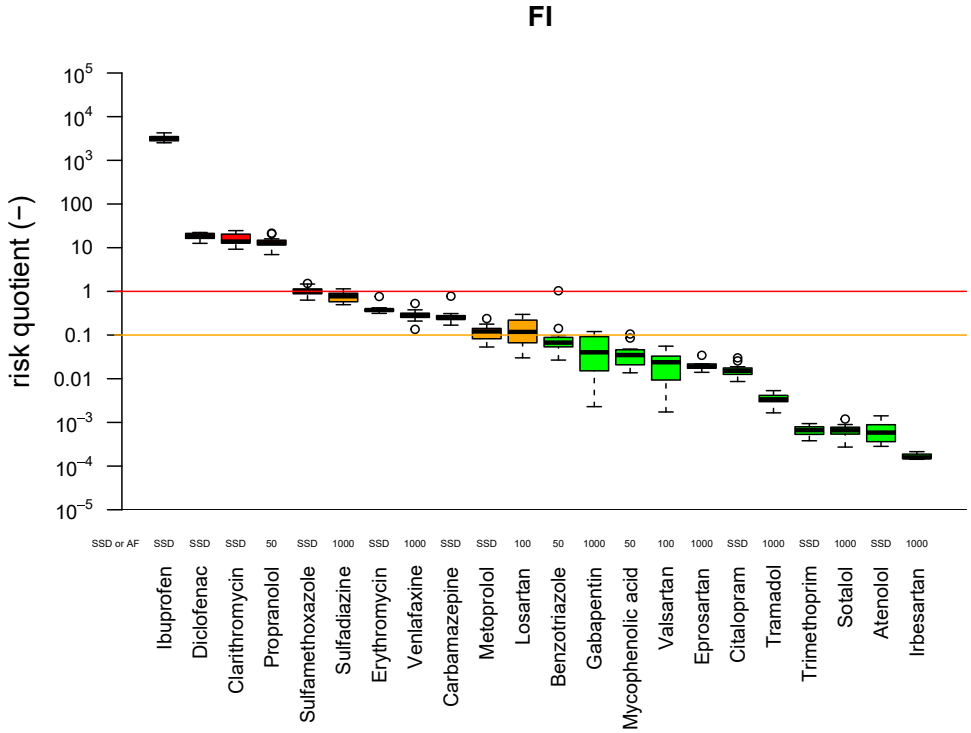
Lisa E: Riskikordajad riikide kaupa



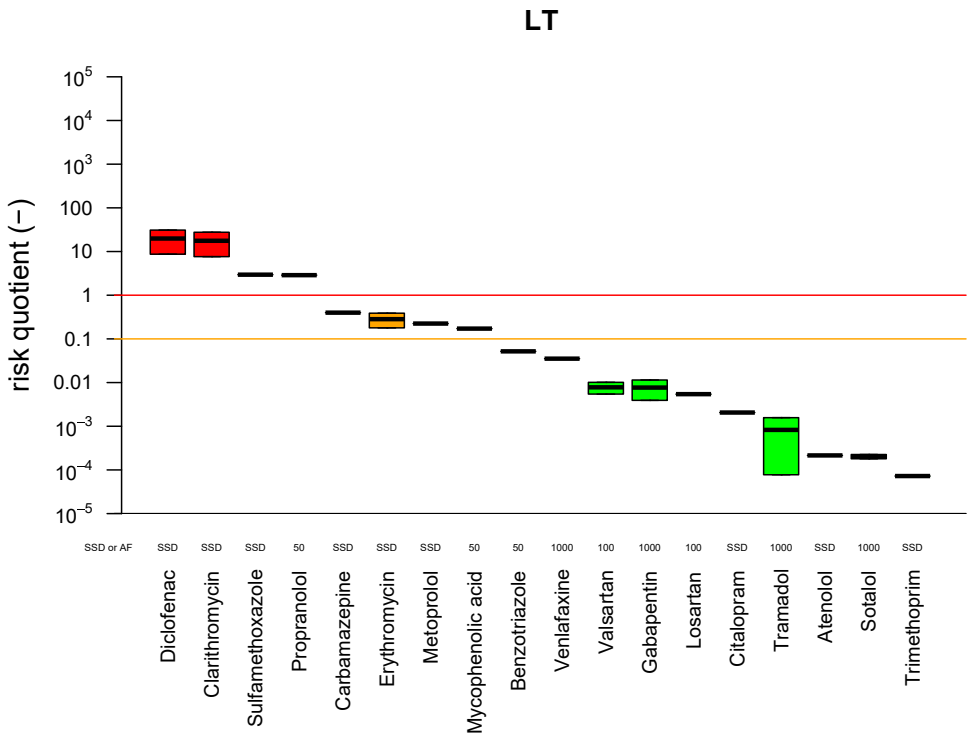


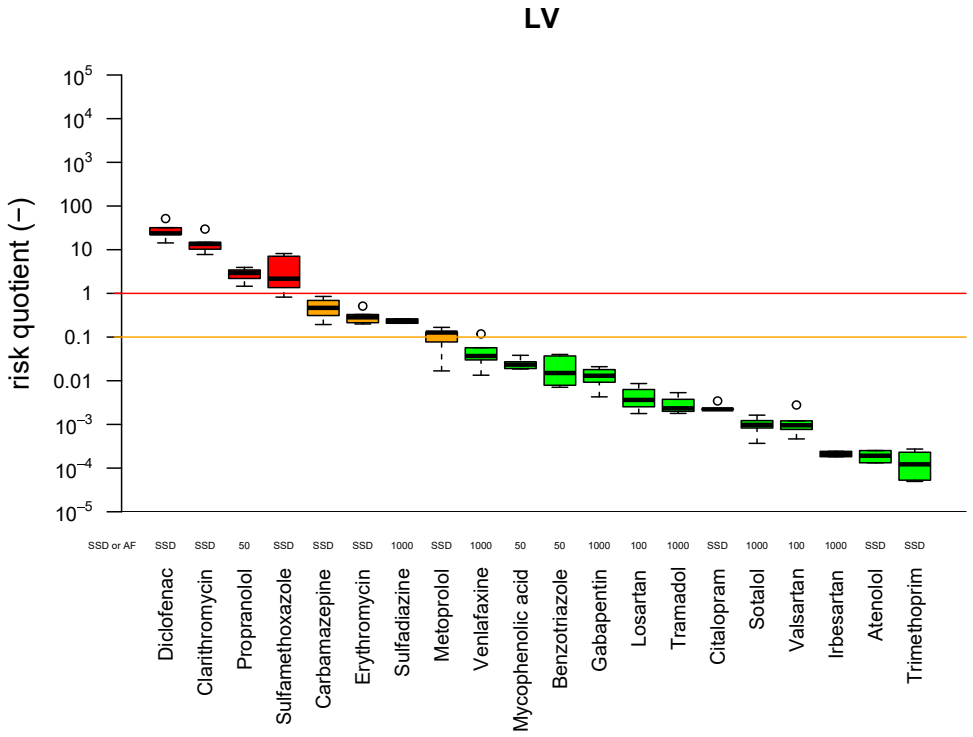
Joonis SI-6: Saksamaa (DE) ja Taani (DK) reoveeproovides leitud ravimijääkide kontsentratsioonide põhjal arvutatud riskikordajad (ilma lahjenduseta) kastdiagrammina. Ravimijääke, mille puhul PNEC ei olnud kättesaadav või mille kontsentratsioon jäi alla määramispiiri, ei ole joonisel näidatud.



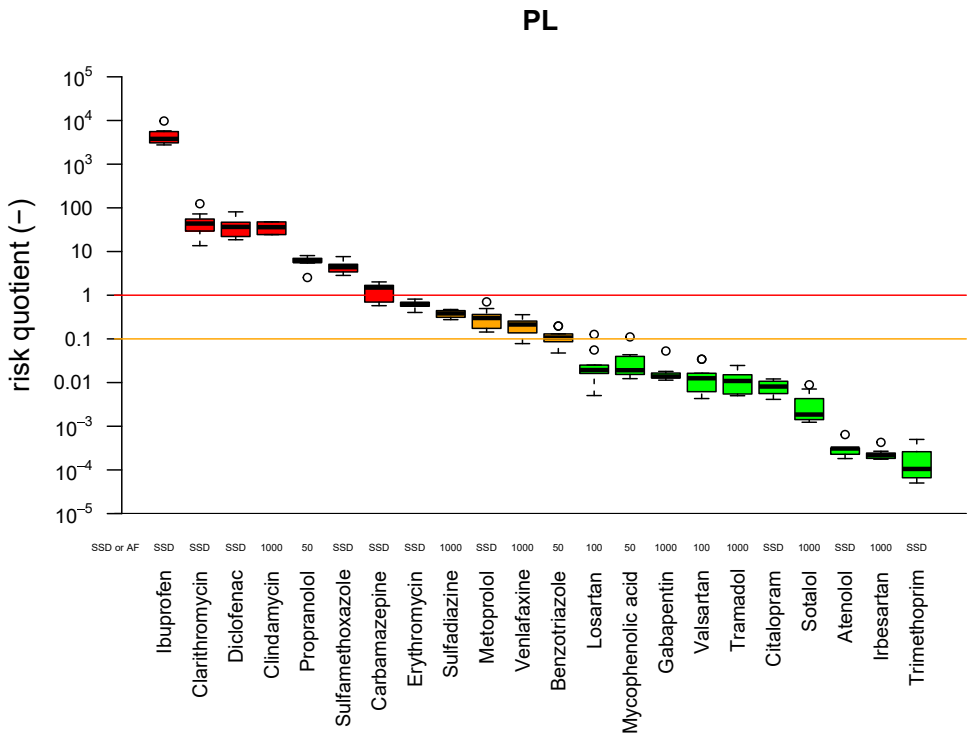


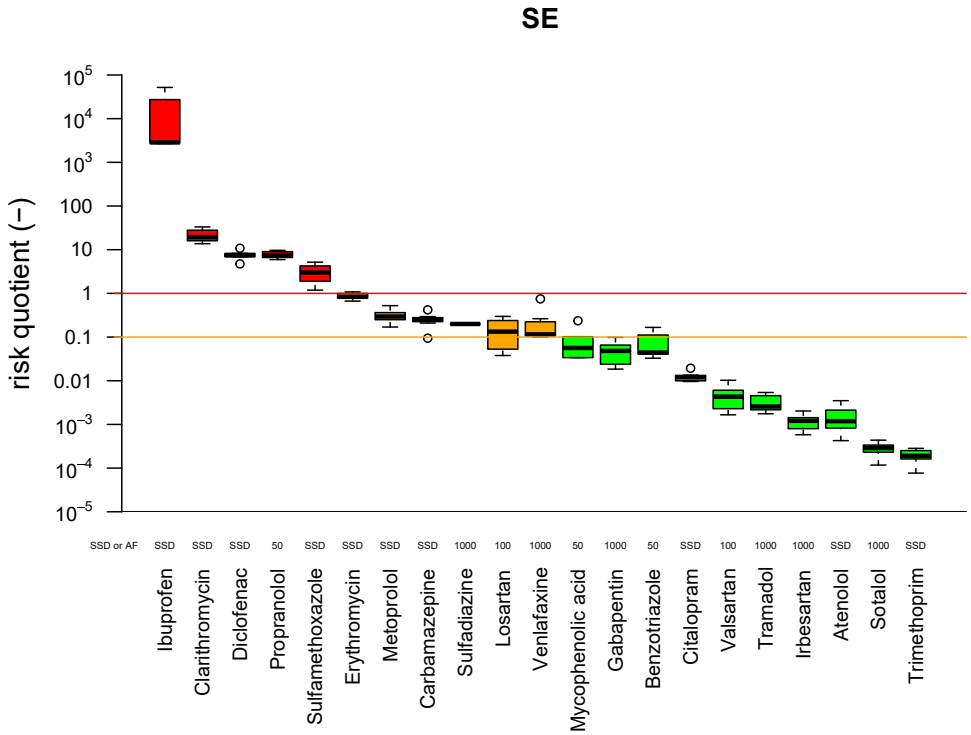
Joonis SI-7: Eesti (EE) ja Soome (FI) reoveeproovides leitud ravimijääkide kontsentratsioonide põhjal arvutatud riskikordajad (ilma lahjenduseta) kastdiagrammina. Ravimijääke, mille puhul PNEC ei olnud kättesaadav või mille kontsentratsioon jäi alla määramispiiri, ei ole joonisel näidatud.





Joonis SI-8: Leedu (LT) ja Läti (LV) reoveeproovides leitud ravimijääkide kontsentratsioonide põhjal arvutatud riskikordajad (ilma lahjenduseta) kastdiagrammina. Ravimijääke, mille puhul PNEC ei olnud kättesaadav või mille kontsentratsioon jäi alla määramispiiri, ei ole joonisel näidatud.





Joonis SI-9: Poola (PL) ja Rootsi (SE) reoveeproovides leitud ravimijääkide kontsentratsioonide põhjal arvutatud riskikordajad (ilma lahjenduseta) kastdiagrammina. Ravimijääke, mille puhul PNEC ei olnud kättesaadav või mille kontsentratsioon jäi alla määramispiiri, ei ole joonisel näidatud.

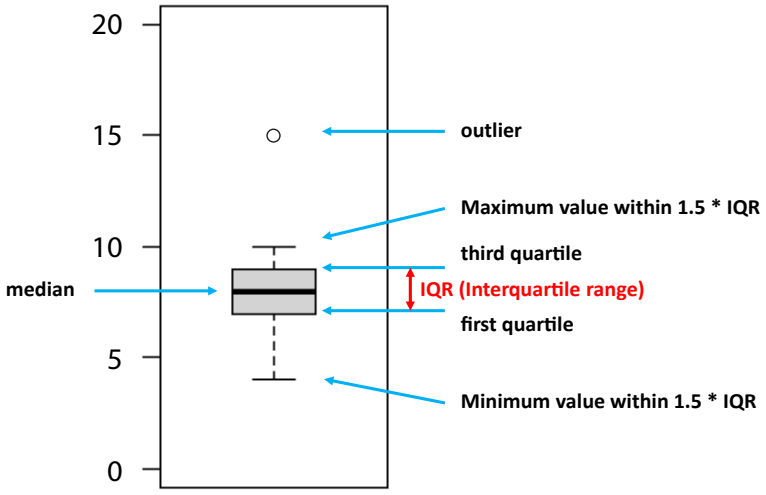
Lisa F: Ravimijääkide ülevaade

Tabel SI-1: Ülevaade projekti käigus hinnatud ravimijääkidest jt ainetest, nagu röntgenkontrast- ja korrosioonitõrjeained, mis on märgitud kaldkirjas. PNEC-väärtused ja hindamistegurid on võetud CWPharma GoA2.2 aruandest (EK Henning et al., 2020), kui ei ole märgitud teisiti.

Ravimi toimeaine	PNEC (µg/l)	Hindamis-tegur	CAS-i number	Ravimi tüüpiline kasutus
Atenolool (ATE)	194	SSD	29122-68-7	hüpertensioonivastane aine
Asitromütsiin (AZI)	N/A	N/A	83905-01-5	antibiootikum
Bensotriasool (BTZ)	*19*[a]	*50*[a]	*95-14-7*	*korrosioonitõrjeaine, antifriisid*
Kandesartaan (CSC)	0,42	1000	139481-59-7	hüpertensioonivastane aine
Karbamasepiin (CBZ)	1,28	SSD	298-46-4	epilepsiavastane aine
Tsiprofloksatsiin (CFX)	0,00511	SSD	85721-33-1	antibiootikum
Tsitalopraam (CIT)	15,4	SSD	59729-33-8	antidepressant
Klaritromütsiin (CLM)	0,00391	SSD	81103-11-9	antibiootikum
Klindamütsiin (CDM)	0,014[b]	1000[b]	18323-44-9	antibiootikum
Diatrisoaathape (DZA)	*N/A*	*N/A*	*117-96-4*	*röntgenkontrastaine*
Diklofenak (DCF)	0,0852	SSD	15307-86-5	valuvaigistid ja põletikuvastased ained
Eprosartaan (ESM)	100	1000	133040-01-4	hüpertensioonivastane aine
Erütromütsiin (ERY)	0,0835	SSD	114-07-8	antibiootikum
Gabapentiin (GPN)	100	1000	60142-96-3	epilepsiavastane aine
Ibuprofeen (IBP)	0,00012	SSD	15687-27-1	valuvaigistid ja põletikuvastased ained
Joheksool (IHX)	*N/A*	*N/A*	*66108-95-0*	*röntgenkontrastaine*
Jomeprool (IMP)	*N/A*	*N/A*	*78649-41-9*	*röntgenkontrastaine*
Jopamidool (IPD)	*N/A*	*N/A*	*60166-93-0*	*röntgenkontrastaine*
Jopromiid (IPR)	*N/A*	*N/A*	*73334-07-3*	*röntgenkontrastaine*
Irbesartaan (IBS)	100	1000	138402-11-6	hüpertensioonivastane aine
Losartaan (LSP)	7,8	100	114798-26-4	hüpertensioonivastane aine
Metoprolool (MET)	4,38	SSD	51384-51-1	hüpertensioonivastane aine
Mükofenoolhape (MPA)	4,2[b]	50[b]	24280-93-1	immunosupressant
Olmesartaan (OLS)	N/A	N/A	144689-63-4	hüpertensioonivastane aine
Oksasepaam (OXA)	0,81	100	604-75-1	ärevuse, unetuse ja alkoholist loobu-mise sündroomi ravi
Fenasoon (PNZ)	N/A	N/A	60-80-0	põletikuvastane aine
Propranolool (PRO)	0,01[b]	50b	525-66-6	hüpertensioonivastane aine
Roksitromütsiin (RXM)	N/A	N/A	80214-83-1	antibiootikum
Sotalool (SOT)	300	1000	3930-20-9	antiarütmiline aine
Sulfadiasiin (SDZ)	0,135	1000	68-35-9	antibiootikum
Sulfametisool (SMZ)	N/A	N/A	144-82-1	antibiootikum
Sulfametoksasool (SMX)	0,0438	SSD	723-46-6	antibiootikum
Tramadool (TRA)	170	1000	27203-92-5	valuvaigistid ja põletikuvastased ained
Trimetoprim (TRI)	508	SSD	738-70-5	antibiootikum
Valsartaan (VLS)	125	100	137862-53-4	hüpertensioonivastane aine
Venlafaksiin (VLX)	3,22	1000	93413-69-5	antidepressant

PNEC = arvutuslik mittetoimiv kontsentratsioon
SSD = liikide tundlikkuse jaotus
a) Euroopa Kemikaaliameti (ECHA) järgi, kuupäev: 14. aprill 2020. https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/14234/6/1
b) Ågerstrand, M. Derivation of PNECs for 39 pharmaceutical substances. ACES report number 36. Stockholm University. Table 4 järgi.

Lisa G: Kuidas lugeda kastdiagrammi



Joonis SI-10: Ülevaade kastdiagrammi erinevatest detailidest. (Vasakul: Mediaan. Paremal (ülevalt alla): Võõrväärtus. Maksimumväärtus 1,5 * IQR piires. Kolmas kvartiil. IQR (Kvartiilhaare). Esimene kvartiil. Miinimumväärtus 1,5 * IQR piires).