

A MIKROSZENNYEZŐ ANYAGOK BIOLÓGIAI ELTÁVOLÍTÁSÁT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK ÉS AZ UTÓKEZELÉSI TECHNOLOGIÁK ISMERTETÉSE

MELICZ ZOLTÁN PHD - KAVECZKITERV KFT., TANÁCSADÓ
OLÁH JÓZSEF CSc

Kivonat

A tanulmány a szennyvizekben jelenlévő gyógyszer, gyógyszer-maradványok és azok metabolitjainak biológiai bonthatóságával, illetve az eltávolításukra alkalmas (utó)tisztítás technológiák bemutatásával foglalkozik. Tárgyalja az eleveniszapos biológiai rendszer működését meghatározó fontosabb üzemi paramétereknek – hidraulikus tartózkodási idő (HRT), iszapkor (SRT), fajlagos iszapterhelés, tartózkodási idő (óra), adszorpció, kémiai átalakulás, biológiai bonthatóság – a mikroszennyező anyagok lebontására kifejtett hatását. A mikroszennyező anyagok biológiai lebontásánál fontos szerepe van az iszapkornak (SRT), biomassa-koncentrációnak, hőmérsékletnek, pH-értéknek, és a mikroszennyező anyagok szerkezeti felépítésének. Az eltávolítási hatásfok még hasonló felépítésű vegyületenként is eltérő, és a szennyezőanyagok fizikai-kémiai jellemzőivel függenek össze. A biológiai lebontás és a szorpció a két legjelentősebb eltávolítási folyamat. A hidrofób vegyületek a biológiai tisztítás folyamán adszorpcióval távolíthatók el. A biológiai bonthatóságban a kémiai szerkezetnek meghatározó szerepe lehet: azok a vegyületek, amelyek összetett szerkezetűek (pl. alkil oldal-láncok jelenléte) és mérgező csoportokat (pl. halogének és nitro csoport) tartalmaznak biológiai úton nehezebben bonthatók. A nagyobb SRT értéknél (legalább 8 nap) a szennyvíztisztításban a mikroszennyezők lebontása jelentősen nő. A hőmérsékletnek a lebontásban fontos szerepe van: azok az országokban, ahol az átlagos hőmérséklet 15-20 °C a mikroszennyező anyagok lebontása hatékonyabb, mint a hideg országokban, ahol a hőmérséklet többnyire 10 °C alatti hőmérséklet. A nemzetközi szakirodalomban ismertetett, szerves mikroszennyező eltávolítására alkalmas tisztítórendszerrel kapott tapasztalatok szerint az ózonozást (illetve egyéb nagy hatékonyságú oxidációs eljárást, illetve ezek kombinációját) követő utószűrés (pl. homokszűrőben), illetve a PAC és GAC adszorberek alkalmazása, valamint ezek kombinációi nagy hatékonyságú szerves mikroszennyezőanyag eltávolítást tudnak megvalósítani.

Kulcsszavak: mikroszennyező anyagok; biológiai lebonthatóság; hidrofóbicitás és hidrofilitás; kémiai szerkezet; redoxi viszonyok; adszorpció; kometabolizmus; biomassa koncentráció; hidraulikai tartózkodási idő (HRT); iszapkor (SRT); pH-érték hatása; hőmérséklet hatása;

Abstract

The study deals with the biological degradability of pharmaceuticals, and their residues and metabolites present in wastewater, as well as the presentation of (post)cleaning technologies suitable for their removal. It discusses the effect of the main operating parameters - hydraulic residence time (HRT), sludge age (SRT), specific sludge load, residence time (hours), adsorption, chemical transformation, biodegradability - on the degradation of micropollutants, which determine the functioning of the sludge biological system. Sludge age (SRT), biomass concentration, temperature, pH, and the structural composition of the micropollutants play an important role in the biodegradation of micropollutants. Removal efficiencies vary even among compounds with similar structures and are related to the physicochemical characteristics of the contaminants. Biodegradation and sorption are the two most important removal processes. Hydrophobic compounds can be removed by adsorption during the biological treatment process. Chemical structure can play a decisive role in biodegradability: compounds with complex structures (e.g. presence of alkyl side chains) and toxic groups (e.g. halogens and nitro groups) are more difficult to biodegrade. At higher SRT values (at least 8 days), the degradation of micropollutants in wastewater treatment increases significantly. Temperature plays an important role in degradation: in countries with average temperatures between 15 and 20 °C, the degradation of micropollutants is more efficient than in cold countries where temperatures are mostly below 10 °C. According to the experience gained with the wastewater treatment system suitable for the removal of organic micropollutants described in the international literature, post-filtration (e.g. in a sand filter) following ozonation (or other high-efficiency oxidation processes, or their combination), as well as the use of PAC and GAC adsorbers, as well as their combinations, are highly effective in organic micropollutants removal.

Key words: micropollutants; biodegradability; hydrophobicity and hydrophilicity; chemical structure; redox conditions; adsorption; cometabolism; biomass concentration; hydraulic residence time (HRT); sludge residence time (SRT); pH effect; temperature effect;

1. BEVEZETÉS

A mikroszennyező anyagok a környezetben olyan tartósan megmaradó, kis mennyiségben ($\mu\text{g/L}$ vagy ennél is kisebb) jelenlévő anyagokat jelentenek, amelyek a szervezetre gyakorolt potenciális káros hatásai miatt (ember és más élő szervezetek) aggodalomra adnak okot. A modern társadalom hatalmas mennyiségben használja a szintetikus, szerves anyagok körét, felhasználásuk széles spektrumot ölel fel az élelmiszer-termeléstől és -tartósítástól kezdve az ipari tevékenységen át a humán- és

állatgyógyászatig. A mikroszennyező anyagok mindenütt jelen vannak és a Földön, különösen a víztestekben, de a talajban és az emberi fogyasztásra szánt élelmiszerekben is. A mikroszennyező anyagok olyan forrásokból származnak, mint a gyógyszeripar, a testápolási termékek, a peszticidek és vegyi anyagok gyártása. A háztartásokban és a mezőgazdaságban alkalmazott vegyszerek is jelentősen hozzájárulnak a szennyezéshez. A mikroszennyező anyagok számos úton jutnak a vízi környezetbe:

a szennyvíztisztítási műveletek csak részben képesek eltávolítani a mikroszennyező anyagokat, ezért a víztestekbe kerülésük után általában tovább terjednek, és eljuthatnak akár az ivóvíz bázisokba is. A mikroszennyező anyagokat a vízi élőlények, vagy az emberek a szennyezett vízzel vagy ételmezzel vehetik fel, és azok a szervezetben belül különböző szövetekbe jutnak el.

A mikroszennyező anyagok tulajdonságaitól és a célfaj biológiájától függően, biológiailag felhalmozódhatnak, metabolizálódhatnak és káros hatásokat okozhatnak. Ezek a hatások magasabb biológiai szintű változásokban nyilvánulhatnak meg, betegséget, a légyszövetek károsodását stb. okozhatják. A gyógyszermaradványok esetében a káros hatások a hormonrendszer megzavarásában, majd a szaporodásra gyakorolt hatásokban jelentkezhetnek. A probléma világméretű, és ahogy azt arra elmúlt évtized hazai kutatásai is rávilágítottak, szerves mikroszennyezők jelen vannak a magyarországi felszíni vizekben is [pl. *ICPDR Joint Danube Survey* (2002), Dobor, (2011), ill. Kondor és mtsárai (2020), Molnár és mtsárai (2020)]. Koncentrációjuk jellemzően ng/L tartományban mérhető, de egyes vegyületek esetében, ritkábban µg/L koncentráció is előfordul.

A gyógyszermaradványok eltávolításának célja, hogy megakadályozzuk a felszíni vizek, vízbázisok mikroszennyező anyagokkal való elszennyeződését. A leginkább elterjedt eleveniszapos biológiai szennyvíztisztítás alkalmas lehet a mikroszennyező anyagok eltávolítására, azonban az üzemi paraméterek (iszapkor; tartózkodási idő; eleveniszap koncentráció; stb.) nagymértékben befolyásolják a biológiailag többnyire nehezen bontható anyagok eltávolításának mértékét. A szakirodalmi adatok szerint biológiai tisztítással a szennyvízből a szennyező anyagok többnyire csak részben

(40–80 %) távolíthatók el. A meglévő szennyvíztisztító telepeink alapvetően a főbb (makro-) szennyezőanyagok, mint például a bontható szervesanyagok, lebegőanyagok, nitrogén és foszforformák) eltávolítására készültek, így nem feltétlenül alkalmasak mikroszennyezők eltávolítására. A biológiai úton tisztított szennyvizet még további fizikai, fiziko-kémiai (szűrés; oxidáció; adszorpció) eljárással tovább kell kezelni, hogy a tisztított szennyvíz mikroszennyező anyagait tovább csökkentsük, vagy teljesen eltávolítsuk.

Tanulmányunkban a szennyvizekben jelenlévő gyógyszermaradványoknak és metabolitjaiknak biológiai lebonthatóságával és más reakcióúton történő eltávolításával foglalkozunk. Nemzetközi szakirodalmak alapján tárgyaljuk az alapvető fizikai, kémiai folyamatokat, a szorpció hatásait, valamint az eleveniszapos biológiai rendszer működését meghatározó fontosabb üzemi paraméterek – hidraulikai tartózkodási idő (*Hydraulic Retention Time*, HRT), iszapkor (*Sludge Retention Time*, SRT), fajlagos iszapterhelés (*Sludge Loading Rate*, SLR), biológiai bonthatóság – és a szerves mikroszennyező anyagok eltávolításának összefüggéseit.

2. AZ EURÓPAI ÉS A HAZAI HELYZET RÖVID ÖSSZEFOGLALÁSA

Az Európai Környezetvédelmi Ügynökség a mikroszennyező anyagokat olyan anyagként határozza meg, amelyek nagyon kis mennyiségben léteznek a vízben, mikrogrammtól nanogrammtól literig. Ezek az antropogén szerves vagy ásványi anyagok számos forrásból, például gyógyszerekből, kozmetikumokból, testápolási termékekből, ipari vegyi anyagokból, növényvédő szerekből, mosó- és tisztítószerekből és háztartási vegyszerekből származnak. Az EU vízügyi keretirányelve értelmében a környezetminőségi előírásokról

szóló irányelv 45 elsőbbségi anyagot sorol fel (és további 15-öt a figyelőlistán) a szennyvíztisztító telepeken (WWTP-k) történő csökkentésük és/vagy eltávolításuk konkrét határidőhöz kötődik. Folyamatosan új anyagokat vesznek fel a listára, a megfelelésre vonatkozó új határidőkkel, így pl. a perfluoroktán-szulfonsav (PFOS), elsőbbségi anyagként jelent meg a felülvizsgált irányelvben (2013/39/EU), azzal a céllal, hogy 2027-re jó kémiai állapotot érjenek el a felszíni vizekben.

Németország és Svájc vezetésével számos európai ország foglalkozik a mikroszennyezők problémájával. Németország és Svájc már most is nagy hatékonyságú szennyvíztisztító létesítményeket épít a mikroszennyező anyagok eltávolítására. Svájc 2035-ig kötelezően korszerűsíti a 100 legnagyobb WWTP-jét. Németországban a nemzeti szabályozás hiánya ellenére a szennyvíztisztítók "negyedik fokozatra" történő korszerűsítése egyre elterjedtebbé válik, miután az iparosodottabb szövetségi államokban először elfogadták őket. Más országok, például Hollandia, Svédország és Dánia is követik a példát, és Franciaország is aktívan reagál a környezetvédelmi problémára.

A hazai szerzők közül említésre méltó Öllös, G. (2006) által szerkesztett „Természetes és antropogén szerves anyagok” c. könyv. A könyv részletesen tárgyalja a természetes szerves anyagok eredetét, és a víztisztításban betöltött szerepét. Foglalkozik a könyv az antropogén anyagok – gyógyszer-maradványok, növényvédőszeresek, klórozott szénhidrogének – biológiai lebontásának kérdéseivel és a biológiai lebontás javításával. Patzinger, M. (2020) német és osztrák példák felhasználásával mikroszennyező anyagok eltávolítására technológiai megoldásokat mutat be. Az üzemi megvalósítás alapvetően a tápanyag eltávolítással üzemelő, modern szennyvíztisztító telepek tisztított szennyvizének utó-kezelését (ózonozással, PAC és GAC

adagolás) jelenti. Licskó I. (2020) összefoglaló jellegű tanulmányában részletesen ismerteti az 1970-es évektől napjainkig a mikroszennyező-anyag fajtákat. A mikroszennyező anyagok sora a szervetlentől (nehéz-fémek), a szerves mikroszennyező anyagokig (gyógyszer maradványok; PAH; PCB; növényvédő-szerek; komplexképző szerves vegyületek) terjed. A szennyvizekben jelentősen nőtt a klórozott, rövid szénláncú szerves anyagok elsősorban a THM (trihalo-metán), illetve az AOX (adszorbeálható szerves halogének) vegyületek koncentrációja. Ezek elsősorban az ivóvíz klórozásakor képződnek, ennek megfelelően legfontosabb forrásuk a háztartási és intézményi szennyvizek kibocsátása. A gyógyszer-maradványok és a hormonháztartást zavaró gyógyszer-készítmények (EDS) döntő többsége mesterségesen előállított, tehát az emberi tevékenység következtében a környezetbe jutó anyag.

Gerencsérné Berta R. és mtársai (2020) általánosan tárgyalják a mikroszennyezők útját a keletkezésüktől a befogadókig. Adatokat közölnek néhány európai ország (Ausztria; Finnország; Németország; Franciaország; Svájc) befogadóiban mért mikroszennyező anyag (diclofenák; ibuprofen; bezafibrate) koncentrációkról. A tisztított szennyvízzel a mikroszennyezők 100 – 3500 ng/L egyedi koncentrációban kerülnek a folyóvizekbe. A vizekben kb. tízszeresére hígulnak. A tisztított szennyvízből a mikroszennyezők eltávolítására az ózonos oxidáció és GAC (granulált aktív szén) alkalmazása tűnik a leghatékonyabbnak (~100 %).

Szabó és mtársai (2013) négy dipiron-metabolitot (4-amino-antipirin, 4-acetil-amino-antipirin, 4-formil-amino-antipirin és 4-metil-amino-antipirin) határoztak meg a Budapest Észak- és Dél-pesti Szennyvíztisztító telepek befolyó és elfolyó szennyvizéből folyadék-kromatográfiás tömegspektrometriával. A vízmintákban

meghatározott metabolitok közül a 4-acetil-amino-antipirin koncentrációja volt a legmagasabb, 0,27 és 5,72 µg/L érték között változott. A vizsgálati eredmények alapján a legtartósabb metabolit a 4-formil amino-antipirin volt. A szennyvíztisztítás hatékonyságának téli összehasonlításánál a rögzített ágyas biofilmes szennyvíztisztítás hatékonyabbnak tűnt, mint a hagyományos eleveniszapos szennyvíztisztítás.

A Duna vízminőségének felmérését célzó nemzetközi program (ICPRDR, *Joint Danube Survey*, 2002), több mint 2 évtizede végzi a folyó vízminőségi állapotának felmérését, mely során egyes szerves mikroszennyezők jelenlétét mutatták ki a magyarországi szakaszon is. A probléma részletesebb feltárására hazai K+F projekt keretében, az MTA Ökológiai Kutatóközpontja által vezetett konzorciumban részletes vizsgálatok kezdődtek 2018-ban. A gyógyszergyári maradványok hazai ivóvíz bázison történt megjelenéséről *Kondor és m társai* (2020) tanulmánya számolt be. Megállapításaik szerint a felszíni vizeket egyre inkább szennyezik a gyógyszerészeti aktív vegyületek (PhAC-k), ami az ivóvízminőség potenciális kockázati tényezője. A tanulmány a parti szűrésű kutaknak a PhAC-k eltávolítási hatékonyságát vizsgálta a Duna egy erősen urbanizált szakaszán. Százhet Dunából vett mintát öt mintavételi periódus alatt összehasonlították a 90 parti-szűrésű kútból vett vízmintával. 52 PhAC vegyület jelenlétét detektálták a Dunában, a folyó ezen-szakaszán és 10 PhAC volt jelen a minták több mint 80%-ában. A leggyakoribb PhAC-k nagyobb koncentrációt mutattak télen, mint nyáron. A parti-szűrésű kutakból vett mintákban 32 PhAC-t számszerűsítettek. A PhAC-k többségénél a parti szűrés hatékonyság több mint 95% volt, és nem befolyásolta a folyóban mért koncentráció. A karbamazepin, lidokain, tramadol és lamotrigin esetében alacsony (<50%) szűrés hatékonyságot figyeltek meg, azonban

nem tapasztaltak összefüggést a Dunában és a kutakban kimutatott koncentrációk között. Ezek a felszíni vizekben gyakran előforduló PhAC-k viszonylag egyenletes eloszlásúak. Megjelenésük a kutakban mind a tér, mind pedig az idő függvénye, amit a folyamatosan változó környezet és mikrobiológiai paraméterek változása okozhat. A Duna vizében a magas vérnyomás kezelésére használt perindopril előfordulása a vett vízmin-tákban meghaladta a 90 százalékot (átlagosan 5,16 ng/L).

A szerzők a Duna vizében különböző hormonok jelenlétéről is beszámoltak. Messze a legtöbb közülük a női fogamzásgátló tablettákban használatos ösztrogén. Jelenlétét a minták 42 százalékában mutatták ki, átlagosan 0,32 ng/L koncentrációban. A tanulmány szerint a parti szűrés rendkívül hatékony, mintegy 95 százalékos. Ennek köszönhető, hogy amíg magában a Dunában 52 féle hatóanyagra bukkantak a kutatók, az ivóvízmintákban már csupán 32 jelenlétét tudták kimutatni.

Egy nemzetközi projekt keretében végzett fél éves mintavételi kampány során a Duna vizét és a parti szűrt vizet 36 mikroszennyezőre elemezte *Nagy-Kovács és m társai* (2018). Mind a folyóvízben, mind a parti szűrésen átesett vízben 12 mikroszennyező jelenlétét mutatták ki. A Szentendrei- és Csepel-szigeten vett mintáknál a biszfenol A, a karbamazepin és a szulfametoxazol mennyisége kis (<20%) eltávolítási hatásfokkal csökkent a parti szűrés során, míg 1H-benzotriazol, tolitriazol, diklofenák, cefepim, az iomeprol, a metazaklór növényvédőszer, és az aceszulfám közepes, illetve nagyobb, akár 78%-os eltávolítási arányt mutatott. A parti szűrt víz koncentráció tartományai jóval alacsonyabbak voltak a folyóvízhez képest, ami bizonyítja a partszűrés a szennyező anyagok eltávolítására hatékony.

3. SZERVES MIKROSZENNYEZŐ ANYAGOK A KÖRNYEZETBEN

Omil és m társai (2009) a mikroszennyező anyagok felosztásával és fizikai-kémiai tulajdonságaival foglalkoztak. Tekintettel arra, hogy megvalósíthatatlannak látszik a szerves mikroszennyező anyagokkal úgy foglalkozni, hogy a szennyvizekben található sok száz vegyület mindegyikét vizsgáljuk, a szerzők a szerves mikroszennyező anyagok fő csoportjaihoz tartozó vegyületeknél néhány reprezentatív szennyezőanyag kiválasztását látták hasznosnak. Meglátásuk szerint a cél az, hogy az anyagok fizikokémiai és biológiai tulajdonságai alapján megpróbáljuk megérteni a szennyvíztisztító telepeken történő eltávolításukban szerepet játszó fő mechanizmusokat.

3.1 A SZERVES MIKROSZENNYEZŐ ANYAGOK TÍPUSAI

A mikroszennyező anyagok csoportosítása nem tökéletes, mivel gyakran átfedések vannak az egyes csoportok között, illetve vannak olyan vegyületek, amelyek több csoporthoz is tartozhatnak. Így például a poliklórozott bifeni- leket (PCB) sorolhatnánk az égésgátlókhoz vagy a lágyítókhoz is. A Knisz és Vadkerti (2021) által szerkesztett könyv jó tájékoztatást ad a szerves mikroszennyezők fogalmi köréről, a szerves mikroszennyezők csoportosításáról, a szennyező anyagok forrásairól, mikroszennyezők és a környezet kapcsolatáról. A szerzők a mikroszen- nyezőket az alábbiak szerint csoportosították: 1. Gyógyszermaradványok (PC) a) Humán- és állati gyógyszerek b) Illegális pszichoaktív sze- rek 2. Kozmetikai és testápoló szerek (PCP) 3. Rezisztenciagének 4. Peszticidek 5. Életviteli termékek és élelmiszer-adalékanyagok 6. Felü- letaktív anyagok 7. Fertőtlenítési melléktermékek 8. Égési melléktermékek 9. Egyéb ipari eredetű

vegyületek a) Poliklórozott bifeni- lek (PCB) b) Biszfenolok c) Per- és polifluorozott alkilezett vegyületek (PFAS) d) Lágyítószer- ek.

Endokrin károsító vegyületek (EDC-k).

Ez a csoport sokféle természetes és szintetikus vegyi anyag széles skáláját foglalja magában. Ide tartoznak a hormonok, ftalátok (a műanya- gok gyártása), alkilfenolok (mosószerekben, felületaktív anyagok), poliklórozott bifeni- lek (PCB), dioxinok (hulladékégetők), szerves klór- peszticidek és szerves halogének (égésgátlók). Biszfenol A és a szintetikus 17 α -etilösztadiol hormont (EE2) a környezeti és a vizekben ta- lálható reprezentatív EDC-ként tartják nyilván.

Gyógyszerek

Számos, különböző gyógyszeripari termék jelenlé- tét mutatták ki a települési szennyvizekben, melyek sorsa és viselkedése a szennyvíztisztító telepeken történő tisztítás során a vegyület típustól függően változik. A gyógyszeripari termékek olyan emberi felhasználásra szánt anyagok, amelyeket a vízi környezetben potenciálisan veszélyes anyagnak kell tekinteni (pl. etinilösztadiolt, ösztront, diklofen- ákot, paracetamolt stb.). A makrolid antibiotikumok különösen aggasztóak, mivel a hagyományos szennyvíztisztító telepek korszerűbb kezelési lé- pések alkalmazása nélkül nem képesek teljes mértékben eltávolítani ezeket a vegyületeket.

Kozmetikai és testápoló szerek (PCP)

A testápolási termékek (PCP-k) széles skálája ismert, felhasználásuk igen jelentős mértékű. Közülük a policiklikus pézsmá illatanyagok, mint

például a galaxolid, fényvédő szerek, mint a benzofenonok, és tartósítószer, mint például a metilparabén, a leginkább jellemző vegyületek.

Fertőtlenítőszer és egyéb biocidok

Az antiszeptikumokat és fertőtlenítőszereket széles körben használják a kórházakban és más egészségügyi intézményekben. Ezekben a termékekben a legkülönbözőbb hatóanyagok széles skálája található, amelyek közül sokat már több száz éve használnak, beleértve az alkoholokat, fenolokat, jódot és klórt. A triklozán ennek a csoportnak a reprezentatív vegyületének tekinthető. A biocidok olyan kémiai anyagok, amelyeket kártevő élőlények ellen használnak. A biocidok közé sorolhatók még a brómozott égésgátló anyagok (BFR), mint például polibrómozott difenil-éterek (PBDE-k), hexabrom-ciklodododekánok (HBCD-k) és a tetrabrom-bisfenol-A (TBBP-A). A közelmúltban a vegyi anyagok ezen újonnan megjelenő osztályával kapcsolatosan megemlíthető a dekabrom-difenil-éter (BDE209), hexabrom-ciklodododekán (HBCD) és a tetrabromobisfenol A (TBBPA) is.

Polifluorozott alkilezett anyagok (PFAS)

Az utóbbi években a polifluorozott vegyi anyagokat (PFC-k) egyre gyakrabban használják felületaktív anyagként különböző ipari termékekben, mivel a vízzel és olajokkal szemben egyedülálló szennyeződéscsökkentő tulajdonságokkal rendelkeznek. A leginkább vizsgált vegyületek a perfluoroktánsavak (PFOA) és a perfluoroktán-szulfonát (PFOS), amelyek a leginkább PFA-k legfontosabb bomlástermékei.

Peszticidek (növényvédő szerek)

A növényvédő szereket a mezőgazdaságban széles körben használják a nemkívánatos szervezetek

elpusztítására, de alkalmazzák a közterületeken, otthonokban és kertekben, valamint gyógyászati célokra, hogy elpusztítsák a parazitákat. Ezek a vegyületek bizonyítottan, vagy feltételezhetően EDC-k. Közülük a klórozott peszticidek a leggyakrabban előforduló anyagok, ebből a csoportból kiemelkedik az egészségügyi és környezeti problémákat okozó lindán és a lineáris alkilbenzol-szulfonátok. A lineáris alkilbenzol-szulfonátok (LAS) a legszélesebb körben használt anionos tenzidek, amelyek éves európai termelését 400 millió kg-ra becsülik. A növényvédő szerek több hatóanyagból, úgynevezett koformulátumokból állnak, amelyek potenciálisan veszélyes kockázatokat jelenthetnek az emberi egészségre és a környezetre, ha nem ártalmatlanítják őket.

4. A MIKROSZENNYEZŐ ANYAGOK TULAJDONSÁGAI

4.1 AZ ANYAGOK FIZIKAI-KÉMIAI TULAJDONSÁGAI ÉS A BIOLÓGIAI LEBONTHATÓSÁG

Amint egy mikroszennyező anyag a szennyvízbe kerül, eloszlik a környezetében (pl. felszíni víz, talaj, üledék) a fizikai-kémiai tulajdonságai szerint, beleértve az oldhatóságot, illékonyt, savasságot, lipofilitást és a szorpciós potenciált. E vegyületek a biológiai vagy abiotikus lebomlással szembeni perzisztenciája (fennmaradás) az ellenálló-képességüktől függ (Omil és mársai, 2009).

4.1.1 ILLÉKONYSÁG

A mikroszennyező anyagok többsége nagyon alacsony Henry-koefficienssel rendelkezik ($H < 10^{-5}$), kivéve a galaxolidot ($H = 4,5 \cdot 10^{-3}$). Ismeretes, hogy egy finom buborékokkal üzemelő bioreaktorban egy vegyületből jelentős mennyiség a légtérbe távozik, ha $H > 0,003$. Ez azt jelenti, hogy a sztrippelési folyamat a mikroszennyező anyagok eltávolítása céljából nem ajánlatos.

4.1.2 SAVASSÁG

A savasság (azaz a pK_a disszociációs állandó) azt jelzi, hogy egy adott ionos kölcsönhatás nem fontos egy adott vegyület szorpciós potenciálja szempontjából. Továbbá, olyan vegyületek esetében, amelyek protonálható és deprotonálható funkciók csoportokat tartalmaznak, a pH-érték döntő szerepet játszhat. A vizsgált vegyületek többségénél a specifikus ionos kölcsönhatás nem fontos, mivel a molekula a környezet semleges pH-értékénél nem ionizálódik. Csak az ibuprofén (pK_a értéke 4,9-5,7) és a perfluoroktánsav (pK_a értéke 2,8) frakciója semleges pH-n lehet negatívan töltött, és így az elektrosztatikus kölcsönhatások pozitív töltésű molekulákkal, például koagulánsokkal aggregálhatók.

4.1.3 LIPOFILITÁS

Az oktanol-víz megoszlási együttható (K_{ow}) az anyag hidrofóbicitását (lipofilitás), ezáltal azt jelzi, hogy egy adott vegyület hajlamos-e vándorolni a vizes fázisból a biotermészeti lipidfrakció lipofil sejtmembránjába. Megfigyelték, hogy a vegyületek a következőket fejtik ki: a) alacsony szorpciós potenciál, ha a $\log K_{ow} < 2,5$, b) közepes szorpciós potenciál, ha a $\log K_{ow}$ 2,5 és 4,0 között van, és c) magas szorpciós potenciál, ha $\log K_{ow} > 4,0$. A vizsgált vegyületek közül a szulfametoxazol, a karbamazepin és a metilparabén alacsony lipofilitást (egy molekula zsírokban, zsírszerű anyagokban való oldódási hajlama), mutatnak, míg a brómozott égésgátlók, a galaxolid és a triklozán erősen hidrofób.

4.1.4 SZORPCIÓS POTENCIÁL

Egy adott vegyület szorpciós potenciálját a szilárd-víz megoszlási együttható (K_d), amely a szorpció két mozgatórugóját kombinálja:

a savasságot és a lipofilitást. A vizsgálatok szerint az elsődleges és másodlagos kezelés során azok a vegyületek, amelyek K_d értékek 500 $L \cdot kg^{-1}$ -nél nagyobb jelentősen szorbeálódnak az iszapra. Ha a $K_d < 1 L \cdot kg^{-1}$ körül a szorpció elhanyagolható, mivel a szorbeált mennyiség nem csak az együtthatótól, hanem a szilárd anyagok koncentrációjától is függ. Az irodalomban rendelkezésre álló adatokból megfigyelhető, hogy a lineáris alkilbenzol-szulfonátok és a galaxolid nagy szorpciós potenciált fejtenek ki, majd ezt követi a 17 α -etilösztadiol hormon, míg a többi vegyület inkább a vízfázisban marad.

Az adszorpció kérdését részletesen tárgyalták Seung-Woo és mtsai (2014). Ebben a tanulmányban kilenc kiválasztott mikroszennyező anyag (hat gyógyszer, két peszticid és egy endokrin rendszert károsító anyag) vizes oldatában az aktív szenes adszorpciót vizsgálták. Az adszorpcióval történő mikroszennyező eltávolításnál az aktív szénadagolás mértékét, a kontaktidőt, a pH-t, a DOM (oldott szerves anyag) mennyiségét és a hőmérséklet hatását vizsgálták. A szénadagolás és a kontaktidő növelése fokozta a mikroszennyező anyagok eltávolítását. A hidrofób vegyületek (koffein, paracetamol, szulfametoxazol és szulfametazin) lineáris izotermára, a hidrofób vegyületek (naproxen, diklofenák, 2,4-D, triklokarban és atrazin) Freundlich-izotermára illeszkednek. A hidrofób vegyületek és a koffein eltávolítása független volt a pH-változástól, de a paracetamol, a szulfametazin, és a szulfametoxazol főként elektrosztatikus kölcsönhatás révén adszorbeálódtak az aktív szénrel és így a pH befolyásolta a folyamatot. A felszíni víz mintákban az adszorpciós eltávolítás csökkenése volt megfigyelhető és ez a csökkenés jelentősebb volt a hidrofób, mint a hidrofób vegyületek esetében. A mikroszennyező anyagok adszorpciós kapacitásának

csökkenését a DOM anyagok kompetitív gátlása okozza az aktív szénnel történő érintkezésnél. Az alacsony hőmérséklet (5 °C) szintén csökkentette az adszorpció eltávolítást, és a hidrofób mikroszennyező vegyületeket jobban érintette, mint a hidrofil vegyületeket.

A szerzők a következő eredményekről számoltak be:

- A megnövelt aktív szénadagolás és a megnövekedett kontaktidő jobb lehetőséget biztosított az adszorbens és a mikroszennyező kölcsönhatásra, és fokozta az adszorpció eltávolítást
- A mikroszennyező anyagok szorpció együttműködési jól illeszkedtek a Freundlich-féle izotermára hidrofób vegyületek esetében, valamint a lineáris izotermára a hidrofil vegyületek esetében. Log-skála szerinti szorpció koefficiensek és a megoszlási állandók ($\log K_{ow}$) pozitív korrelációt mutattak a hidrofób vegyületek esetében, és egy negatív korrelációt a hidrofil vegyületek esetében.
- A mikroszennyezők adszorpció eltávolítását, különösen a hidrofil vegyületeknél, leginkább a pH értéke befolyásolta. A paracetamol, szulfametoxazol és szulfametazin mennyisége jelentősen megváltozott az elektrosztatikus kölcsönhatás miatt az adszorbens felületén. Az ionizálható mikroszennyező anyagok töltésállapota bizonyos pH-szinteken befolyásolhatja a mikroszennyező anyagok oldott koncentrációját.
- Az aktív szén felületén az adszorpció eltávolítás jelentős csökkenését a mikroszennyező anyagokkal szemben kifejtett DOM kompetitív gátlása okozhatja. Az adszorpció kapacitás csökkenése a jelentősebb volt a hidrofób, mint hidrofil mikroszennyező anyagok esetében. Fontos, hogy figyelembe kell venni a DOM hatását a mikroszennyező anyagok eltávolításánál.
- Az alacsony hőmérséklet (5 °C) csökkentette az adszorpció eltávolítást a mikroszennyező anyagoknál, és a hidrofób vegyületeket jobban érintette, mint a hidrofil vegyületeket. Az alacsony hőmérséklet csökkentheti a lipofil szennyező anyagok diffúzióját a hidrofób kölcsönhatás során.

4.1.5 BIOLÓGIAI BONTHATÓSÁG

A mikroszennyező anyagok biológiai bonthatósága a biológiai hozzáférhetőségüktől, azaz a mikroorganizmusokkal való kölcsönhatástól függ, amit az oldhatóságuk és a vegyületek kémiai szerkezete befolyásol elsősorban. Ennek okán az összetett szerkezetű, vagy toxikus csoportok lebontása nehezen megy végbe. Annak érdekében, hogy a mikroszennyező anyagok biológiai lebonthatóságának mértékét mérni tudjuk, a kinetikai konstansok kísérleti úton történő meghatározására lenne szükséges. A nagyon alacsony szubsztrát (mikroszennyező-anyag) koncentrációk miatt a kinetikai mérése és modellezése hosszadalmas és körülményes folyamat, a gyakorlatban ezzel a kísérleti módszerrel kevésbé számolhatunk.

4.1.6 HIDROFÓBITÁS ÉS HIDROFILITÁS

A hidrofobicitás (= vízzel való nem elegyedés mértéke ~ apolaritás mértéke) jelensége jól ismert a mikroszennyező anyagoknál. A szerves mikroszennyező anyagok között sok olyan anyag található a szennyvízben, amelyek hidrofób tulajdonsággal bírnak. A mikroszennyező anyagok képesek a lebegő szilárd anyagokhoz szorpcióval kötődni és ezt követő iszapelvétellel a rendszerből eltávolíthatók.

Luo és mtsai (2014) szerint a vegyület funkciós csoportja által meghatározott savasság fontos szerepet játszhat a mikroszennyező anyagok

kemisorpciójában és/vagy elektrosztatikus adszorpciójában. A savas pH-nál a fenolos hidroxilcsoport disszociál, és a vegyületek negatív töltésűvé válnak, megkönnyítve, hogy a membránok negatív töltésűek legyenek és töltéstasyítóvá váljanak. A töltéstasyítás miatt a negatív töltésű vegyületek és a biomasza között nem jön létre kapcsolat és ez akadályozza a mikroszennyező anyagok lebontását. A K_{ow} és a pKa és a Kd-t értékeket figyelembe véve ezek a mutatók alkalmasak a szorpció viselkedés jellemzésére. Az olyan vegyületek esetében, amelyek K_d 300 L/kg alatt vannak ($\log K_d < 2,48$), a szekunder iszapra történő szorpciót jelentéktelennek lehet tekinteni. A vizsgált mikroszennyező anyagok $\log K_d > 3,2$ értékkel (pl. ösztron és nonilfenol) könnyen eltávolíthatók (> 85%). A vegyület szerkezete is fontos szerepet játszik a mikroszennyező anyag biodegradációval szembeni ellenállásának meghatározásában. Egy vegyület biológiai lebonthatósága természeténél fogva függ a komplexitásától (pl. monociklusos vagy policiklusos) és funkció csoportjaitól (pl. halogéncsoportok). Általában a könnyen lebomló anyagok közé tartoznak a következők: 1) rövid oldalláncokkal rendelkező lineáris vegyületek, 2) telítetlen alifás vegyületek és 3) olyan vegyületek, amelyek elektrondonorokkal rendelkeznek, és funkció csoportokat tartalmaznak. Másrészt a perzisztens (biológiai bontásnak ellenálló) mikroszennyező anyagok tartalmaznak 1) hosszú, erősen elágazó oldalláncokkal rendelkező vegyületeket, 2) telített, vagy policiklusos vegyületeket és 3) szulfát-, halogén- vagy elektronevönő funkció csoportokkal rendelkező vegyületeket. Mindazonáltal néhány gyógyszeripari vegyület esetében nincs nyilvánvaló kapcsolat a kémiai szerkezet, a funkcionális csoportok és az eltávolítás között. Például két hasonló szerkezetű vegyület az ibuprofén és a ketoprofén, eltérő biológiai

lebontódást mutatnak, az ibuprofén hatékonnyabban bontható, mint ketoprofén. A Henry-törvény állandóját (k_H) általában egy vegyület illékonyágának jellemzésére használják. A 10^{-2} és 10^{-3} mol/(m³Pa) közötti k_H értékű vegyületek erősen illékonyak. Az illékony mikroszennyező anyagok kioldódása teljesen elhanyagolható a gyógyszerek és az ösztrogének esetében. Az illékonyág a celesztolid esetében akár 16%-os eltávolítást is okozhat. Továbbá az eleveniszapos folyamatokban az illékonyági viselkedés jelentősége fokozódhat a levegőztetés miatt.

A hidrofóbicitás hatása a gyógyszerek eltávolítására

Az ionos töltések jelenléte ellenére az antibiotikum molekulák alacsony K_{ow} -értékük miatt az iszappal hidrofób kölcsönhatásba kerülnek. Például, az oxitetracliklin még akkor is képes az iszaphoz szorbeálódni, ha ikerion formájában van jelen. Az antibiotikumok szennyvíziszaphoz történő szorpciója 80-90%-os. Számos esetben *eleveniszapos szennyvíztisztító* rendszer (EI) előülepítőjében lejátszódik az adszorpció folyamat (pl. norfloxacin és ciprofloxacin eltávolítása 90 %-os). Az adszorpcióval a gyulladáscsökkentő vegyületek esetében 40 és 60% közötti az eltávolítás mértéke, és megközelítőleg 60%-ot értek el a szulfametoxazol-nál. Az ösztrogénvegyületek általában viszonylag közepes hidrofóbicitással jellemezhetők. Fél órán belül az ösztrogének 87-97%-a az iszaprézecskekhez kapcsolódtak, 2 óra elteltével pedig az egyensúlyt megközelítették. A tanulmány szerzői kimutatták, hogy e vegyületek szorpciója nagymértékben korrelált a növekvő vagy csökkenő $\log K_{ow}$ értékkel. A mikroszennyezők és a mikroorganizmusok szorpciója és eltávolítása az eleveniszapos vagy az MBR (*Membrane Bioreactor*, MBR) rendszerű szennyvíztisztítóknál erősen függ a mikroszennyező anyag K_{ow} -értékétől.

4.1.7 A KÉMIAI SZERKEZET HATÁSA A GYÓGY-SZEREK BIOLÓGIAI ELTÁVOLÍTÁSÁRA

A kémiai szerkezet és a vegyület elemi összetétele befolyásolhatja a szennyvízből történő eltávolítás mértékét. A gyógyszerek összetett, és leginkább ionos molekulák. Az összetett kémiai felépítésű gyógyszerek, mint például a ketoprofén és a naproxen, nem távolíthatók el az EI eljárással. A kisméretű molekulákat tartalmazó vegyületek, mint a klofibrinsav és a diklofenák, amelyek klórcsoportokat tartalmaznak, és ezeket a vegyületeket nem távolítja el hatékonyan sem az EI, sem az MBR. A PPCP-k esetében az ellenállóképességet a halogéncsoportok jelenlétének tulajdonítják. A nitro- és klór-csoportok növekedése az aromás vegyületekben csökkenő lebontási sebességet eredményeznek. A lebomlás és a megosztlási viselkedés a poláros és a nem poláros anyagok arányának függvénye is. A lineáris alkil-benzol-szulfonátok (LAS) hosszú alkil láncsal rendelkező és hosszú szénláncú vegyületek könnyen adszorbeálódnak, míg a rövid homológjai az eleveniszapos és MBR rendszer elfolyó vizében is megjelentek

Összességében kijelenthető, hogy egy szerves anyag kémiai szerkezete információt szolgáltat a biológiai lebonthatóságra vonatkozóan, vagy a vízi környezetbe jutó xenobiotikumok perzisztenciájára. Egyszerű kémiai összetételű vegyület (pl. nincs elágazó alkil-lánc) a szennyvíztisztítás során hajlamos a gyors lebomlásra. Az egyszerűbb szerkezetű (pl. nincs elágazó alkil-lánc) kémiai vegyületek eleveniszapos rendszerben biológiai úton lebonthatók. Az összetett szerkezetű vegyületek, vagy toxikus csoportokat tartalmazó vegyi anyagok a tisztított szennyvízben valószínűleg megmaradnak alapvegyületként, vagy nem teljesen lebomlott oldott metabolitként.

4.1.8 REDOXI VISZONYOK

Luo és m társai (2014) a redoxi viszonyok hatását is tanulmányozták. Megállapításaik szerint a lebontásban tapasztalt különbségeket a redoxi körülmények okozzák azáltal, hogy hatással vannak bizonyos szennyvíz vagy iszap jellemzőkre, valamint a mikrobiális flóra biodiverzitására is. A kedvezőtlen redoxi feltételek (anaerob körülmények) egyes mikroszennyező anyagok nem hatékony biológiai lebontását eredményezhetik. A naproxen, az etinilösztadiol, a roxitromicin és az eritromicin csak aerob körülmények között lehetett jelentős mértékben eltávolítani, és az anoxikus eltávolítás nem volt hatékony. Az oxikus biofilm reaktorban, a klofibrinsav és a diklofenák nem bontódott, csak 1-4%-os csökkenést mértek a kiindulási koncentrációhoz képest. Az ibuprofén 64-70%-kal csökkent. Ezzel szemben az anoxikus biofilmes reaktorban az ibuprofén eltávolítása sokkal kisebb mértékű volt (17-21%). A nonilfenol-etoxilát felületaktív anyag lebontása nagyobb mértékű (50-70%) volt az oxikus reaktorokban, mint az anoxikus reaktorokban (30-50%). Néhány perzisztens anyag, a diklofenák, a szulfametoxazol, a trimetoprim és a karbamazepin csekély mértékű (<25%) eltávolítást mutattak a nitrifikáló (oxikus), és denitrifikációs körülmények között.

5. A SZENNYVÍZTISZTÍTÓ TELEPEK ELTÁVOLÍTÁSI MECHANIZMUSAI

A szerves mikroszennyezők eltávolításának négy lehetséges mechanizmusa van a szennyvíztisztító telepeken, a szilárd anyagokra történő szorpció, az elpárolgás, valamint a biológiai és kémiai átalakulás. A mikroszennyező anyagok elpárolgása általánosságban elhanyagolható (Omil és m társai, 2009).

5.1 SZORPCIÓ

A részecskékre történő szorpció fontos eltávolítási mechanizmus, hiszen a szerves mikroszennyező anyagok nyers és eleveniszaphoz történő szorpciós hajlama magas. A részecskékre történő szorpció szempontjából két mechanizmust feltételezünk. A mikroszennyező anyagok a hidrofób jellegük miatt vizes fázisból a biomasza lipofil sejtmembránjába az iszap lipidfrakciójába jutnak. A másik folyamat amikor a mikroszennyező anyagok a szilárd anyagok felszínén, a pozitív töltésű vegyületek és a mikroorganizmusok negatív töltésű felületén adszorbeálódnak. Az iszapra szorbeálódott PPCP-k frakciójának meghatározására a szilárd-víz eloszlási együttható (K_d , $L \cdot kg^{-1}$ -ben) használata szolgál, amelyet egyensúlyi körülmények között a szilárd és a folyékony fázisban lévő koncentrációk arányaként határoznak meg. Az adszorpciónál elektrosztatikus kölcsönhatások következtében a pozitív töltésű csoportok (pl. aminos-csoportok) és mikroorganizmusok membránjának felületén lévő negatív töltésekhez kapcsolódnak. Folyamatot az alábbi egyszerű összefüggés írja le:

$C_{adsorb.} = K_d \cdot SS \cdot C_{old}$, ahol $C_{adsorb.}$ – adszorbeált anyag ($g \cdot L^{-1}$); K_d – adszorpciós állandó ($L \cdot g^{-1}$); C_{old} – oldott anyag koncentráció ($g \cdot L^{-1}$).

5.2 BIOLÓGIAI LEBOMLÁS

A biológiai lebomlás a legfontosabb folyamat, amely átalakulást eredményez (szerkezeti átalakulás), és a részleges átalakulástól a teljes biológiai átalakulásig, (mineralizációig) terjedhet. A vegyületek biológiai lebomlási sebességei nagy különbségeket mutatnak. A lebomlási állandó értékek alapján a vegyületek három csoportja különböztethető meg: a) biológiailag nehezen lebomló, $k_{biol} < 0,1 L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$; b) biológiailag nagyon jól lebontható $k_{biol} > 10 L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$; és c) biológiailag mérsékelten lebontható, $0,1 < k_{biol} < 10 L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$ vegyületek.

A biológiai lebontás az elsődleges eltávolítás. Általánosságban a biológiai hozzáférhetőséget a fizikai-kémiai tényezők kombinációja, a fáziseloszlás, a sejtmembránok áteresztőképessége, a mikroorganizmusok, aktív felvételi rendszerek jelenléte, az enzimek készletük, az enzimátikus folyamatok, és a biofelületaktív anyagok határozzák meg. Magasabb biológiai hozzáférhetőség és ez által a biológiai lebontás a szennyezőanyagok biológiai lebonthatósága főként a vizes közegben való oldhatóságuktól függ. Az aerob folyamatok során a mikroorganizmusok képesek a szerves molekulákat átalakítani. Az oxidációs reakciók a szubsztrátot egyszerűbb termékekké alakítják át, például más szerves molekulákká vagy ásványi anyagokká és CO_2 -á. Alacsony koncentrációban a kinetika a mikroszennyező anyagok bomlási dinamikája többnyire elsőrendű reakció szerint zajlik. Folyamatot az alábbi egyszerű összefüggés írja le:

$R_{lebont.} = K_{lebont.} \cdot SS \cdot C_{mikrosz.}$ ahol $R_{lebont.}$ – lebontási sebesség; $K_{lebont.}$ – lebontási állandó; $C_{mikrosz.}$ – befolyó mikroszennyező anyag koncentráció ($g \cdot L^{-1}$); SS – eleveniszap koncentráció ($g \cdot L^{-1}$).

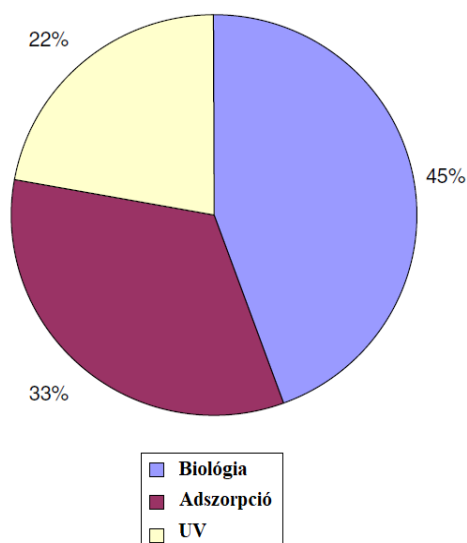
5.3 KÉMIAI ÁTALAKULÁS

Az utókezelésként alkalmazható kémiai oxidáción kívül az ún. nagyhatékonyságú oxidációs folyamat (*Advanced Oxidation*, AOP), lehet a fő kémiai átalakulás okozója. A mikroszennyező anyagok dekonjugálása bekövetkezik a szennyvíztisztításban és az egyéb természetes vízi környezeti folyamatokban. A fotobomlás a szennyvíztisztításban nem meghatározó folyamat, bár az alacsony zavarosságú vizekben, például folyókban vagy tavakban már jelentős szerepe lehet.

5.4 UV SUGÁRKEZELÉS

Salgado és m^társai (2012) vizsgálata szerint az UV besugárzással a legjobb eltávolítást az indapamidnál, az enalapril-kaptopril és az atenolol esetében mutatták ki. Az UV sugárzás hatására közepes eltávolítást mértek a diklofenák, az etofenamát, ibuprofén, ketoprofén, a klorazepát, a hidroxizin és a pézsuma illatanyagok esetében. Az egyik legjelentősebben eltávolított PhAC UV-sugárzás során a diklofenák volt (11,5 g/nap). A tisztított szennyvíz fertőtlenítésénél használt UV sugárzás (5 perces HRT) fontos szerepet játszik a PhAC-ok és pézsuma illatanyagok eltávolításában, amelyeket a biológiai úton, vagy adszorpcióval nem lehetett eltávolítani.

Az egyes mechanizmusok jelentőségét a mikroszennyezők teljes eltávolítása szempontjából a 1. ábrán értékelhetjük, amely az eltávolított vegyületek százalékos arányát mutatja. A mikroszennyezők 45%-át elsősorban biológiai úton, a vegyületek 33%-át (főként a pézsmavegyületek) elsősorban főleg adszorpcióval távolították el, és a fennmaradó 22%-ot pedig főként UV-fertőtlenítéssel távolították el.



1.ábra Az eleveniszapos tisztításnál a mikroszennyező- és a pézsuma illatanyagok biológiai, adszorptív úton és UV besugárzás hatására lezajló %-os eltávolítása (Salgado és m^társai, 2012)

6. A MIKROSZENNYEZŐ ANYAGOK BIOLÓGIAI ELTÁVOLÍTÁSÁT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK

Omil és m^társai (2009), Cirja és m^társai (2008), és Luo és m^társai (2014) részletesen tárgyalják a mikroszennyező anyagok biológiai eltávolítását befolyásoló tényezőket.

6.1 MIKROBIÁLIS SOKFÉLESÉG ÉS A BIOLÓGIAI RENDSZER ALKALMAZKODÁSA

A kometabolizmus két vegyület egyidejű lebontása, amelyben a második vegyület (a másodlagos szubsztrát: mikroszennyezők) lebontása az első vegyület (az elsődleges szubsztrát: kommunális szennyvíz) jelenlététől függ. Ez ellentétben áll az egyidejű katabolizmussal, ahol az egyes szubsztrátokat különböző enzimek egyidejűleg katabolizálják. A kometabolizmus akkor következik be, ha egy szervezet által termelt enzim, amely a növekedési szubsztrátjának (kommunális szennyvíz) lebontását katalizálja, hogy abból energiát és szén nyerjen, képes további vegyületek lebontására is. Ezeknek a további vegyületeknek (mikroszennyezők) a véletlenszerű lebontása nem támogatja a baktérium növekedését, sőt egyes vegyületek bizonyos koncentrációban akár mérgezőek is lehetnek a baktérium számára. A mikroszennyező anyagok eltávolításával kapcsolatban a kometabolizmus hatását Bezsenyi és m^társai (2021) tanulmányukban részletesen tárgyalják.

A kometabolizmus, amikor a mikroszennyező anyagot a biológiai anyagcserét végző szervezetek (baktériumok) által termelt extracelluláris enzimek hatására átalakítják, de a sejtek az átalakult termékeket nem hasznosítják. Miután a mikroszennyező anyagok nagyon alacsony koncentrációban vannak jelen, ezért valószínű, hogy a baktériumok elsődleges szubsztráton (szennyvíz) növekednek. Ez azt jelenti, hogy

olyan specifikus mikroorganizmusok jelenléte, amelyek kizárólag a mikroszennyező anyagokat metabolizálják, kevésbé valószínű.

Oláh J. és mtsai (2020) tanulmányukban a biológiai nehezen bontható és toxikus szerves vegyületeket (*persistent organic pollutants* - POPs) biológiai lebontását tárgyalják. Példaként megemlítjük, hogy ide tartoznak a gyógyszer maradékok, fenolok és fenol-származékok, a halogénezett aromás szénhidrogének, a PCB származékok, a policiklikus aromás szénhidrogének (PAH), a halogénezett alifás szénhidrogének és a növényvédő-szerek. A POPs anyagok biológiai lebontásában a *kometabolizmus*, mellett a baktériumok *plazmid felvételének* és a bontást végző *populáció* adaptációs folyamatának is nagy szerepe van. A kometabolizmus magában foglalja a de-halogénezést, benzol gyűrűbe a hidroxil-csoport bevitelét és a metil csoport oxidációját. A plazmidok extrakromoszómális genetikai elemek (DNS hurkok). A katabolikus (lebontó) plazmidok (degradációs plazmidok) a POPs vegyületeket biológiai bontható formává átalakítják. Az adaptáció a baktérium populációjában létrejövő olyan változás, pl. fiziológiai módosulás, amely révén az organizmus alkalmazkodik a megváltozott környezeti feltételekhez. Az adaptációnál az enzimrendszer átépülése megy végbe és a mikrobapopulációnak lehetőséget ad egy új szintetikus vegyület hasznosítására akkor is, ha ez a tulajdonság nem örökletes. Akklimatizáció hatására egy adott rendszerben jelenlévő mikroorganizmusok képesek nagyobb mértékben lebontani bizonyos szennyező anyagokat egy bizonyos idő után, ami egy szélesebb körű, változatosabb biota kialakulásának köszönhető.

6.2 A BIOMASSZA KONCENTRÁCIÓJA ÉS SZERKEZETE

Cirja és mtsai (2008) tanulmánya szerint a nitrifikáló baktériumok növekedése azt

jelentette, hogy a diklofenák eltávolítási hatékonysága 75% körüli maximális szintre nőtt. Egyes mikroszennyező anyagok eltávolítási hatékonysága összefüggésbe hozható a biomassza koncentrációjával, bár ez a hatás csak egyes vegyületek esetében volt észrevehető, mérsékelt biológiai lebomlási konstansok ($k_{\text{biol, naproxen}} = 0,4-1,9$ és $k_{\text{biol, diklofenák}} < 0,1 \text{ L.gSS}^{-1}.\text{d}^{-1}$) erre utalnak. A biomassza szerkezete várhatóan hatással lesz a mikroszennyező anyagok eltávolítására, mivel befolyásolja a célvegyület és a mikroorganizmusok közötti tömegátadást, a baktériumok életképességét és a baktériumok enzimaktivitását. Számos működési paraméter, mint például az SRT, a kezelt szennyvíz összetétele, a technológia kiválasztása stb. hatással lehet a kialakult biomassza szerkezetére. A membrán bioreaktorban kifejlesztett biomassza jellemzőit hasonlították össze különböző iszapkor (SRT) értékű iszapokkal, ahol a legkisebb SRT-nél a legmagasabb biomassza termelést mérték. Hasonlóképpen, egy korábbi tanulmányban a technológiától függően eltérő biomassza szerkezetről számoltak be, ami azt jelezte, hogy az MBR iszap a kisebb flokkokból állt össze, és sok szabadon élő baktériumot tartalmazott, míg az eleveniszapos rendszerben az eleveniszap nagyobb flokkokból és nagyobb mennyiségű fonalas organizmusból állt. Továbbá, az MBR-ban kialakult biomassza nagyobb életképes frakciót és következésképpen magasabb általános aktivitást mutatott, mint az eleveniszapos rendszer iszapja.

Hatoum és mtsai (2019) tanulmányukban, az eleveniszapos rendszerekben az iszapkor, a hidraulikai tartózkodási idő és a biomassza koncentráció (CTSS) összefüggését vizsgálja. A biomassza koncentráció hatására a klaszikus első rendű reakció összefüggést igazoltak. Az eredmények azt mutatták, hogy

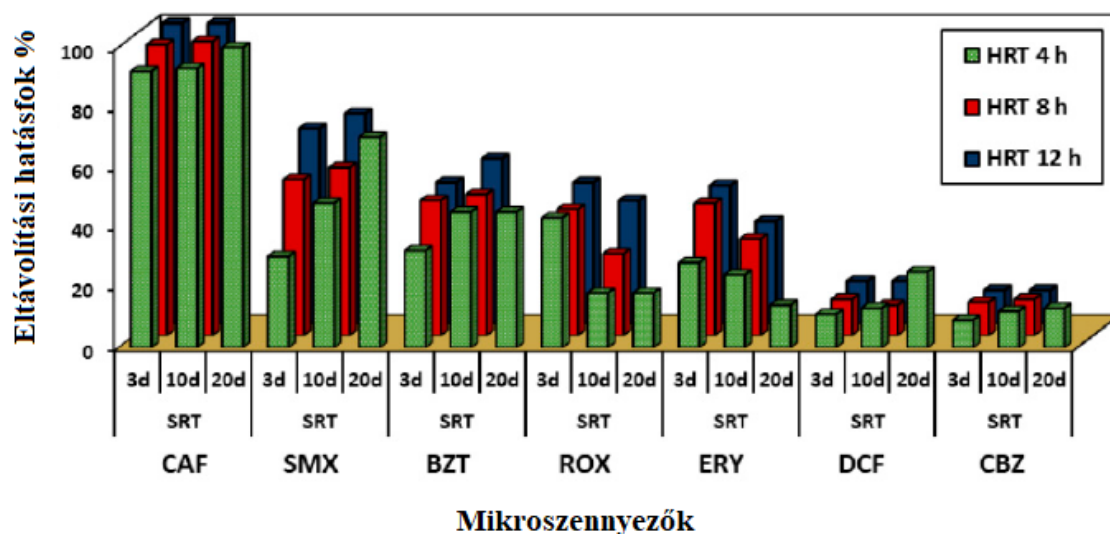
az eltávolítási sebességi állandókat mind a HRT, mind az SRT befolyásolta. Az SRT növelése valamennyi mikroszennyező eltávolítását növelte. A magasabb HRT alkalmazása szintén javította az eltávolítás hatásfokát, amint az a mért eltávolítási sebességi állandók alapján várható volt. Továbbá az eredmények azt mutatták, hogy logikusan a biotömegtartalom koncentrációjának növekedése $3 \text{ gTSS} \cdot \text{L}^{-1}$ -ről $5 \text{ gTSS} \cdot \text{L}^{-1}$ -re jelentősen növelte a kolloid lebogóanyag anyagok eltávolítási sebességét, továbbá a mérsékelt és a nehezen (koffein, szulfametoxazol, benzotriazol, roxithromycin és eritromycin) lebomló vegyületek eltávolítási hatásfoka is nőtt. Ezzel szemben a $8 \text{ gTSS} \cdot \text{L}^{-1}$ -re történő további növelés csak mérsékelt hatást mutatott, ami azt jelenti, hogy a sebesség nem volt arányos a biotömegtartalom koncentrációjával, ellentétben azzal, amit általában feltételeznek.

Az eredmények azt mutatták, hogy az üzemeltetési feltételek, nevezetesen az SRT és a HRT befolyásolják a mikroszennyezők eltávolításának hatékonyságát. A mérsékelt és nehezen bontható mikroszennyező vegyületek esetében az SRT és HRT növelése a lebontásban javulást okoz. Az alkalmazás szempontjából a nagyobb HRT-vel elért jobb eltávolítást össze kell hasonlítani a nagyobb HRT-hez tartozó költségnövekedéssel.

A mikroorganizmusok genetikai mutációja és az alkalmazkodás (adaptáció) lehetősége a perisztens anyagok asszimilációjára a magasabb SRT esetén jelentősen nő, továbbá, néhány enzimaktivitás is nő az iszap fajlagos felületének növekedésével, ami közvetlenül a flokk-szerkezettel függ össze. Az eleveniszap összetétele a befolyó anyag összetételétől függően változik és szennyvíztisztító rendszerben az üzemeltetési feltételekhez igazodik. A hely

mérete a membrán biológia rendszerben 10 és $100 \mu\text{m}$, és az eleveniszapos rendszerben pedig 100 és $500 \mu\text{m}$ között változik. Az egységnyi reaktortérfogatra jutó fajlagos flokk-felület tízszer nagyobb az MBR-ben, mint a EI rendszerekben. A szubsztrátnak a baktériumokhoz való eljutása diffúzióval történik, mivel a mikroorganizmusok kis mérete és a hely felülete „rövid távolságot” biztosít a tápanyag bejutásához, így az MBR rendszer előnye egyértelmű.

Hatoum és mtsai (2019) nyomán az 2. ábra az eleveniszapos rendszerben a különböző mikroszennyező anyagok eltávolítási hatásfokait a HRT és az SRT függvényében mutatja be. A mikroszennyező anyagok eltávolítási hatásfokának vizsgálatát az SBR-3, -10 és -20 jelzéssel ellátott kísérleti rendszerekben, amelyek 4, 8 és 12 órás HRT-idejűvel üzemeltek. Mind az SBR-3, mind az SBR-10 esetében a CAF eltávolítása 5%-kal nőtt a 4 és 8 órás HRT-k között, míg a 8 és 12 órás HRT-k között enyhe, 2-3%-os növekedés következett be. Továbbá, az SMX eltávolítása 30%-ról 65%-ra, illetve 45%-ról 70%-ra nőtt a HRT növelésével az SBR-3 és SBR-10 reaktor esetében. Végül, a legalacsonyabb eltávolítás a DCF és a CBZ esetében volt megfigyelhető, függetlenül a reaktorok működési paramétereitől (SRT és HRT). Összességében az SRT növelése valamennyi mikroszennyező anyag eltávolítási hatékonyságát növelte a ROX és az ERY kivételével. Hasonlóképpen, a HRT növelése minden vizsgált vegyület eltávolítási hatékonyságát javította. A HRT és az SRT növelése kissé módosította a CAF és a CBZ eltávolítását. A nagymértékben biológiailag bonthatatlan vegyületek nem voltak érzékenyek a HRT vagy SRT növelésre. Másrészt a mérsékelt biológiailag lebomló vegyületek jobban eltávolíthatók a HRT és az SRT növelésével (a ROX és ERY kivételével).



A MPs eltávolítása (%) az SBR (szakaszos betáplálású reaktor) 3, -10 és -20-ban három különböző HRT alatt 4, 8 és 12 óra alatt.

Jelmagyarázat: CAF: koffein; SMX: szulfamethoxazol; BZT: benzotriazol; ROX: roxithromycin; ERY: erythromycin; DCF: diklofenák; CBZ: karbamazepin; MPs: mikroszennyező; SBR: szekvenciális szakaszos reaktor; HRT: hidraulikus tartózkodási idő; CTSS: összes lebegő anyag (iszapkoncentráció); CMPs: mikroszennyező anyag koncentráció

2.ábra. Eleveniszapos rendszerben a különböző mikroszennyező anyagok (MPs) eltávolítási hatásfok értékei a HRT és az SRT függvényében (Hatoum és m társai 2019)

6.3 HIDRAULIKAI TARTÓZKODÁSI IDŐ (HRT) HATÁSA 6.4 AZ ISZAPKOR (SRT) HATÁSA

A HRT határozza meg az oldható anyagok átlagos tartózkodási idejét. A vizsgálat kimutatta, hogy a di-(2-etilhexil)ftalát (DEHP) lágyítószer anaerob lebontása 14%-ról 23%-ra nőtt, amikor a HRT-t a reaktorban 5 órától 14 órára növelték, ami azt jelzi, hogy a leglassúbb folyamat kinetikáját pozitívan befolyásolta a nagyobb értékű HRT. Üzemi méretű szennyvíztisztító telepeknél a HRT hatását vizsgálták a savas gyógyszerek eltávolításánál. A lebontási hatásfok a három telepnél más és más volt, ez egyértelműen a különböző HRT értékeknek tulajdonítható. A megnövekedett tartózkodási idő az ibuprofén nagyobb mértékű lebomlását eredményezte. Esős időszakban ennek a vegyületnek az eltávolítása nem volt megfigyelhető.

Az iszapkor a mikroorganizmusok átlagos tartózkodási ideje az eleveniszapos rendszerben. Számos tanulmány megállapítja, hogy a kellően magas SRT elengedhetetlen a mikroszennyező anyagoknak a biológiai lebontásához. A hosszú iszapkor biztosítja a lassabban szaporodó, hosszabb generációs idejű baktériumok feldúsulását, valamint egy sokszínűbb bioközösség kialakulását, amely képes lebontani a nehezen bontható mikroszennyező anyagokat. Kimutatták, hogy rövid SRT-idők (<8 d) esetén a hosszabb generációs idejű mikroorganizmusok hiányoznak a rendszerből, és ebben az esetben a biológiai lebomlás romlik, és az iszap-adszorpció lesz a meghatározó eltávolítási mechanizmus. A nitrifikáló rendszerben kialakuló biocönózis

esetében 8 d-nél hosszabb SRT-vel számolhatunk, mely kedvezően hat a lebontásra. A teljes nitrifikációs MBR-okban az iszapok kora 5-30 d és a terhelés (SLR) $0,05-0,66 \text{ kgBOI}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ érték között mozog. A xenobiotikus hatású mikroszennyező anyagok nagy része kicsiny SRT-k mellett csak adszorpció révén távolítható el. Az SRT növekedésével a kevésbé poláris mikroszennyező anyagok nagyobb mennyisége marad a rendszerben és így biológiai lebontás esélye nagyobb.

A MBR-okban az SRT változtatásával azt tapasztalták, hogy a gyógyszerek és a gyógyszer-maradványok eltávolítása nőtt a magasabb iszapkorral. Az 9 és 15 d közötti SRT-értékek szükségesek az egyes gyógyszerek biológiai átalakulásához pl. benzafibrát, szulfametoxazol, ibuprofén és acetilszalicilsav esetében. Mindazonáltal a magas SRT alkalmazása nem vezet automatikusan az összes szennyező anyag eltávolításához. A szakaszos rendszerben végzett adszorpciós vizsgálat során az antibiotikumok, tetraciklinek nagymértékben szorbeálódtak az iszaphoz, és a szorpció jól korrelált az SRT-vel. Az alkalmazott tetraciklinek 75-95%-a adszorbeálódott az iszapra 1 óra elteltével, hosszú SRT (10 d) esetén a tetraciklinek eltávolítása 85-86% volt, míg az SRT 3 d-re történő csökkentése kisebb eltávolítást eredményezett (78%).

Tekintettel arra, hogy az SRT a baktériumok átlagos tartózkodási idejét határozza meg a rendszerben és következésképpen befolyásolja a biológiai reaktorokban kialakult mikrobiális diverzitást, 10-15 napos minimális SRT-t javasolnak, amely szükséges a biológiai sokféleség kialakulásának biztosításához. Amennyiben szennyvíztisztításban részt vevő mikroorganizmusok teljes halmazának növekedése garantált, az SRT nem befolyásolja tovább a mikroszennyező

anyagok eltávolítását. Nitrifikáló/denitrifikáló kísérleti üzemben a galaxolid és a tonalid (pézsma illatanyagok) biológiai lebontása 90% körüli hatásfokkal ment végbe.

Luo és mtsai (2014) a szennyvíztisztító telepek szennyvizét tekinti számos mikroszennyező anyagok fő forrásának. Tekintettel változatos tulajdonságaikra (pl. hidrofóbitás és biodegradálhatóságuk) és alacsony koncentrációjuk miatt a mikroszennyező anyagok eltávolítása a jelenlegi szennyvíztisztító telepekben általában változó hatásfokú, 12,5% és 100% között mozog. A biológiai kezelés általában nem képes eltávolítani a poláris, tartósan megmaradó mikroszennyező anyagokat. Ugyanakkor a hatékonysága kedvező körülmények között javítható (pl. hosszabb SRT és HRT, nagy hőmérséklet, és a redoxi feltételek finomhangolása).

A mikroszennyező anyagok sorsa a szennyvíztisztító telepeken a "belső" és „külső” tényezőktől függ. A „belső” tényezők a mikroszennyező anyagokkal kapcsolatosak, beleértve a mikroszennyező anyagok jellemzői (pl. hidrofób jelleg, biológiai lebonthatóság és illékonyág). A „külső” tényezők az üzemelő szennyvíztisztító telep paraméterei (pH; SRT; HRT stb.). A mikroszennyező anyagok keveréke versenytársként léphet fel a szennyvíz általános szennyező anyagaival szemben.

Az iszapkor szabályozza a mikrobiális közösség méretét és diverzitását. A mikroszennyező anyagok fokozott eltávolítása akkor érhető el, ha a kezelési folyamatokban SRT-idő meghosszabbítható, ami elősegíti a lassan növekvő baktériumok, például a nitrifikáló baktériumok felhalmozódását. Nitrifikáló körülmények között az ammónia-monooxigenáz enzimet használó kometabolizmus a mikroszennyező anyagok egyik lehetséges lebontási útvonala. A nitrifikáló

biomasszáról megállapították, hogy pozitív hatással van számos mikroszennyező anyag, például az ibuprofén eltávolítására, naproxen, trimetoprim, eritromicin, galaxolid, tonalid, etinilösztadiol, biszfenol A és nonilfenol eltávolítására. A vizsgálatok szerint a nitrogén eltávolítását lehetővé tevő SRT-k (nitrifikáció és denitrifikáció) 10 nap felett fokozhatja egyes biológiailag lebontható vegyületek (pl. ibuprofén, bezafibrát, természetes ösztrogének és biszfenol A) lebomlását. Egy vizsgálatban a 18 napos, megnövelt SRT-vel végzett eleveniszapos kezelés a béta-blokkolók és pszichoaktív szerek nagyobb mértékű eltávolítását eredményezte, ugyanez a kísérlet rövidebb 0,5 napos SRT-vel végzett kezelésnél gyenge eredményt mutatott. A magas SRT (20 nap) szintén nem tűnt úgy, hogy érzékelhetően befolyásolni a biszfenol-A biológiai lebomlását. A kicsiny SRT-k (1,5-5,1 nap) alkalmazása csekély hatással van az egyes gyógyszeripari vegyületek (pl. ibuprofén, diklofenák, naproxén és karbamazepin) eltávolítására.

A MEMBRÁN (MBR) ÉS AZ ELEVENISZAPOS (EI) RENDSZER ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Az MBR-ben a biomassa nagyobb életképes frakcióval rendelkezik, mint az eleveniszapos rendszer. Ez a jelenség lehet a jobb tömegátadási körülményeknek tulajdonítható az MBR-ben, amelyet a kisebb flokkok és az sok szabadon élő baktérium jelenléte befolyásol. Az MBR-ben ez 10 és 100 μm között, az EI-ben pedig 100 és 500 μm között. Ugyanezek a szerzők arról számoltak be, hogy az egységnyi reaktortérfogatra jutó fajlagos flokkfelszín tízszer nagyobb az MBR-ben, mint az EI-ben. rendszerekben. A mikroorganizmusok kis mérete és a bolyhok felülete rövid távolságokat tesz lehetővé, amit a szubsztrátnak a diffúzió során le kell küzdenie a bolyhokba való bejutás során. Az MBR-berendezésben

alkalmazható nagy iszapkor, és biomassa koncentráció, valamint nagy megengedhető szerves terhelés miatt ez az eljárás ígéretes a mikroszennyező anyagok eltávolítására.

Az EI-ben vagy MBR-ben történő kezelés során, az SRT az egyik olyan tényező, amely könnyen módosítható és növelésével javítható az eltávolítás hatékonysága. A MBR-okban az SRT változtatásával azt tapasztalták, hogy a gyógyszerek és maradványok eltávolítása nőtt az iszap magasabb életkorával. Pl. az eltávolítás hatásfoka az SRT 26 d-ra emelésével, nőtt, és csökkent alacsonyabb, 8 d-os SRT esetén. Az 5 és 15 d közötti SRT-értékek szükségesek az egyes gyógyszeripari termékek biológiai lebontásához például a benzafibrát, a szulfametoxazol átalakulásához, ibuprofén és acetilszalicilsav lebontásához. Mindazonáltal a magas SRT alkalmazása nem vezet automatikusan az összes szennyező anyag eltávolításához. A 2 d SRT esetén azt tapasztalták, hogy a vizsgált anyagok pl. ibuprofén, benzotiazol, diklofenák és karbamazepin egyikét sem lehetett lebontani, viszont amikor az SRT értékét MBR-ban 82 d-ra és a EI-ben 550 d-re emelték már >80%-os eltávolítási hatásfokot mértek. Mindazonáltal a karbamazepin eltávolítási aránya 20% alatt maradt minden alkalmazott SRT esetében. Akklimatizált iszapot tartalmazó MBR-ben 190–212 napos SRT értéknél a diklofenák eltávolítása 44–85% között mozgott. A fő vizsgálat fő eredménye az volt, hogy az eleveniszapos (nitrifikációval) folyamatot magában foglaló iszapkezelés volt az egyetlen olyan kezelés, amely képes volt a trimetoprimet lebontani.

Ivashechkin és m^társai (2004) MBR- és EI rendszereket üzemeltettek 12 és 25 d-os SRT-idő mellett. A MBR-ben a nagy SRT-hez tartozó jó hatékonyságot Terzic és m^társai (2005) is megerősítették. Joss és m^társai (2005) az E1, E2, EE2 lebomlását vizsgálta EI-rendszerből származó

iszapot használtak. SRT 11 d-s és MBR 30 d-es SRT-vel üzemelt. A természetes E1 és E2 természetes ösztrogének esetében a lebontási aktivitás az MBR-ben nagyobb volt, mint a EI-ben, ez 2-3-szorosával az alkalmazott SRT-vel magyarázható. A 10 d-nál nagyobb SRT esetében, nem volt szignifikáns különbség a különböző szennyvízkezelések között. Az E1, E2 és EE2 esetében az eltávolítási arányok 90-95% között mozogtak, mind az EI, mind az MBR rendszerben. A jó teljesítményt a nagy iszapkornak tulajdonították. A teljes nitrifikációt is magában foglaló, üzemi körülmények között működő kommunális szennyvíztisztító telepen, az ösztrogének lebomlási hatásfoka 79 és 95% tartományban mozgott, ami a nitrifikáló baktérium közösségnek tulajdonítható.

A mikroszennyező anyagok szorpcióját a magas biotartalom elő segíti, amely különösen MBR-re különösen jellemző. Ezen felül az iszap összetétele fontos szerepet játszik a mikroszennyező anyagok lebontásában. Hosszabb SRT esetén a kezelőrendszerben nő a kontaktidő, a diffúzióval a tápanyagnak az iszap pelyhekbe való bejutása, valamint a mikroorganizmusok szubsztráthoz (mikro- szennyezőanyagok) való alkalmazkodása javul. A vizsgálatokból az a következtetés vonható le, hogy az SRT-k 10 és 30 d közötti időtartama elegendő mértékű eltávolítási hatásfokot biztosít a legtöbb vizsgált anyag esetében.

6.5 A PH-ÉRTÉK HATÁSA A GYÓGYSZERIPARI MARADÉK ANYAGOK ELTÁVOLÍTÁSÁRA

A pK_a (savi disszociációs állandó, egy sav oldatbeli erősségének mértéke) értéktől függően a gyógyszerek a vízi környezetben különböző proton-felvételi állapotban létezhetnek, a pH-értékek változása következtében. A tetraciklinek 6-7 közötti pH-nál nem töltődnek fel, és ezért az adszorpció fontos eltávolítási mechanizmussá

válak. Kimutatták, hogy a norfloxacin hidrofóbicitása a pH függvényében változik, nagyon alacsony ($pH < 4$) és nagy ($pH > 10$) esetén, illetve a maximális hidrofób értéket a pH 7,5-nél érte el. Egy másik tanulmány a pH értéket kritikus paraméterként határozta meg, amely befolyásolja a mikroszennyezők eltávolítását. Az MBR rendszerben pH-érték a semleges és a savas értékek között változott. A nitrifikáció jelentősen a savas irányba tolja el a pH értékét. Az ibuprofén esetében 6-nál alacsonyabb pH-nál nagy eltávolítási (akár 90%-os) arányt figyeltek meg MBR rendszerben, amikor a pH 5 alá csökkent a rendszer a ketoprofént 70%-os hatásfokkal távolította el.

Az E1 és E2 szerves mátrixba történő szorpciója a jelentések szerint erősen függ a pH-értéktől. Az eleveniszapra a szteroid ösztrogének 23%-a szorbeálódott a 8-as pH-értéknél, míg ez a arány 55%-ra nőtt, amikor a pH-t 2-es értéken tartották, és kimutatták, hogy a pH-érték $pH > 9$ emelése a szteroidok fokozott deszorpciójához vezetett. Az E2 és az EE2 oldhatósága 7-12-es pH-értékeknél megnőtt. Az iszapkezelés során, a pH értéke 9 fölé emelkedik, és a mikroszennyező anyagok deszorpciója játszódik le és a szennyező anyag szilárd fázisból vizes fázisba távozik. A nagyfokú felszabadulás következménye az EI rendszer nagyfokú terhelését jelenti. Egy másik vizsgálat szerint a EI-ből származó aktív iszapban adszorpció hatására az ösztrogéntartalom szinte valamennyi vizsgált vegyület (BPA, E2, EE2) esetében növekedett az pH-érték csökkenésével.

Kicsiny pH-változás jelentős hatással lehet, a savas gyógyszeripari anyagok eltávolítására (klofibrinsav, ibuprofén, ketoprofén, naproxén és mefenaminsav). Az olyan vegyületek esetében, amelyek egy karboxilcsoportot tartalmaznak, a K_p -értékek (iszapvíz megoszlási koefficiens) $pH = 5,6$ -nál értékek

2,5-30-szor nagyobbak voltak, mint $\text{pH} = 6,7$ értékénél. A fenolcsoportot tartalmazó vegyületek esetében, mint például az E1, EE2 és BPA, a megoszlási koefficiens növekedése kisebb mértékű volt. Kisebb pH -értéknél proton leadásra hajlamos mikroszennyező anyagok szennyvízből történő kivonása eredményes. A savas körülmények ugyan nem szokásosak a EI-ben, vagy MBR rendszerekben, de adaptálhatóak az erősen szennyezett szennyvizet kezelő rendszerekhez, vagy ipari szennyvíz kezelésnél, hogy növeljék az lebontási arányokat.

6.6 A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA A SZENNYVÍZBEN LÉVŐ GYÓGYSZER-ANYAGOK ELTÁVOLÍTÁSÁRA

Az üzemi tapasztalatok szerint a gyógyszerek, pl. az ibuprofén, a benzafibrát, a diklofenák, a naproxen és ketoprofén eltávolítása a téli időszakhoz ($7\text{ }^{\circ}\text{C}$) képest a nyári időszakban megnövekedett, amikor a hőmérséklet elérte a $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot. Alacsony hőmérsékleten a téli időszakban a lebontási arányok csökkent. A diklofenák, a naproxen és az ibuprofén esetében a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on jobb eltávolítási eredményt értek el, mint $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A MBR-ben nyáron regisztrált magasabb hőmérséklet és az iszap hosszú kora (26 d) javította az eltávolítási arányt. Ugyanez a tanulmány megállapítja, hogy az MBR-egységekben az eltávolítás mértéke akár 99%-os volt a gyógyszeripari anyagok esetében, és a nyári időszakban 80%-os eltávolítást mértek a szteroidok esetében. Az adszorpció fluorokinolon antibiotikumok részecskéknél $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a 80%-os volt, míg 33%-os adszorpciót mutatott ki, amikor a hőmérséklet magasabb volt.

A hőmérséklet befolyásolja a mikrobiális aktivitást, mind az EI-ben, mind az MBR-ben, mivel a mikrobák szaporodási sebessége erősen változik a hőmérséklet függvényében. A hőmérséklet

növekedésével az adszorpciós egyensúlyok hamarabb beáll, és a lebomlási sebesség és a baktériumok növekedése gyorsabb. Az EE2 vegyület tekintetében végeztek vizsgálatokat mindkét rendszerben, és a vizsgálat azt mutatta, hogy a mintavételi időszak alatt (május-július) az eltávolítás 60-70% között változott mind a EI-ben, mind az MBR-ben. Egy másik tanulmány az ösztrogénekkel kapcsolatban arra a következtetésre jutott, hogy a biomassza kevésbé volt aktív a szteroidok eltávolításánál télen, és a szennyvízben magas elfolyó koncentrációt figyeltek meg. A LAS eltávolítási vizsgálat eredményei azt mutatták, hogy az eltávolítás hatékonysága elérte a 95%-ot, és a hatékonyság valószínűleg javult, ha a kezelőrendszer hőmérsékletét 3 és $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ között növelték.

Összességében tehát a hőmérséklet befolyásolja az oldhatóságot és a baktériumközösség szerkezetét. A mikroszennyező anyagok eltávolítása során úgy tűnik, hogy a EI rendszer nagyobb stabilitást mutat, mint az MBR a szezonális hőmérséklet-változások tekintetében. A hőmérséklet-indukálta mikrobiális aktivitás növekedése kedvez a mikroszennyező anyagok jobb lebontásának. A biológiai-aktivitás a hőmérséklet hatására a következőképpen alakul:

- biológiailag jól lebomló anyagok, mint például a természetes ösztrogének (ösztroon és 17 β -ösztradiol) és a fluoxetin, működési körülményektől függetlenül nagymértékben átalakulnak,
- a biológiailag nehezen lebomló vegyületek, mint például a karbamazepin, még magasabb hőmérsékleten sem távolítható el,
- a hőmérséklet hatása különösen a mérsékelt kbiol tartalmú mikroszennyező anyagok esetében észlelhető, mint a például az eritromicin és a szulfametoxazol.

Az eleveniszapos biológiai lebontás tényezőinek rövid értékelése

A mikroszennyező anyagok biológiai lebontásánál fontos szerepe van az iszapkornak (SRT), biomasz-sza-koncentrációnak, hőmérsékletnek, pH-értéknek, és a mikroszennyező anyagok szerkezeti felépítésének. Az eltávolítási hatásfok még vegyületenként is eltérő, és a szennyezőanyagok fizikai-kémiai jellemzőivel függenek össze. A befolyásoló tényezők általános áttekintése alapján a szerves mikroszennyező anyagok eltávolítása esetében a szorpció és a biológiai lebomlás a domináns eltávolító folyamat.

A vizsgált tanulmányok többsége olyan adaptált rendszerek eredményeit mutatta be, amelyek különböző körülmények között működtek. A különböző működési mód és körülmények során kapott adatok, valamint a valós léptékben végzett vizsgálatokból származó adatok eltérhetnek, azonban információt adhatnak a vizsgált anyag sorsáról. Az eredmények tehát alapvetően extrapolálhatók valós léptékre. Az eltávolítási arányok vegyületenként eltérőek még akkor is, ha a fizikai-kémiai tulajdonságok, mint például az K_{ow} , pK_a és a kémiai szerkezet hasonlóak. A mikroszennyező anyagok szennyvízből való eltávolítását, meghatározó tényezők értékelésénél néhány általános szabály a vezethető le:

- Hidrofób vegyületek (NP, EE2 stb.) a befolyó vízből adszorpcióval távolíthatók el.
- Kémiai szerkezet: a vegyületek, amelyek összetett szerkezetűek (pl. alkil láncok elágazása) és mérgező csoportokat (pl. halogének és nitrócsoport) tartalmaznak nagyobb ellenállást mutatnak a biológiai lebomlással szemben.
- Amikor az SRT a szennyvíztisztítási rendszerben elég magas (legalább 8 d) a szerves mikroszennyezők eltávolítása a biodegradációs folyamatok révén nő.

- A szennyvíztisztítás hőmérsékletének a lebontásban fontos szerepe van: azok az országokban, ahol az átlagos hőmérséklet 15–20 °C-os a mikroszennyező anyagok lebontása hatékonyabb, mint a hideg országokban, ahol a hőmérséklet többnyire 10 °C alatti hőmérséklet.
- A pH-érték befolyásolja a mikroszennyező anyagok szennyvízből történő való eltávolítását. Az ipari szennyvíz pH-értéke gyakran ingadozik, és negatívan befolyásolhatja a mikroszennyező anyagok eltávolítását. Ilyen esetekben megoldás lehetne a szennyvíz pH-értékének beállítása a biológiai tisztítás előtt.
- Egyes vegyületek protonáltsági állapotának módosítása szintén megoldást jelenthetne a vegyületek reakcióképességének növelésére. Ezáltal javul az iszap adszorpciós képessége. Az eltávolítási arányok eltérnek az egyes vegyületek között, és az eltávolítási hatásfokok függ az anyagok fizikai-kémiai jellemzőitől (pl. hidrofób jelleg, kémiai szerkezet, pK_a , stb.).
- A hidrofób vegyületek a folyadékfázisból adszorpció útján távolíthatók el, és esetleg biodegradációs folyamatok révén is, ha az iszapkor elég nagy.

6.7 A MIKROSZENNYEZŐ ANYAGOK ELTÁVOLÍTÁSÁNAK JAVÍTÁSA SZENNYVÍZTISZTÍTÓ TELEPEKEN

Az előzőekben ismertetett tényezők együttes elemzéséből számos következtetés vonható le. A mikroszennyező anyagok két fő jellemzője a biológiai lebonthatóság (k_{biol}) és a szilárd-folyékony fázis közötti megoszlási együttható (K_d) és az 1. táblázat adatai alapján az alábbi következtetések vonhatók le. (Omil és m társai, 2009):

- A magas k_{biol} értékű vegyületek, mint például a 17 β -ösztadiol, nagyon jól átalakulnak az üzemi körülményektől függetlenül.
- A közepes k_{biol} - és alacsony K_d értékek, mint például az ibuprofén, a HRT-től függenek.
- Az alacsony k_{biol} - és magas K_d -értékkel rendelkező vegyületek, mint például a pézsmá illatanyagok, a levegőztető tartályban a szorpció révén az eleveniszaphoz kötődnek, és jelentősen átalakulnak, amikor a SRT elég nagy ahhoz, hogy lehetővé tegye a biológiai lebomlást.
- A közepes k_{biol} - és K_d -értékkel rendelkező vegyületek, mint például a 17 α -etinilösztadiol, a biológiai kezelés során mérsékelten átalakulnak, a nagyobb SRT értéknél az eltávolítás hatékonysága nő.
- Az alacsony k_{biol} és K_d értékkel rendelkező vegyületek, mint például a karbamazepin, biológiai úton nem bonthatók és nem távolíthatók el és nem biotranszformálódnak, függetlenül az üzemeltetési körülményektől.
- A közepes k_{biol} értékű vegyületek, mint például a fluoxetin, átalakulása, az elsőrendű kinetikájukat befolyásoló tényezőktől függ (hőmérséklettől és az iszapkoncentrációtól).
- Az eleveniszapos folyamatokban a mikrobiális sokféleség befolyásolja a nehezebben bontható (alacsony k_{biol}) mikroszennyező anyagok lebontását (pl. diklofenák).
- Az olyan savas anyagok eltávolítása, mint a diklofenák, amelynél semleges pH-értéknél részben proton leadás történik, kationos koagulánsok hozzáadásával az eltávolítás javítható.
- Az ionizálható anyagok eltávolítása az elsődleges kezelés során pH-szabályozással javítható. Ilyen anyag a karbamazepin, amely az amidcsoportja proton felvételre hajlamos és adszorpció révén eltávolítható.
- A lipofil vegyületek (magas K_{ow}), például a pézsmá illatanyagok eltávolítása az elsődleges kezelés során a felszívódást elősegítő zsír jelenlétében javul.

Megoszlási tényező	Eltávolítás	Befolyásoló tényezők	Példák
$k_{biol} \downarrow K_d \downarrow$	–	Nincs, mivel nem bomlott le	karmazepin, diazepam
$k_{biol} \downarrow K_d \downarrow$	++	HRT	ibuprofén
$k_{biol} \uparrow K_d \downarrow$	++	Nincs, mivel gyorsan lebomlik	17 α -etinilösztadiol
$k_{biol} \uparrow K_d \downarrow$	++	SRT	galaxolid
$k_{biol} \downarrow K_d \downarrow$	+	SRT	17 α -etinilösztadiol
$k_{biol} \downarrow$	+	T;VSS	fluoxetin, citalopram, naproxen
$k_{biol} \downarrow$	+	Iszap típus	diklofenák
Ionos kötés	+	Koagulánsok; pH	diklofenák
$K_{ow} \uparrow$	++	Zsír tartalom	galaxolid

Jelmagyarázat: eltávolítási hatások <20% (–); 40–70% (+); >80% (++) ↓ csökkenő; ↑ növekvő;

1.táblázat Biológiai szennyvíztisztításnál a mikroszennyező anyagok eltávolítását befolyásoló tényezők összefoglalása (Omil és m társai, 2009)

6.7.1 ADALÉKANYAGOK HASZNÁLATA (PL. KOAGULÁNSOK, AKTÍV SZÉN)

A szennyvíztisztítóknál a kémiai adalékanyagok (koagulánsok) használata a szilárd anyagok és a zsírok elválasztását javítja, továbbá elősegítik a magas szorpciós tulajdonságokkal rendelkező anyagok eltávolítását. A koaguláció-flokkuláció megfelelő előkezelési lehetőség, hogy csökkentse bizonyos típusú mikroszennyező anyagok mennyiségét a városi szennyvízben, vagy kórházi szennyvizekben. A vas- és alumíniumsók használata fokozza a magas szorpciós tulajdonságokkal rendelkező anyagok eltávolítását, például a pézsmá-illatanyagok koncentrációja, akár 50-70%-kal is csökkenthető. Továbbá, a háromértékű kationok a savas vegyületek (mint például a naproxen) eltávolítását fokozhatják ionos kölcsönhatások révén. Hasonló következtetésekre jutottak Suárez és mtsai (2008), akik kórházi szennyvizekkel dolgoztak, és nagy eltávolítási hatékonyságot találtak az illatanyagok mint például a galaxolid (>90%) esetében, amit az erős lipofil hatásuknak tulajdonítottak. Ez magyarázza azt is, hogy miért kaptak jobb eredményeket a szennyvízben magasabb zsirtartalmú szennyvízáramok esetében. Más vegyületek, mint például a savas és enyhén lipofil diklofenák (amely 6,5-7,5 pH-értékeknél protonvesztés) esetében a két kutatás következtetései arra utalnak, hogy összefüggés van az eltávolítási hatékonyság és az alkalmazott koagulálószer-dózisok között. A jelenség azzal magyarázható, hogy kovalens kölcsönhatások kialakulásával a gyógyszeripari anyag és a koagulánsok háromértékű kationjai között fokozódik az adszorpciós kölcsönhatás. Ez a tény magyarázhatja a diklofenák eleveniszapos rendszerbeli magasabb eltávolítási hatékonyságát is, amikor a másodlagos kezelés során szerves (vasas) sók hozzáadásával a foszfor kicsapódik és ehhez a csapadékhoz adszorpcióval a gyógyszer-maradékok is kapcsolódnak. Hasonló módon

a flotációs rendszerek is hasonló eredményeket mutattak, mint a koaguláció-flokkuláció esetében, ezáltal alkalmazhatónak bizonyultak a magas zsirtartalmú szennyvizek kezelése során.

A porított vagy szemcsés aktív szén (PAC és GAC) bizonyítottan hatékonyan fokozza a szerves mikroszennyező anyagok adszorpcióját a peszticidek, vagy az íz- és szagrontó anyagok esetében. Az adszorbensek leggyakoribb felhasználási területe az ivóvízüzemek utolsó lépése, vagy a szennyvíztisztító telepek elfolyó vizének utókezelése. Általánosan elfogadott nézet, hogy a mikroszennyező anyagok adszorbeálhatósága jelentősen kisebb, ha a háttérben lévő egyéb szerves anyagokkal versenyeznek. A biológiai levegőztető medencékbe történő PAC adagolás esetében az aktív szén hatékonysága nagymértékben csökken az egyéb szerves vegyületek jelenléte miatt, amelyek versenyeznek az aktív szén felületén lévő kötőhelyekért, és eltömíthetik az aktív szén szerkezetében lévő pórusokat. Ismert, hogy a hőmérséklet befolyásolja a szorpciós és biológiai lebomlási sebességet a szennyvízkezelés során. A legtöbb vegyület esetében az egyensúlyi a hőmérséklet növekedésével csökken az egyensúlyi szorpció, míg a mikrobiális aktivitás magasabb hőmérsékleten nő.

7. KÜLÖNBÖZŐ MIKROSZENNYEZŐ ANYAGOK ELTÁVOLÍTÁSA

7.1 AZ ÜZEMELTETÉSI PARAMÉTEREK HATÁSA A PPCP-K ELTÁVOLÍTÁSÁRA

Suárez és mtsai (2010/1 és 2010/2) 16 gyógyszeripari és testápolási termék viselkedését (PPCP-k) beleértve az illatanyagokat és hormonokat is vizsgálták. A vizsgálatokat egy denitrifikáló/nitrifikáló

kísérleti üzemben végezték. Kiválasztott PPCP-ket (*Pharmaceutical & Personal Care Products*) 10 és 40 µg/L közötti koncentrációban adagolták az eleveniszapos rendszerbe. A kísérleti üzemet három évig folyamatosan, stabil körülmények között működtették. A legalacsonyabb eltávolítási hatásfokot a karbamazepin, a diazepam és a diklofenák esetében, míg a legmagasabb átalakulást (>80%) az illatanyagok, fluoxetin, ibuprofén, naproxen és természetes ösztrogének mikroszennyezőknél érték el. A szorpció fontos szerepet játszik a pézsmá vegyületek biotranszformációjában, amelyekről korábban kiderült, hogy biológiailag nehezen bomlanak le. Az eltávolítás hatékonysága meghatározott számú PPCP-kre, köztük pézsmá vegyületekre, hormonokra és gyógyszerekre vegyületenként erősen eltérő volt. Tartósan megmaradó vegyületek voltak a CBZ, a DZP és a DCF, amelyek gyakorlatilag bonthatatatlannak bizonyultak. Biológiailag jó bontható vegyületeknél, mint az FLX, NPX és IBP, az alapvegyület nagymértékű biológiai lebontása volt megfigyelhető, mivel az iszapba történő szorpciója elhanyagolható mértékű volt. A pézsmá illatanyagok, amelyek a kísérleti üzemben hatékonyan eltávolíthatónak bizonyultak, az elért eredmények szerint feltehetően az iszapba történő szorpciónak volt köszönhető. A mérsékeltelt eltávolítható vegyületek, mint például a CTL, SMX, TMP és ERY, a kísérleti üzemben legalább 40% hatásfokkal bonthatónak bizonyultak. Ezek az eredmények a vegyületek mérsékelt szorpciós és biodegradációs potenciáljának köszönhető, tehát a biológiai lebontás mellett a szorpciós hatás is érvényesült. Egyes működési paraméterek, mint például a hőmérséklet, az SRT és az iszap jellemzői bizonyítottan befolyásolják az eltávolítás mértékét a kísérleti üzemben.

A kísérleti üzem néhány működési paramétere, mint például a HRT, a szennyvíz összetételét és az oldott oxigén szintjét állandó értéken tartották

a kísérlet során. A hőmérséklet, az SRT és az iszap koncentrációja a változtak. Ennek megfelelően a folyamatra gyakorolt hatásukat lehetett értékelni.

- A telep SRT-je csak az átalakulás mértékére volt hatással, vegyületek (ösztrogének és SMX) hosszú ideig érintkeznek a biomasszával, és következésképpen a biológiai lebontás számára a vegyületek hozzáférhetővé válnak.
- A melegebb hőmérséklet pozitív hatása a mérsékelt hőmérséklethez képest egyértelmű volt a következő vegyületeknél: az E1+E2, FLX, ERY és SMX. A legnagyobb hatás az E1+E2, FLX, ERY és SMX vegyületek esetében volt tapasztalható (~30% -os lebontási növekedés).
- Az NPX eltávolítása a vizsgált kísérleti üzemben a működés első 300 napja alatt 30%-ról 99%-ra emelkedett.

7.2 GYÓGYSZERIPARI HATÓANYAGOK (PHAC) ÉS A PÉZSMA ILLATANYAGÚ KOSMETIKAI SZEREK ELTÁVOLÍTÁSA

Salgado és mtsárai (2012) szennyvíztisztító telepen a gyógyszeripari hatóanyagok (PhAC) és a pézsmá illatanyagú kozmetikai szerek eltávolítási mechanizmusát vizsgálták. A biológiai eltávolítás és az adszorpció az eleveniszapos reaktorban ment végbe, majd a tisztított, elfolyó szennyvíz fertőtlenítésre UV-sugárzást alkalmaztak. A 79 vizsgált vegyület közül legnagyobb mennyiségben előforduló vegyület 13 PhAC és 5 pézsmá illatú kozmetikum. Az eredmények azt mutatták, hogy a diklofenák nem távolítható el teljes mértékben. A legnagyobb mennyiségben előforduló vegyület, biodegradáció, adszorpció és ezt követő UV-fotolízissel eltávolítható el. Ezek voltak a fő eltávolítási mechanizmusok. Az adszorpció hatása gyakran elhanyagolható volt a PhAC-ok esetében, kivéve a diklofenák, etofenamát, hidroxizin és

indapamid vegyület esetében. A pézsma-illatú kozmetikumok azonban az iszaphoz nagyfokú adszorpciót mutattak. Az UV-sugárzás fontos szerepet játszott a néhány célvegyület (pl. diklofenák, ibuprofén, klorazepát, indapamid, enalapril és atenolol), koncentrációjának csökkentésében, amelyeket az eleveniszap nem távolított el.

A PhAC-ok és a pézsma illatú anyagok lebontása leghatékonyabban biológiai úton történt a szennyvíztisztítóban (45%), amelyet az adszorpció (33%) és az UV-sugárzás követett (22%). Az esetek többségében a szennyvíztisztító telepen a PhAC és pézsma-illatú kozmetikumoknál együttesen ~ 75%-os eltávolítási hatásfokot értek el.

7.3 GYÓGYSZER, KOZMETIKAI, HORMON ÉS ENDOKRIN ANYAGOK KEZELÉSE

Carballa és m társai (2005) egy városi szennyvíztisztítótelep különböző fokozataiban 13 PPCP vegyület csoport két kozmetikai összetevő (galaxolid, tonalid), nyolc gyógyszer (karbamazepin, diazepam, diklofenák, ibuprofén, naproxen, roxitromicin, szulfametoxazol és iopromid) és három hormon készítmény (ösztrom, 17b-ösztadiol és 17a-etilösztadiol) lebontását vizsgálták. Az elsődleges kezelés során csak az illatanyagoknak 30-50%-át és a 17b-ösztadiolnak 20%-át távolították el. Másrészt az aerob kezelésnél (eleveniszap) az összes kimutatott vegyület, jelentős 35 és 75 % csökkenését mérték, kivéve az iopromidot, ami a vizes fázisban maradt. A tisztítótelepen a teljes eltávolítási hatásfok 70-90% között mozgott, az illatanyagok esetében 40-65%, a gyulladáscsökkentők esetében 40-65%, a 17b-ösztadiol esetében 65% és a szulfametoxazol esetében 60%-os eltávolítást mértek. A levegőztető medencében az ösztrom koncentrációja 17b-ösztadiol részleges oxidációja miatt a kezelés során nőtt.

A nyers szennyvízben található nyolc vegyület, (galaxolid, tonalid, ibuprofén, naproxen, szulfametoxazol, ösztrom, 17b-ösztadiol és iopromid) az eleveniszapos-rendszer (STP) fokozataiban eltérő viselkedést és eltávolítást mutattak:

- Az elsődleges kezelés, zsírszétválasztás (előüleptetés) során az illatanyagok lipofil tulajdonságai és a 17 b-ösztadiol jó adszorpciója lehetővé teszi, hogy e vegyületek jelentős része előüleptetéssel eltávolítható legyen.
- Az eleveniszapos fokozat (hagyományos eleveniszapos eljárás) az összes kimutatott vegyületet részben eltávolította. Az iopromid a vízfázisban maradt, nem történt koncentráció csökkenés. A 17-besztradiol nagy része oxidálódott a levegőztető medencében, ami megmagyarázza az ösztrom koncentráció növekedését a szennyvízben.

A PPCP-k koncentrációja a keletkező iszapban jelentősen nőtt, ez anaerob kezeléssel csökkenthető. A biológiai kezelés során az üzemeltetési feltételek (paraméterek) javítása (HRT; SRT; teljes oxidáció), vagy az anoxikus/aerob lépések kombinációja, javíthatja a hatékonyságot. Az elsődleges kezelésben (koaguláció-flokkulációs és flotációs egységek) és az adalékanyagok használata, az adszorpció növelését segíti.

Luo és m társai (2014) nyomán különböző eredetű gyógyszer vegyületek eleveniszapos biológiai lebontását foglaltuk össze az 2.táblázatban. A vegyületeket három csoportra nehezen, közepesen és jól bontható csoportokba sorolta. A vegyületek tekintélyes része biológiai úton jól bontható (>70%).

Az eltávolítás hatásfoka (%)	Vegyületek
Gyenge eltávolítás (<40%)	Atrazin, karbamazepin, diazinon, diklofenák, eritromicin, metoprolol, mefenamisav, TCEP, TCPP
Közepes eltávolítás (40 – 70 %)	Atenolol, bezafibrát, klofibrinsav, durion, ketoprofén, nonilfenol, szulfametoxazol, tebukonazol, trimetoprim
Jó eltávolítás (>70%)	Acetaminofen, benzophenone-3, biszfenol A, koffein, klotrimazol, DBP, DEET, DEHP, DMP, ösztadiol, ösztriol, ösztron, etinilösztadiol, galaxolid, gemfibrozil, ibuprofén, naproxen, nonilfenol, oktilfenol, szalicilsav, tonalid, triklozán

1.táblázat Különböző eredetű gyógyszer vegyületek eleveniszapos biológiai lebontása (Luo és mtársai, 2014)

Tijani és mtársai (2008) szerint az endokrin mikroszennyezőkkel anyaggal kapcsolatban az emberek túlnyomó többsége nincs tisztában a folyamatos expozícióval, vagy fogyasztással járó egészségügyi kockázatokkal. A vegyi anyagok a hosszú távú egészségi kockázatok miatt nagyobb egészségügyi kockázatot jelentő, újonnan felmerülő aggodalomra okot adó expozíció miatt fokozottan veszélyeztetett hosszú távú kockázatokkal járnak. Megállapítást nyert, hogy az endokrin rendszert károsító vegyi anyagok jelen vannak a globális vízkörforgásban. Ezek a vegyületek káros hatással vannak a vízi élőlényekre, és mindenütt jelen vannak a környezetben. Az emberi egészséggel kapcsolatban ez jelentős aggodalmat keltett a kormányzati és nem kormányzati szervezetek körében. Vitathatatlan, hogy ezek a vegyületek mérgezőek a környezetben, és csak idő kérdése, hogy mikor emelkedik a szintjük olyan szintre, ahol sok faj kipusztul, és a mérgező hatása az emberre nézve is nyilvánvalóvá válik.

7.4 ROTHASZTOTT ISZAP ÉS A SZILÁRD-VÍZ ELOSZLÁSI EGYÜTTHATÓ KAPCSOLATA

Carballa és mtársai (2008) a rothasztott iszapban meghatározták a szilárd-víz eloszlási együtthatót (K_d) és a szerves szén normalizált eloszlási együtthatóját (K_{oc}) több gyógyszer (karbamazepin,

ibuprofen, naproxen, diklofenák, iopromid, szulfametoxazol és roxitromicin), három ösztrogén (ösztron, 17 β -ösztadiol és 17 α -etilösztadiol) és két pézmsa illatanyag (HHCB és AHTN) esetében. Ezek a szorpciós együtthatók felhasználhatók az iszapkezelés során különböző anyagok sorsának értékelésére, elkerülve a költséges és időigényes analitikai vizsgálatokat. A szilárd-víz eloszlási együtthatók (K_{ow}) jó megközelítéssel leírják a hidrofób kölcsönhatásokat, de nem képesek megjósolni a poláris és ionos vegyületek viselkedését. A mért $\log K_d$ értékek a két pézmsa illatanyag esetében ($\log K_{oc}$ 4,5-6,0) 3,5 és 4,4 között, ösztrogének ($\log K_{oc}$ 2,9-4,2) esetében, 2,1 és 2,9 és a gyógyszerek esetében pedig ($\log K_{oc}$ 1,8-3,5), 0,8 és 1,9 értékek között mozogtak.

A rothasztott iszapon történő szorpció fontos folyamat a pézmsa illatanyagok, HHCB és AHTN ($\log K_d$: 3,5-4,4), valamint az ösztrogén anyagok ($\log K_d$: 2,1-2,9) estében jelentős. Az összes szuszpendált szilárdanyag-koncentráció a feltárt iszapban (kb. 35 g·L⁻¹) volt. A pézmsa illatanyagok és az ösztrogének 80-99%-a szorbeálódott a részecskéken, és kevesebb, mint 20%-a vizes oldatban maradt. Azonban, a gyógyszerek esetében a feltárt iszapban történő szorpció kisebb jelentőségű ($\log K_d$: 0,7-1,9). Erre utal a kisebb $\log K_d$ érték is.

7.5 GYÓGYSZERIPARI, TESTÁPOLÁSI TERMÉK (PPCP) ÉS ANTIBIOTIKUMOK LEBONTÁSA ANAEROB RENDSZERBEN

Carballa és *mtársai* (2007) a szennyvíziszap anaerob lebontása során 13 gyógyszeripari és testápolási termék (PPCP) két pézsmá illatanyag (galaxolid és tonalid), ibuprofén, naproxen és diklofenák, két antibiotikum (szulfametoxazol és roxithromycin), egy röntgenkontrasztanyag (iopromid) és három ösztrogén (ösztroon, 17b-ösztradiol és 17a-etilösztadiol) viselkedését tanulmányozták. Két párhuzamos kísérletet az egyiket mezofil tartományban (37 °C), a másikat termofil tartományban (55 °C) végezték. A vizsgált anyagok közül a nagyobb eltávolítási hatékonyságot az antibiotikumok, a természetes ösztrogének, a pézsmá és a naproxen esetében érték el. A többi vegyületnél a lebontás 20% és 60% között mozogott. A karbamazepin bonthatatlannak bizonyult. Az ösztrogének, a diazepam és a diklofenák eltávolítása az eleveniszap adaptációja után következett be. Általánosságban elmondható, hogy az SRT és a hőmérséklet nem befolyásolta a PPCP-k eltávolítását.

Az anaerob iszapstabilizálás (AD) gyakori eljárás, a kiválasztott PPCP-k eltávolításának tanulmányozására alkalmazták, amelyek a szennyvízben jelen vannak. Mivel a szorbeált mennyiség nem csak az eloszlási együtthatótól, hanem a szilárdanyag-koncentrációtól is függ, amely az anaerob iszapkezelés során meglehetősen nagy. A szorpciót elhanyagolható, K_{do} 1L/kg körül van, ami jóval alacsonyabb, mint a szennyvízkezelésnél elfogadott (K_{do} 500 L/kg) érték. Az anaerob kísérletekből az alábbi következtetések vonhatók le:

- a naproxen, a szulfametoxazol, roxithromycin és az ösztrogének nagyon magas eltávolítása (>85%);
- nagymértékű eltávolítást (>60%) galaxolid, tonalid és diklofenák vegyületeknél mértek;
- közepes eltávolítást (40-60%) mértek a diazepam és az ibuprofén esetében;
- kishatásfokú eltávolítást (20%) az iopromidnál tapasztaltak;
- a karbamazepin anaerob úton nem távolítható el.

Az ösztrogének, a diazepam és a diklofenák eliminációja az anaerob iszap adaptációja után következett be. Általánosságban elmondható, hogy nem befolyásolta a SRT és a hőmérséklet a PPCP-k eltávolítását. Az iszap anaerob lebontásánál a PPCP-vegyületek iszapból történő eltávolítását a 3.táblázat szemlélteti.

7.6 GYÓGYSZER ÉS TESTÁPOLÁSI TERMÉK (PPCP) LEBONTÁSÁNAK VIZSGÁLATA

Suárez és *mtársai* (2008) szerint a biológiai kezelésnél a K_{biol} és K_d értékek alapján egy adott vegyület a következőképpen viselkedik:

- Magas K_{biol} - és alacsony K_d -értékkel rendelkező vegyületek, mint például az ibuprofén, nagyon jól átalakulnak SRT-től és HRT-től függetlenül.
- Alacsony K_{biol} - és magas K_d -értékkel rendelkező vegyületek, mint például a pézsmá illatanyagok, biológiai úton nehezen távolíthatók el, de szorpció révén eltávolíthatók, továbbá jelentősen átalakulnak, ha az SRT elég nagy ahhoz, hogy biológiai lebontás megvalósuljon.

PPCP-k	n(N=33)	Eltávolítás (%) ^a
Naproxen	29	88 ± 4
Szulfametoxazol	30	99 ± 1
Roxitromicin	27	94 ± 9
Ösztron + 17b-ösztadiol	16	88 ± 6 (SA)
17a-etinilösztadiol	11	86 ± 9 (SA)
galaxolid	31	69 ± 9
tonalid	27	63 ± 14
tonalid	12	69 ± 10 (SA)
diazepam	19	50 ± 16 (SA)
diazepam	30	41 ± 15
iopromid	21	22 ± 11
karbamazepin	27	0

Megjegyzés: Az átlagos eltávolítási hatékonyság és a standard eltérések az analitikai mérések száma alapján számították ("n"-nel jelzett adatok). N a rendelkezésre álló adatok teljes száma. SA: Iszapadaptáció.

3.táblázat Az iszap anaerob lebontásnál a PPCP-vegyületek eltávolításának összefoglalása (Carballa és mtsai, 2007)

- A magas K_{biol} és közepes K_d értékkel rendelkező anyagok, mint például az E2 és az E1, mérsékelten átalakulnak HRT-től függetlenül, és átalakulásuk enyhén függ az SRT-től.
- A kicsiny k_{biol} és K_d értékű vegyületek, mint pl. a karbamazepin a szennyvízből nem távolítható el, és nem is transzformálódik, a folyamatra a HRT és SRT nincs hatással.

Bár még mindig sok a bizonytalanság a PPCP-k sorsa és a szennyvíztelepek különböző egységeiben végbemenő folyamatok között, azért számos következtetés levonható:

- A jelentések szerint a PPCP-k jelen vannak a különböző vízi környezeti rendszerek mindegyikében, mint például folyók, tavak, talajvizek, és a világ minden táján tavakban és különösen a szennyvizekben.
- A hagyományos eleveniszapos technológiák nagy eltávolítási hatékonyságot mutatnak korlátozott számú vegyület esetében, vagy a szorpció (AHTN, HHCB, ADBI), vagy transzformáció (ibuprofén, 17b-ösztadiol, ösztron stb.) miatt. Más vegyületek, mint például a karbamazepin mennyisége azonban nem változik, mert nem szorbeálódik, és nem biotranszformálódik. Ezért a legtöbb meglévő szennyvíz telep többsége ezt az anyagot nem tudja eltávolítani.
- Fizikai-kémiai tulajdonságokra vonatkozó információt (illékonyág, szorpció, savasság stb.) a PPCP-kre vonatkozóan figyelembe kell venni, mivel ez egy értékes információ az eltávolítás megértéséhez, és előrejelzéséhez.
- Nem elég meghatározni ezeknek az anyagoknak a mennyiségét csak a folyékony fázisban, mivel jelentős hányaduk szilárd anyagokra (iszapra) is szorbeálódhat, különösen a lipofil anyagok, mint például az illatanyagok, EE2 stb. esetében jelentős lehet a szorpció.
- Az átfogó tömegmérlegeknek figyelembe kell venniük a szennyvíztisztító telepre érkező PPCP-k konjugált frakcióit is, amelyek a szennyvízelvezető csatornák kialakításától, a szennyvíz jellemzőitől és a környezeti tényezőktől, például a pH-tól és a hőmérséklettől függenek.

- A PPCP-k biológiai átalakulása nem csak a biológiai lebomlási sebességi állandók függvénye (K_{biol}), hanem a szilárd-víz eloszlási koefficiensstől (K_d) is függ. Azok a vegyületek, amelyek nagy K_d -értékűek eltávolításra kerülnek, ha az SRT az levegőztető medencében elég hosszú ahhoz, hogy az biológiai lebontás végbe menjen. Egy bizonyos HRT és SRT határérték túllépése után az eltávolítási hatások már nem javul.
- A szervesanyagok jelenléte (koagulációs-flokkuláció; foszfát kicsapás) a savas vegyületek eltávolítását javíthatja. A háromértékű kationokkal történő kicsapást követően a csapadék további szorpciós felületet biztosít a szorpcióra hajlamos vegyületek számára.
- Korszerű utókezelő egységek (ózon, AOP, aktivált szén, membránok) komoly lehetőséget jelentenek a mikroszennyező anyagok és mikroorganizmusok további eltávolítására.

7.7 GYÓGYSZER MARADÉKOK ÉS EGYÉB BIOLÓGIAILAG NEHEZEN BONTHATÓ VE- GYÜLETEK BIOLÓGIAI LEBONTÁSA

Jones és mtsai (2005) szerint általánosságban elmondható, hogy minél nagyobb mértékben hidrofób egy vegyi anyag, annál nagyobb az anyag szorpciós hajlama, vagyis a hidrofób jelleg növekedésével növekszik az iszap-fázisban történő felhalmozódás. Minél inkább hidrophil tulajdonságú egy anyag, annál nagyobb az a mennyiség, amely a vizes fázisban marad.

Néhány magas oktanol-víz megoszlási együtthatójú anyag, ha a $\log K_{ow}$ érték 9 körüli érték, akkor az iszapban tárolódnak, míg a szteroidok és az alacsonyabb, 2-4-es $\log K_{ow}$ -értékkel rendelkező ösztrogének szilárd anyagokon szorbeálódhatnak, vagy a vizes fázisban maradnak. A K_{ow} értékekhez hasonlóan, minél nagyobb a szerves szén eloszlási

együtthatóját $\log K_{oc}$, annál nagyobb a valószínűsége annak, hogy egy vegyületet a szerves szén tartalmazó anyagokra, például a lebegő szilárd anyagokra is szorbeálódni fog. A nem poláros zsírok és lipidek, ásványi olajok, zsírok és felületaktív anyagok általában a háztartási szennyvízben jelen vannak, könnyebben kioldódhatnak az iszaptól vagy az üledékből.

Jellemzően nagyon kevés szerves mikroszennyező anyagot távolítanak el a szennyvíz előtisztítása során. Mivel ebben a fázisban kicsiny a biológiai aktivitás, a szennyezőanyagok eltávolítása ebben a szakaszban az egyes gyógyszerek adszorpciós hajlamán múlik. Általában az oldott poláros szerves anyagok, például a gyógyszerek koncentrációja, csak kis mértékben változnak, az előtisztítás folyamán, így a poláris gyógyszerek mennyiségének csökkenése csak kis mértékben, vagy egyáltalán nem várható ebben a folyamatban.

Bizonyos vegyületek hatékonyabban távolíthatók el, ha a fajlagos iszapterhelés mértékét (SLR) csökkentjük és a hidraulikai tartózkodási időt növeljük. Az iszap korának növelése az SLR csökkenését, és általában az HRT növekedésével is jár. Ez lehetővé teszi a lassabban növekvő baktérium populáció kialakulását, és növeli a vegyületekhez való alkalmazkodását. Az iszapkor növelésével járó baktériumpopuláció változása azt jelenti, hogy a szennyvízben lévő vegyi anyagok a baktérium szélesebb körének vannak kitéve, ami növeli annak valószínűségét, hogy a szennyező anyagok kevésbé káros vegyületekké alakulnak át, vagy lebomlanak.

Azok a szennyvíztisztító telepek, melyek tápanyag eltávolítással (nitrifikáció-denitrifikáció) üzemelnek, alkalmasak arra, hogy a nagyobb iszapkor és hosszabb tartózkodási idő mellett a gyógyszer maradványok tekintélyes részét

biológiai úton lebontsák. A legtöbb országban azonban a kis szennyvíztisztító létesítményeknek csak kis hányada rendelkezik tápanyag eltávolítással. Tehát a szennyvíztisztítók nagy része alkalmatlan arra, hogy a gyógyszer maradványokat eltávolítsa.

Az iszapból el nem távolított vagy a kezelés során lebomló gyógyszer vegyületek a szennyvízbe kerülnek, majd a befogadó környezetbe, a vízi rendszerekbe. Azok a vegyületek, amelyek a szilárd fázisba szorbeálódnak (mint például a fluorokinolon antibiotikumok) még mindig vissza tudnak kerülni a vízbe, az iszap lerakását követően, vagy a műtrágyaként/talajjavítóként a mezőgazdaságban történő hasznosítás, illetve a hulladéklerakóban történő tárolás során a szivárgó csurgalékvíz is szennyezheti a felszín alatt vizeket. Ezek a vegyületek anaerob vagy aerob iszapkezeléssel részben eltávolíthatók az iszapból. Környezetvédelmi és gazdasági okok miatt az iszap ártalmatlanítása, kezelése a mezőgazdasági hasznosítás előtt kívánatos. Egyelőre nem áll rendelkezésre elegendő adat ahhoz, hogy meg lehessen ítélni a gyógyszer eredetű szerves szennyező anyagok földhasználati irányelveinek szükségességét.

Ahol a gyógyszerek a környezetbe kerülnek, ott az emberek ivóvízellátáson keresztül történő expozíciójának kockázata megnő. Bár a kapcsolódó kockázatok valószínűleg viszonylag csekélyek. A gyógyszerfogyasztás feltételezhetően tovább növekszik, de a vízzel szemben támasztott növekvő igények miatt a világ édesvízkészleteinek további felhasználása is növekedni fog. A potenciális káros hatásokat nem szabad figyelmen kívül hagyni, különösen azért nem, mert keveset tudunk gyógyszermaradványok a vízzel kapcsolatosan a környezetre vagy az emberi egészségre kifejtett hatásairól. Ezen

túlmenően a gyógyszerek jelenléte, bármilyen csekély mértékű is és a lakosságnak a víz újra felhasználásával szemben elutasító a hozzáállása. Ennek oka, hogy lehetetlen bizonyítani, hogy az újra felhasználásnál soha nem lesznek negatív hatások.

Összefoglalva bebizonyosodott, hogy tisztított szennyvízben a gyógyszerek maradékok koncentrációja a szennyvíztelepek korszerűsítésével csökkenthető. A gyakorlatban nagyon valószínűtlen, hogy ez gazdaságos lenne, de a veszélyek fokozódó súlyossága okán úgy tűnik, nincs más megoldás. Ezért a gyógyszergyári szerves hulladékok és a szennyvíziszap kezelése hatékony eszköznek bizonyulhat a kérdés megoldásában, mivel a szennyezés megelőzése általában előnyösebb, mint a helyreállítás (remediáció).

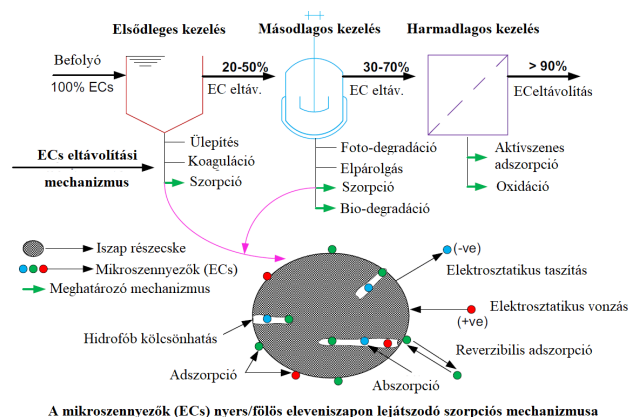
Következtetések:

- A gyógyszereket nagy mennyiségben használják az emberi és az állat gyógyászatban, és főként a szennyvíztisztításon keresztül jutnak a vízi környezetbe, ahol koncentrációjuk elérheti a $\mu\text{g/L}$ értéket is.
- Bár fizikai és kémiai tulajdonságaik alapján bizonyos előrejelzéseket lehet készíteni a maradék anyagok kezelhetőségéről, de a gyógyszerek különböző eltávolítási hatékonyságot mutatnak a szennyvíztisztítás során, és sorsuk és viselkedésük nem egyértelmű.
- Kevés kísérleti bizonyíték van arra, hogy elfolyó tisztított szennyvízben, vagy szennyvíziszapban a gyógyszer-maradék vegyületek koncentráció szintjei a környezetbe kikerülve milyen hatásokat okoz és ez komoly aggodalomra ad okot. Különösen az édesvízi erőforrások növekvő igénybevétele és a nagyfokú gyógyszer felhasználása miatt a kérdés tárgyalása nagyon időszerű.

- Ha a befogadó vizeket ivóvízellátásra használják, akkor ezen anyagok jelenléte – bár ez nem egyértelműen bizonyított – valószínűleg potenciális veszélyt jelenthet az emberi egészségre, különösen azokon a területeken, ahol nincs fejlett vízkezelés.
- Az e területen folytatott növekvő kutatási tevékenység ellenére még mindig jelentős további munkára van szükség annak érdekében, hogy értékelni lehessen a szennyezőanyagok perzisztenciáját és potenciális környezeti hatását.
- A toxicitásra és a biológiai lebomlásra vonatkozóan meghatározott kritériumokat kellene meghatározni a szennyvíztisztító telepekre és a környezetbe bejutó vegyületek esetében, és korlátozásokat kellene bevezetni a termelés és a felhasználás tekintetében, ha ezek a kritériumok nem teljesülnek.

Rout és m társai (2021) nyomán a 3. ábrán egy tipikus eleveniszapos szennyvíztelepen a mikroszennyezők (Emerging Contaminants: ECs) eltávolítási folyamatait mutatjuk be. Az EC-k eltávolításának hatékonysága változó nagymértékben függ az EC-k perzisztenciájától, fizikai-kémiai jellemzőitől, az alkalmazott kezelési technológiáktól és az üzemeltetési/környezeti feltételektől. A szennyvíztisztító telepeken általában egy elsődleges, egy másodlagos és esetenként tercier kezelési lépéseket alkalmaznak. Bár az elsődleges kezelés lépések célja a szuszpendált és kolloid szilárd anyagok eltávolítása, ez a tisztítási lépcső az EC-ket is eltávolítja bizonyos mértékig, főként a nyersiszaphoz történő adszorpció révén. A másodlagos kezelési lépés célja a szerves anyagok vagy tápanyagok eltávolítása biológiai lebontás révén. Ebben a szakaszban az EC-ket különböző folyamatoknak vetik alá, mint például biológiai lebomlásnak, szorpciónak, diszperzióknak, hígításnak, fotodegradációnak, de a domináns

mechanizmus még a biotranszformáció, vagy a biológiai lebontás. Mivel a szorpció gyakori jelenség mind az elsődleges, mind a másodlagos kezelési lépésekben, a mechanizmust a 3. ábrán szemléltetjük. A tercier kezelési lépés a tápanyagok, a lebegő szilárd anyagok és a szuszpendált anyagok eltávolítására szolgál. A jelentés szerint az EC eltávolítási hatékonysága az elsődleges kezelés során a 20–50% közötti sávban mozog, míg a viszonylag jobb eltávolítási hatékonyság (30–70% közötti) érhető el a másodlagos kezelési eljárások során. Másrészt, vannak olyan esetek is, amikor egyes EC-k szennyvízben lévő koncentrációi a kezelés után meghaladják a befolyó koncentrációjukat. Ez azzal magyarázható, hogy az EC-k többsége a széklettel és a vizelettel ürül ki keverék-vegyületek és konjugátumok formájában, melyek visszaalakulhatnak enzimatis hasadással az alapvegyületekké.



3. ábra Az újonnan megjelenő szennyező anyagok (ECs: mikroszennyezők) eltávolítási mechanizmusai egy eleveniszapos szennyvíztelepen (Rout és m társai, 2021)

Tolnai B. (2020), a biológiai lebontás, pontosabban a lebontást végző reaktorok jellemzésére a dimenziómentes *Peclet-számot* (Pe) javasolja. A *Peclet* számot az alábbi egyszerű összefüggés írja le: $Pe = w \cdot d_m / D_s$ ahol w szűrési sebesség (m/s); d_m mértékadó szemcseátmérő (m); D_s szubsztát diffúziós tényezője (m²/s).

A mikroszennyező anyagok biológiai lebontására egyáltalán akkor lehet gondolni, ha előfeltételként a Pe-számot alacsony értéken tudjuk tartani. Az eleveniszapos rendszerekben kialakuló Pe-szám rendkívül magas ($Pe = 100$), lényegesen nagyobb, mint ami a partiszűrést ($Pe = 5 - 15$) jellemző érték. Az eleveniszapos rendszerekben Pe-szám a hordozó anyagok, biofilm rendszerek alkalmazásával lényegesen csökkenthető.

A Pe-szám csökkentésének módjai:

- a szennyező molekula méretének csökkentésével,
- a biofilmhordozó iszapperyhek felületének növelésével és
- a konvektív sebesség csökkentésével

A partiszűrés pozitív példája azt mutatja, hogy a gyógyszermaradványok és hormonok szinte >90 %-os mértékben elbomlanak. A biológiailag aktív réteg vagy más néven a biofilm a meder és a vízádóréteg határán alakul ki. Az eleveniszapos rendszereknél a hordozó anyagra telepített biomassza segítségével az iszapperyhek fajlagos felülete jelentősen nő és ez által a mikroszennyezők lebontása javítható. Oláh J. és Rása G. (2020) tanulmányában kiemeli, hogy a mozgóágyas biofilm-reaktor (MBBR) alkalmazása a klasszikus eleveniszapos tisztításhoz képest jelentős előnyökkel bír: a hordozón kötött biomassza egyre specializáltabbá válik (a releváns organizmusok koncentrációja nagyobb), az ipari szennyvizek tisztításánál ez egyértelműen előnyös, nagyobb a biomassza tartózkodási ideje (SRT), amely kedvező a nitrifikációhoz, a rendszer rugalmasabb a toxikus sokkal szemben. Az MBBR rendszer előnye a kis koncentrációjú gyógyszer-maradványok (koncentráció ng/L nagyságrend), és a szintén mikroszennyező anyagok körébe tartozó, nagyobb koncentrációjú ($\mu\text{g/L}$ és mg/L) növényvédő-szerek, klórozott szénhidrogének lebontásánál egyaránt jelentkezik.

7.8 MIKROSZENNYEZŐK LEBONTÁSA NITRIFIKÁCIÓS KÖRÜLMÉNYEK MELLETT

Fernandez-Fontaina és mtsai (2012) nitrifikációs viszonyok között vizsgálták a mikroszennyezők lebontását. A jó nitrifikáló aktivitás növelte a biológiai lebontási arányt, a különböző PPCP-k (IBP, NPX, TMP, ROX, ERY, FLX, HHCB és AHTN), esetén, az ammónium-monooxigenáz (AMO) volt a fő felelőse az anyagcserének. A NAS (nitrifikáló eleveniszap) különböző affinitást mutatott az egyes vegyületekhez, valószínűleg a mikroorganizmusok közötti preferenciális szubsztrátválasztás miatt. Ez a verseny a mikroszennyező anyagok között a biológiai lebontási kapacitásért folyik. Ez magyarázatot adhat az eltávolításban mutatkozó különbségekre is. A nagy nitrogénterhelési sebességgel (NLR) ($>1 \text{ gN-NH}_4 \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) működő nitrifikáló eleveniszap működése során a legtöbb vegyület eltávolításáért a kometabolikus biodegradáció volt a felelős, az AMO enzim hatásának köszönhetően. A NAS eltérő affinitást az egyes vegyületekhez, valószínűleg a sztérikus akadályok, vagy specifikus funkcionális csoportok jelenléte okozza.

8. SZERVES MIKROSZENNYEZŐK ELTÁVOLÍTÁSA – NEMZETKÖZI TAPASZTALATOK

A mikroszennyezők, közöttük a gyógyszer-maradványok szennyvízből történő eltávolítására különféle módszereket vizsgáltak több nagyszabású EU-s projektben az elmúlt évtizedben. Ilyen volt például a POSEIDON és a REMPHARMAWATER, a STOWA kutatásai, valamint a svéd MistraPharma is. A kutató-szervezetek különösen Németországban és Svájcban folytattak részletes vizsgálatokat, de Svédországban is tesztelték a legígéretesebb technológiákat (Baresel és mtsai, 2015). Az alapidokumentumoknak tekinthető kutatási anyagok irányt mutattak a szennyvíztisztító

telepi fejlesztésekhez, aminek következtében ma már több európai szennyvíztisztító telepen alkalmaznak valamilyen utókezelést a mikroszennyezők eltávolítására. A működő eljárások között a leggyakoribbak az aktívszenes adszorpció és a fejlett oxidációs (AOP, *advanced oxidation process*) eljárások (pl. ózonos oxidáció) melyeket homokszűréssel, vagy fluidágyas szűréssel, ritkábban membrán ultraszűréssel (UF) együtt alkalmaznak.

Az alábbiakban ezekről mutatunk be példákat, és kitérünk az alkalmazott eljárások által elérhető eltávolítás hatékonyságára, illetve a megvalósítás körülményeire.

Ózonos oxidáció

Manapság a legelterjedtebb fejlett oxidációs eljárás az ózonos kezelés. Az ózonos kezelés az ózonmolekula közvetlen kémiai reakcióját eredményezi, valamint közvetett reakciók valósulnak meg hidroxilgyökökkel, amelyek megszakítják a specifikus kémiai kötéseket a célzott anyagokban. Az alkalmazott ózondózisok $0,3$ és $1,2 \text{ gO}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$ (körülbelül $3\text{--}12 \text{ gO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ víz) között mozognak. Ezekben a vizsgálatokban a legtöbb szennyező vegyület, jelentős lebomlását figyelték meg. A szükséges ózondózisok azonban különböző anyagok esetén más és más. Egyes anyagok (pl. ibuprofen) megfelelő eltávolítása még nagyon nagy dózisok esetén sem következett be. Az ózon dózisok ($0,6\text{--}1,1 \text{ gO}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$) mintegy 98%-kal csökkentették az ösztrogén, és 56%-kal az androgén (férfi nemi hormon) koncentrációját. Az ózon potenciálisan veszélyes, mert sűrített gáz, oxidálószer, nagyon mérgező, és rákkeltő melléktermékeket termelhet. Az ismert melléktermékek közé tartoznak az aldehidek, például a formaldehid, acetaldehid, glioxál, metil-glioxál és bromát.

Az ózonozás során a gáznemű ózont a helyszínen állítják elő oxigénből, és megfelelő bevezető rendszeren (injektorok vagy diffúzorok) jut a szennyvízáramba. Mind az ózon, mind az ózonreakciókban keletkező OH-gyökök hatékonyak és oxidálják a szerves nyomelemeket. A szennyvízmátrixtól függően a folyamat során nem specifikus melléktermékek is keletkezhetnek, amelyeket a maradék ózonnal együtt egy végső egységben el kell távolítani. Erre a célra homok-, hidroantracit- vagy aktívszenes szűrők alkalmasak. Az aktívszen-adszorpcióval ellentétben az ózonozás a baktériumokat is elpusztítja, és így több nagyságrenddel képes fertőtleníti a szennyvíz fertőzőképességét. A mikroszennyezők eltávolítása után nyert tisztított szennyvíz nagyon jó víz minőségű, ezért értékes. A nagy iszapkor alkalmazása mellett biológiai tisztításon, majd ózonozás, vagy aktív szén adszorpció után nyert vízről van szó. Ennek a jó minőségű víznek a hasznosítása külön gond, mert a szennyvíztisztító telepen állítják elő, ezért más ipari vagy mezőgazdasági hasznosítása körülményes.

A fejlett oxidációs eljárások között az ózon mellett *Fast* és *mtársai* (2017) további lehetőségeket, és azok kombinációit is vizsgálták (4.táblázat). Az összehasonlító értékelés alapján megállapítást nyert, hogy a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ (perozonálás) mutatta a legjobb kombinációt, a többi eljárás pedig hasonló teljesítményt mutatott. A TiO_2 fotokatalízis kapta a legalacsonyabb értékelést a mikroszennyezők eltávolításában.

A fejlett oxidációs folyamatok bizonyították, hogy különböző mértékben ugyan, de (szűrést követően) képesek a mikroszennyező anyagok eltávolítására. Ezek az eljárások: O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2 fotokatalízis és a Fenton-reakció. Az eljárásokat általános teljesítmény, a megvalósíthatóság, a folyamat hatékonysága és eredményessége alapján értékelték.

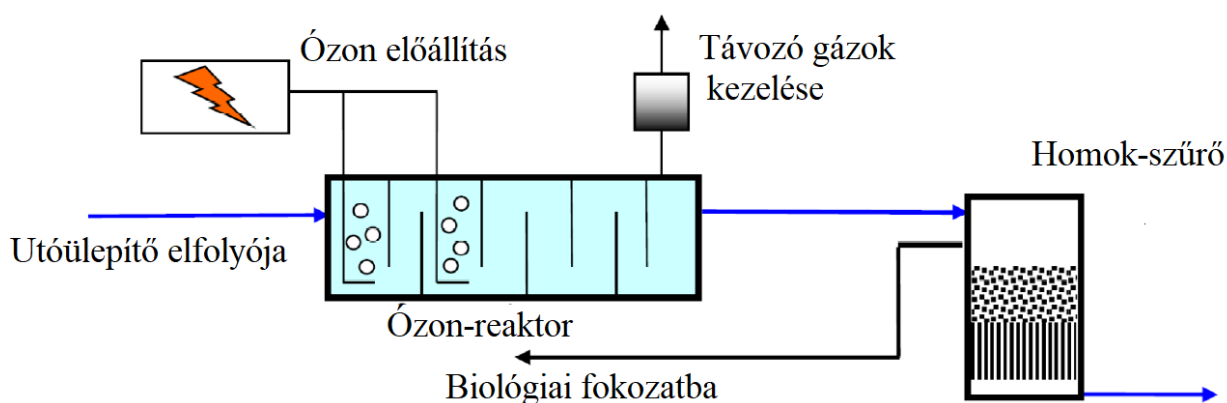
A folyamatok összehasonlítására rangsorolási rendszert alkalmaztak. Végül a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ kapta a legmagasabb értéket. Az O_3 , az O_3/UV , a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ és a Fenton-eljárás hasonló, bár csökkenő átlagos rangsort kaptak. A vizsgálatban a legalacsonyabb helyezést a TiO_2 fotokatalízis kapta. Ezek a rangsorok azonban nem jelentenek abszolút értéket, mivel egyes paraméter súlyát különbözőképpen lehet figyelembe venni. Az egyes eljárások erősségei és gyengeségei is világosan megmutatkoztak a rangsorolásban. Összességében megállapították, hogy további kutatásokra és tesztelésre van szükség a legjobb oxidációs megoldás kiválasztására.

Az ózont diffúzorok vagy injektorokkal lehet bekeverni. A diffúzoros és injektoros összehasonlító vizsgálat kimutatta, hogy a bekeverésnél injektorok nem jeleneteknek előnyt. Mivel az ózon instabil és nem tárolható sikeresen, ezért azt az alkalmazás helyén kell előállítani. A egy szennyvíztisztító telep számára megfelelő mennyiségű ózon előállításához, a koronakisülést fejlesztő ózonizátort használnak. Ahogy a levegő vagy az oxigén átáramlik a légrésen és az elektromos kisülés hatására az oxigén egy része ózonná alakul. A koronakisülés mellékterméke a nagy mennyiségben keletkező hő. Mivel a nagy hőmérséklet hatására az ózon nagyon gyorsan oxigénné bomlik, ezért

az elektródák számára egy hűtőrendszert kell biztosítani. A nitrogén-oxidok képződése is végbe megy az koronakisülés során. A folyamatos emberi expozíció esetén napi (8 órában, heti 5 napon át) az ózon megengedett legnagyobb koncentrációja a levegőben 0,06 mg/L. A biológiából elfolyó tisztított szennyvíz és az ozonizátor kapcsolatát 4.ábra szemlélteti. A biológia tisztított szennyvíz egy több kamrás ózon reaktoron halad át, majd ezt követi egy felső bevezetésű homokszűrő. A homokszűrő alsó részén történik a tisztított szennyvíz elvezetése (*Costs of Removal of Municipal General Cost Estimates for the Netherlands of Effluents of Wastewater Treatment Plants, 2015*).

Porított és szemcsés aktív szén (PAC és GAC)

A PAC és GAC alkalmazása általános megoldás a mikroszennyezők anyagok szennyezett vízből történő eltávolítására. Az aktív szén használata során nem keletkeznek melléktermékek, és a mikroszennyezőket ténylegesen eltávolítják, és nem alakulnak át más vegyületekké, mint pl. a biológiai és oxidációs módszerek esetén. Az ózonkezeléshez képest a hátránya az, hogy az aktív szén a vizet nem fertőtleníti. Ezen kívül az aktív szén regenerálása az eltávolított szervesanyag oxidációját okozza.



4.ábra A biológiailag tisztított szennyvíz ózonos kezelése (*Costs of Removal of Municipal General Cost Estimates for the Netherlands of Effluents of Wastewater Treatment Plants, 2015*)

Eljárás	Eljárás összetevői	Megjegyzések
Ózonozás	O₃ generátor és diffúzorok Tároló tartályok Katalitikus ózonbontó berendezés Tápláló- és ürítő-szivattyúk és csővezetékek Megfigyelő és ellenőrző rendszerek	+Kiegészítő fertőtlenítőszerként is szolgál +Bevált technológia +A közvélemény elfogadottsága mérsékelt –Bromátképződés lehetősége, amely ellenőrizhető –Szükségessé teheti az ózon gázok kezelését és/vagy engedélyeztetését. –Kémiai vegyületekkel való reakció –Trihalometán (THM-ek) keletkezésének lehetősége a kezelés előtti/utáni klórozás miatt
UV fény alkalmazása	Ultraibolya lámpák, lámpahüvelyek és tisztítórendszer Hőmérséklet-szabályozó Hozzá- és elvezető szivattyúk és csővezetékek Felügyeleti és vezérlőrendszerek	+Nincs bromát képződés +UV fertőtlenítő hatás +Nincs szükség távozó-gázok kezelésére +Nincs tömegátadási korlátozás +Technológiai és hatósági elfogadás H₂O₂-al való alkalmazás –Zavarossággal csökkenő hatások –UV-lámpák meghibásodása –Kémiai vegyületekkel való reakció –Trihalometánok (THM-ek) vagy HAA-ok potenciális képződése a kezelés előtti/utáni klórozás miatt
Fotokatalízis	TiO₂ iszap befecskendezésére alkalmas rendszer TiO₂ impregnáló gyanta fluidizációs reaktor Statikus keverő Ellátó és ürítő szivattyúk és csővezetékek Felügyeleti és vezérlőrendszerek	+Nincs bromátképződési lehetőség +Nincs szükség az elmenő gázok kezelésére –Előkezelés szükséges a biológiai szennyeződés elkerülése miatt katalizátor –A TiO₂ leválasztása szükséges –A TiO₂ aktivitásának potenciális csökkenése –A hatékonyság erősen pH-függő –Nem bevált technológia
Fenton eljárás	Fe(II) és hidrogén-peroxid tárolása és befecskendező rendszerek Teljesen kevert tartályos reaktor és pH-szabályozók Vaseltávolító rendszer Ellátó és ürítő szivattyúk és csővezetékek Megfigyelő és ellenőrző rendszerek	+Nincs bromát képződési potenciál +Kevesebb energiaigény +Nem szükséges a távozó gázok kezelése –Vaselszívó rendszert igényel –Nagyon alacsony pH szükséges a vas oldatban tartásához –A pH miatt üzemeltetési és karbantartási költségek nőnek
H ₂ O ₂ /O ₃	H₂O₂ tároló és befecskendező rendszer O₃ generátor és diffúzorok Kontaktor (kapcsoló relé) és keverőedények Az ózomból származó gázok katalitikus lebontása Tápláló- és ürítőszivattyúk és csővezetékek Megfigyelő és ellenőrző rendszerek	+Kiegészítő fertőtlenítőszerként szolgál +Hatékonyabb, mint az O₃ vagy H₂O₂ önmagában +Bevált technológia +A működés és a szabályozás terén már bizonyított technológia +A közvélemény nagymértékű elfogadottsága –Bromátképződés lehetősége, amely ellenőrizhető –Mikrobák növekedésének lehetősége –Szükség lehet ózonos gázkezelésre és/vagy engedélyezésre.
O ₃ /UV	Ultraibolya lámpák, lámpahüvelyek és tisztítórendszer Ózongenerátor és diffúzorok Folyékony O₂ vagy sűrített levegő tartály Kontaktor (kapcsoló relé) és edények Az ózomból távozó gáz katalitikus lebontója Hőmérséklet-szabályozó Táp- és nyomószivattyúk és csővezetékek Felügyeleti és vezérlőrendszerek	+Kiegészítő fertőtlenítőszerként szolgál +Hatékonyabb, mint az O₃ vagy H₂O₂ önmagában +A közvélemény elfogadottsága magas –Energia- és költségigényes eljárás –Bromátképződés lehetősége, amely ellenőrizhető –A fejlett oxidációs eljárások kritikus értékelése –Szükség lehet az ózonmentes gázok kezelése és/vagy engedélyeztetése. –Kémiai vegyületekkel való interferencia –A trihalometánok (THM-ek) lehetősége a klórozás előtti/utáni klórozás
H ₂ O ₂ /UV	H₂O₂ tároló és befecskendező rendszer Ultraibolya lámpák, lámpatestek és tisztítórendszer Hőmérséklet-szabályozó Ellátó- és ürítő szivattyúk és csővezetékek Megfigyelő és ellenőrző rendszer Reaktorkamra	+Nincs bromátképződési potenciál +Nem szükséges az elvezetett gázok kezelése +Bevált technológia +A közvélemény elfogadottsága mérsékelt –Kémiai vegyületekkel (pl. nitrát) való interferencia –Az UV-fényre gyakorolt zavarossági hatás –Trihalometánok (THM-ek) vagy HAA-ok potenciális előfordulása a klórozás előtti/utáni klórozás miatt

4. táblázat A biológiailag tisztított szennyvíz ózonos kezelése (Costs of Removal of Municipal General Cost Estimates for the Netherlands of Effluents of Wastewater Treatment Plants, 2015)

Különösen az ivóvíz előállításához a PAC-t vagy a GAC-t használó műszaki rendszereket már évek óta alkalmazzák, így jelentős ismeretek állnak rendelkezésre a rendszerek működéséről.

A PAC másodlagos kezelésben történő alkalmazása azt jelenti, hogy a PAC az iszapba kerül, és ez által negatívan befolyásolja az iszap mezőgazdasági területeken történő felhasználásának lehetőségeit. A regeneráció is nehezebbé válik, mivel a PAC és a szilárd anyagok szétválasztása körülményes. A PAC ilyen alkalmazásának előnye viszont, hogy nincsen további beavatkozásra szükség. Az eltömődéssel kapcsolatban problémák nem fordulnak elő. Clausen és társai (2014) arról számolnak be, hogy a $10 \text{ mg PAC} \cdot \text{L}^{-1}$ adagolás mellett a Düsseldorf-Süd (Németország) eleveniszapos telepen a karbamazepin, a diklofenak és a metoprolol koncentrációja szignifikánsan csökkent a PAC adagolás nélküli állapothoz képest. Más anyagok esetében, mint például a benzotriazol és a szulfametoxazol, a másrészt az eltávolítási hatékonyság jelentős javulását nem figyelték meg. További, a PAC-dózis $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ -re emelése egyáltalán nem jelentett javulást. A 12 hónapos vizsgálati időszak alatt átlagos tartózkodási idő körülbelül 30 óra volt.

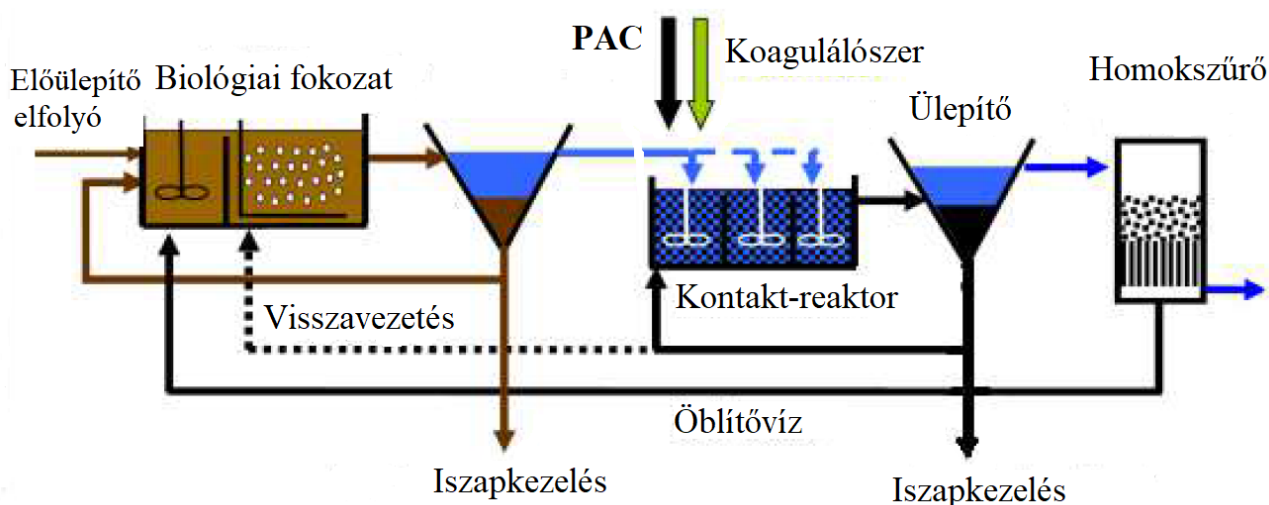
Porított aktívszén (PAC) adagolás

A PAC-alkalmazás során a tisztítási folyamathoz porított aktív szenet (szemcseméret a μm -es tartományban) adnak. Az aktív szenet közvetlenül az eleveniszapos medencébe lehet adagolni. A szén ezután beépül az eleveniszapba, és nagy részét a fölös iszappal együtt eltávolítják. A PAC kis részecskemérete miatt azonban a szén nem ülepedik ki az utó-ülepítőben, ezért egy utó-szűrőt (homok- vagy

antracitszűrő) kell alkalmazni annak megakadályozására, hogy a nyomelemeket tartalmazó szén a vízbe kerüljön. Az aktív szén hozzáadása történhet közvetlenül a szűrő előtt is, vagy egy külön kontakt-medencében (*Costs of Removal of Municipal General Cost Estimates for the Netherlands of Effluents of Wastewater Treatment Plants, 2015*).

A szennyvíz utókezelési rendszerben PAC porított aktív-szén adagolás egy kontaktmedencéből, ülepítőmedencéből és homokszűrőből áll. A kontakttartályban PAC-ot, polimereket és fémoldatokat adagolnak. Az ülepítőmedencéből származó iszapot visszavezetik az a kontakttartályba, illetve opcionálisan a levegőztető tartályba is visszavezethető. A fennmaradó PAC-részecskék visszamaradt részecskéinek a szennyvízelvezetésből történő leválasztására szolgáló utókezelés szükséges például homokszűréssel. Alternatív megoldásként a PAC adagolható a szennyvízkezelő levegőztető tartályába vagy a már meglévő szennyvíztisztító berendezések beömlőjébe is homokszűrőkbe is. Ezek a megoldások csökkentik a beruházási költségeket (5. ábra).

A porított aktív szén nagy felülete és porozitása miatt képes reakcióba lépni az oxigénnel, hőt szabadítva fel. Ez azt jelenti, hogy a PAC robbanást okozhat olyan körülmények között, ahol a PAC por képeződik és szikrák keletkezhetnek. A tárolási és adagolási rendszernek ezért a biztonsági előírásoknak megfelelően kell megtervezni. A por képződését légmentesen lezárt létesítmény kialakításával és megfelelő légkezeléssel kell elkerülni. A PAC, polimerek és fémoldatok adagolásával az iszaptermelés általában alkalmazott $10\text{--}20 \text{ mg PAC/L}$ -es dózisok esetén az iszaptermelés körülbelül $10\text{--}20\%$ -kal nő.

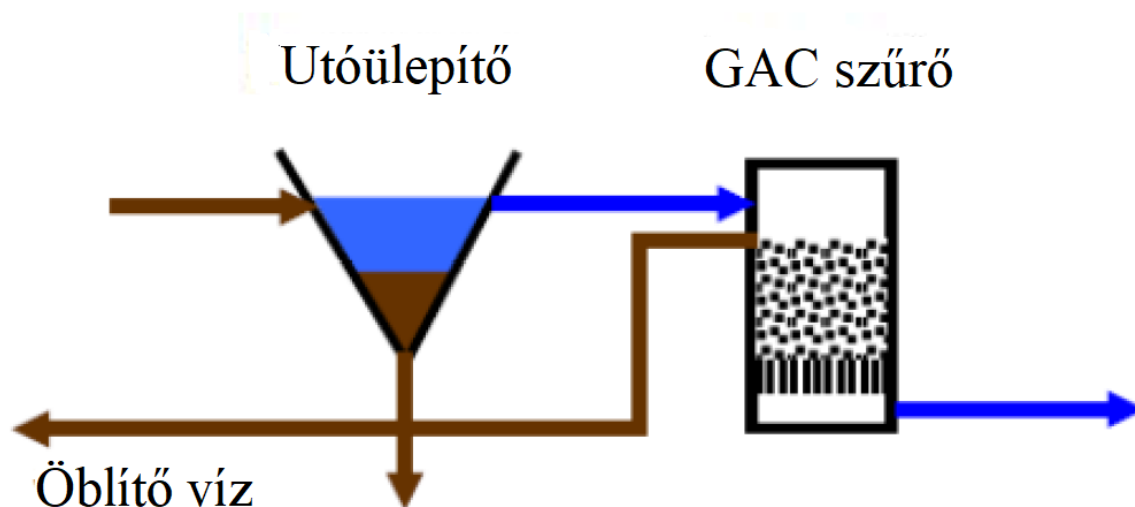


5.ábra A biológiailag tisztított szennyvíz PAC kezelése (Costs of Removal of Municipal General Cost Estimates for the Netherlands of Effluents of Wastewater Treatment Plants, 2015)

Szemcsés aktív-szén (GAC) adagolás

A szemcsés aktív szén (szemcseméret mm-es tartományban) szűrőtöltetként használják, amikor a kezelendő nyers vizet a GAC-kal töltött oszlopon vezetik át (6.ábra). A szűrők kialakíthatók nyitott szűrőként, vagy zárt, nyomással üzemelő szűrőként. A meglévő, lefelé irányuló vízmozgású homokszűrők viszonylag könnyen átalakíthatók a GAC-al való működésre. A GAC-szűrők visszamoshatók, és nincs szükség a finom szénrészecskék visszatartására szolgáló utólagos fokozatra, mint ahogy a PAC alkalmazása esetében láttuk. A GAC-kezelés során a szűrés lépést a normál homokszűréshez hasonlóan egy fixágyas szűrőben végzik. Csakhogy a szűrő homok vagy antracit helyett szemcsés aktív szénrel van töltve. A szemcsés szén egy hengeres tartályban áll, miközben a víz lefelé áramlik, a gravitációs erő hatására a víz a szemcsés közegen keresztül lefelé áramlik, és alul távozik. A biológiai lebontás fokozása érdekében a bejövő vízhez nyomás alatt lévő levegőt adnak. A GAC szűrőt rendszeresen át kell

öblíteni a szerves anyagok eltávolítása és a dugulás megelőzése céljából. Ezt az úgynevezett mosóvizet (öblítővíz) a szennyvízkezelőben kell kezelni. GAC-nak a töltetét időszakosan cserélni kell, amint a töltet eltávolítási hatékonysága csökkenni kezd. A GAC-szűrő üzemeltetése és karbantartása viszonylag egyszerű. Ha az összes adszorpciós hely kimerült az aktív-szénen lévő összes aktív hely szennyezőanyaggal telítődött és elérte a kapacitásának csúcsát. Ekkor előfordulhat, hogy a szennyezőanyagok nem adszorbeálódnak, és néhány szennyezőanyag a szűrőből szénről visszajut a vízbe. Ezt nevezzük áttörésnek, mivel a szennyezőanyagok "megtörnek" a szűrőn és a kezelt vízbe jutnak. A időigényes feladat, amikor a kiégetett szén az áttörés után el kell távolítani a szűrő leállításával és leürítésével, és új vagy reaktívált szén kell hozzáadni a rendszerhez (Costs of Removal of Municipal General Cost Estimates for the Netherlands of Effluents of Wastewater Treatment Plants, 2015).



6.ábra A biológiailag tisztított szennyvíz GAC kezelése (Costs of Removal of Municipal General Cost Estimates for the Netherlands of Effluents of Wastewater Treatment Plants, 2015)

Az Interreg IV-B TAPES projekt (STOWA-TAPES-Waterschap De Dommel, 2015) egy átfogó tanulmányban a mikroszennyezőknek a kommunális szennyvízből történő eltávolításának lehetőségeit vizsgálta Németországban és Svájcban. A projekt célja a két országban a teljes körű alkalmazásokban szerzett tapasztalatok átültetése volt a holland szennyvíztelepekre. A tanulmány különösen a felmerülő költségek tekintetében ad útmutatást. A vizsgált eljárásoknál nyilvánvalóvá vált, hogy a szennyvíztisztításban alkalmazott membrán-eljárások (mikroszűrés) nem alkalmasak a szerves mikroszennyezők visszatartására, így az utóbbi évek kutatásai az oxidatív (AOP) és adszorpciós eljárásokra (aktív szén alkalmazása) összpontosítottak. Az oxidatív folyamatok elpusztítják a célanyagokat, míg az adszorpciós folyamatok hatására a célanyagok az aktív szénhez kötődnek, és így eltávolíthatók a vízáramból. A jelentés megállapításai szerint az alkalmazható technikák a szennyvíztisztító telepek szennyvizéből a mikroszennyezők eltávolítására az alábbiak lehetnek:

- Ózonozás. A használt dózis $0,7 \text{ g O}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$ vagy $7,7 \text{ mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$; teljes tartózkodási idő kontakt tartály térfogatra számolva 25 perc. Az ózonos eljárás során $0,7\text{-}0,9 \text{ gO}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$ ózonadag szükséges a jó eltávolítási teljesítmény eléréséhez. Egyes anyagok csökkentéséhez elegendő a $0,4 \text{ gO}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$ ózon dózis is. Egyes nehezen lebomló anyagok, mint például a röntgenkontrasztanyagok, még nagy ózonadagolással sem távolíthatók el teljesen.
- Porított aktív szén (PAC) adagolás. PAC: adagolás $1,1 \text{ gPAC} \cdot \text{gDOC}^{-1}$, vagy $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; teljes tartózkodási idő kontakt tartályban 35 perc
- szemcsés aktív-szén (GAC) szűrő alkalmazása. GAC-szűrőben a tartózkodási idő 30 perc. A töltet kb. 8800 – 10 000 ágy térfogat után kimerül.

A PAC, GAC és az ózon alkalmazásának előnyei és hátrányai az 5.táblázat mutatja (Mikola, A., és Egli, J., 2016).

Lehetőségek, előnyök	Hátrányok
PAC - a jelenleg legelterjedtebb módszer - alacsony költségek - alacsony energiafogyasztás - alkalmas az elégetésre - a teljesítmény-növelésre potenciálisan nagyobb az esély	PAC - a szennyező anyagok nem bomlanak le, csak adszorptíve megkötődnek a szén felületén - a szulfametoxazolt nem távolítja el - bonyolult folyamat, nagy a „lábnyom” - korlátozhatja az iszap újrafelhasználását - a por-formájú szén leválasztásával felmerülő nehézségek
GAC - más alkalmazásokban elterjedt módszer - alacsony költségek - alacsony energiafogyasztás - viszonylag kis helyigény - a meglévő homokszűrők átalakíthatók - GAC nagy teljesítményű adszorbens	GAC - a szennyező anyagok nem bomlanak le, csak adszorptíve megkötődnek a szén felületén - a szulfametoxazolt nem távolítható el - a szenet rendszeresen regenerálni kell. A megkötött vegyületektől függően a regenerálási gyakoriság magas lehet, ami növeli a költségeket
Ózon - más alkalmazásokban is elterjedt módszer - alacsony költségek - alacsony energiafogyasztás - viszonylag kis helyigény - jelenleg elterjedt módszer - javítja a víz higiéniai minőségét is	Ózon - nem távolítja el a PFOS-t (perfluor-oktán-szulfonát) - az ózon biztonsági kérdéseket vet fel - a bomlástermékek egy része még káros a környezetre

5. táblázat A PAC, GAC és az ózon alkalmazásának előnyei és hátrányai (Mikola, A., és Egli, J., 2016)

A 300 ezer lakos egyenértékű szennyvíztelep-nél az ózon + homokszűrő alkalmazásánál a fajlagos kezelési költség 0,17 Euró, PAC + homokszűrő 0,18 Euró és GAC szűrő esetében 0,27 Euró/m³ kezelt szennyvíz. Ezeket a költség arányokat támasztják alá svéd tapasztalatok is.

Általánosságban elmondható, hogy a tartós mikroszennyező anyagok, mint például a röntgensugárzás kontrasztanyagok nem távolíthatók el a kezelt szennyvízből utókezeléssel sem. Egyéb mikroszennyező anyagok általában 30-50% és sok szennyező anyag esetében több mint 80% körüli eltávolítást mértek. Németországi és svájci tapasztalatok azt mutatják, hogy a biológiai homokszűrést az ózonozás után kell helyezni. Sőt a homokszűrőt az ózonozás után aktív szénrel érdemes feltölteni, amely több anyagcsereterméket és átalakulási terméket távolít el, mint a homokszűrő. de ez

a megoldás 35%-kal növeli a kezelt szennyvíz köbméterenkénti költségeit.

Említésre méltó, hogy Németországban 2015-ben már több mint 30 szennyvíztisztító telep üzemelt, melyeken mikroszennyezők eltávolítás történt. Ezek között az Aachen-Soers (48 000 LE; ózon), Bad Oeynhausen (78 500 LE; GAC), Detmold (13 500 LE; ózon), Gutersloh (150 600 LE; GAC), Obere Lutter (380 000 LE; GAC), Albstadt (125 000 LE; PAC), Mannheim (72 500 LE; PAC), Wendlingen (170 000 LE; PAC) és indítás előtt állt Stuttgart Mühlhausen (120 000 LE) szennyvíztisztító telepek nagyobb méretűek.

A német *Ertverband-Aquatec* tanulmányában működő, fél-üzemi és üzemi léptékű példákon keresztül mutatják be a mikroszennyező anyagok eltávolításával kapcsolatban szerzett eredményeket (lásd 6. táblázat).

Eljárás	Alkalmazott technológia	Üzemelés módja	Üzemi-méretben történő alkalmazás
Poralakú aktív-szén adagolás (PAC)	PAC adagolás a levegőztetőbe, majd ezt követő szűrés	P/P	ARA Flos, Schweiz / ARA Schönaue
	PAC adagolás kontaktmedencékbe, ülepitő medencékbe és az ezt követő szűrőbe	G/G	Szennyvíztisztító Dülmen, NRW, DE / Szennyvíztisztító Albstadt-Lautlingen, BW, DE /
	PAC, adagolás kontaktmedencékbe, ülepitő medencékbe és az utána következő szűrés	G/G	Szennyvíztisztító Lahr, BW, DE / Szennyvíztisztító Laichlingen, BW, DE („Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg“, o. J.)
Granulált aktív-szén (GAC) szűrés	GAC-szűrés a nem folyamatosan működő szűrőben	G/P	Szennyvíztisztító Obere Lutter, NRW, DE / Szennyvíztisztító Gütersloh Putzhagen, NRW, DE
	GAC szűrés egy folyamatosan működő szűrőben	G	Szennyvíztisztító Rietberg, NRW, DE
Oxidációs eljárás	Ózonozás utókezelés homokszűréssel	G/G	Szennyvíztisztító Aachen-Soers, NRW, DE / KA Neugut (Neugut o. J.)
	Az utókezelés ózonozás fluidágyas reaktorban	G/G	Szennyvíztisztító Warburg, NRW, DE / Duisburg Vierlinden, NRW, DE
Kombinált eljárás	Ózonozás és ezt követő GAC-szűrés	P/G	Szennyvíztisztító Paderborn / Szennyvíztisztító Weißenburg
Biológiai eljárás	Talajszűrő GAC adalékanyaggal	P/G	Visszatartó-talajszűrő Szennyvíztisztító Heinbach (im Bau), NRW, DE

P – fél-üzemi berendezés; **G** – üzemi méretű berendezés

6. táblázat Különböző technológiával üzemelő mikroszennyező anyagot eltávolító üzemek (Ertverband-Aquatec)

Svájci kutatók részletekre kiterjedő fél-üzemi és üzemi léptékű kísérletekben az ózonozás, illetve a poralakú aktív-szén (PAC) hatásait vizsgálták (Margot és mtsai, 2013). A mikroszennyezők eltávolítását párhuzamosan két pilot berendezésben tesztelték több mint egy éven keresztül a svájci Lausanne város szennyvíztisztító telepén. A kezelések a következők voltak: i) ózonos oxidáció, majd homokszűrés és ii) porított aktív szén (PAC) adszorpció, majd ultraszűrés (UF) vagy homokszűrés.

Az eredmények szerint a kezeletlen szennyvízben kimutatott 70 oldott szerves mikroszennyező közül 50 mennyisége csökkent átlagosan kevesebb, mint 50%-kal a hagyományos kezelés során. Nitrifikációt is biztosítani képes rendszerben 24 anyag eltávolításának mértéke jelentősen javult.

- Az ózonozás, és a PAC-UF átlagosan több mint 70%-kal csökkentették a megmaradó vegyületek koncentrációit $5,65 \text{ mg O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ átlagos ózondózis vagy átlagosan $13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PAC-dózis alkalmazása esetén.
- A vizsgált üzemi körülmények között az ózon vegyületspecifikusabbnak tűnt, mint PAC. Az ózonos eljárás hatásosabb volt, szinte bizonyos vegyületeket teljes eltávolított és a PAC jobban hatott a mikroszennyező anyagok széles spektrumára. Az alacsony ózonreaktivitású vagy PAC-affinitással rendelkező mikroszennyezők közvetlenebbül függtek a szennyvíz minőségének változásairól.
- Az ózon hatékonysága erősen függött a mikroszennyező anyagok jelenlététől az elektronban gazdag csoportok esetében. A PAC hatékonysága hidrofób, vagy pozitívan töltött vegyületek esetében javult.

- Mindkét fejlett kezelés jelentősen csökkentette a szennyvíztisztító elfolyó szennyvizének toxicitását, a PAC-UF rendszer összességében valamivel jobban teljesített.
- Mindkét kezelés megvalósíthatónak bizonyult nagy léptékben. Technológia a szennyvíztisztító telepeken hasonló költségekkel működött, amennyiben homoksűrőket használnak a PAC visszatartására.
- Érzékeny befogadók, mint például rekreációs vizek vagy ivóvízbázisok esetén a PAC-UF kezelés tűnt a legalkalmasabb technológiának, annak ellenére, hogy az jelenleg magasabb költségekkel és energiafogyasztással működik. Valójában a PAC-UF kezelés a legtöbb mikro- és makroszennyező anyag hatékony eltávolításához vezetett, problémás melléktermékek képződése nélkül, miközben a toxicitás nagymértékű csökkenését és a szennyvíz teljes fertőtlenítését is biztosítani tudta.
- Az ózonozással együtt alkalmazott homok, vagy mikroszűrés a szennyvíz fertőzőképességének csökkentése mellett jó hatásfokú mikroszennyező eltávolítást eredményezhet. A költségek tekintetében ez az eljárás tekinthető a leginkább versenyképesnek.
- A porított, vagy granulált aktív-szén rendszerek hatásfoka a mikroszennyezők eltávolítása tekintetében általában jobbnak tűnik, mint az ózonos technológia. A nagyobb költségek miatt azonban ez a változat vélhetően kisebb mértékben kerül alkalmazásra.

8.1. A HAZAI SZENNYVÍZTISZTÍTÓ TELEPEK A SZERVES MIKROSZENNYEZŐ ELTÁVOLÍTÁS TÜKRÉBEN

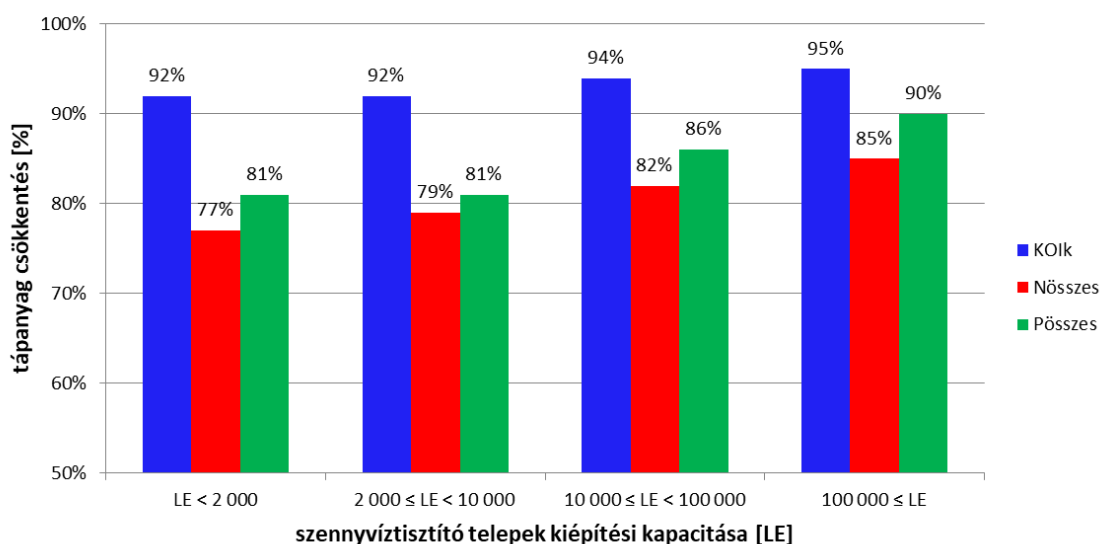
A szakirodalmi adatok, fél-üzemi és üzemi körülmények között végzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy:

- A mikroszennyező anyagok döntő többsége hagyományos biológiai kezeléssel nem távolíthatók el jó hatásfokkal. Az iszapkor növelése valamelyest javít az eltávolítás mértékén, azonban a maradék mikroszennyező mennyiség általában a befogadó ökológiai állapotát rontja.
 - A biológiai tisztítást követő utólagos ózonozás végrehajtása a $0,6 \text{ gO}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$ alkalmazása általában az gyógyszermaradványok eltávolításának javulását eredményezi. A teljes kezelési folyamat (alacsony terhelési feltételek és az utólagos ózonozás), különösen a CBZ, a DCF, továbbá antibiotikumok ERY, SMX és TMP, esetében volt eredményes.
- A hazai szennyvíztisztító telepek száma jelentősen nőtt, és szennyezőanyag eltávolítási hatásfokok mértéke sokat javult az elmúlt évtizedekben. A nitrogén és foszforvegyületek eltávolítása céljából történt fejlesztések eredményeként a hazai telepeink többsége már alkalmas a nitrifikációs/denitrifikációs folyamatok megvalósítására, illetve a foszfor nagy részének biológiai, vagy kémiai úton történő eltávolítására is. Ahogy azt a 4. ábra mutatja, a telepek a KOI-ban mért szervesanyag tartalom több, mint 92%-os, a nitrogén 77-82%-os, a foszfor 81-90%-os eltávolítására alkalmasak (*BM Közfoglalkoztatási és Vízügyi Államtitkárság, 2020, lásd 7. ábra*). Megfigyelhető, hogy a nagyobb telepek esetében jobb hatásfokú technológiákat találunk. A tisztított szennyvízben maradó, cikkünkben tárgyalt mikroszennyező anyagok mennyiségére vonatkozóan publikált adatok nem állnak rendelkezésre, csupán néhány, eseti jelleggel végzett mérés eredményét találhatjuk meg a hazai szakirodalomban (pl. Gyenge, 2014). Az 1980-as években már történtek vizsgálatok a kémiai módszerekkel történő mikroszennyezőanyag eltávolításra a VITUKI-ban egyes szerves (Licskó, 1988) illetve szerves (Benedek

és Farkas, 1982) de a hazai szennyvíztisztítóban átfogó, az azóta megsokasodott számú szennyezőre kiterjedő vizsgálat nem történt. A települési csatornahálózattal összegyűjtött nyers, illetve a tisztítástechnológiákat elhagyó szennyvíz mikroszennyező anyag tartalmára vonatkozóan tehát szinte kizárólag a nemzetközi szakirodalmi adatok alapján tehetünk feltételezéseket. Tovább nehezíti a becslésünket, hogy a hazai gyógyszerfogyasztási adatokkal kapcsolatban pontos, nyilvánosan hozzáférhető adatok nincsenek.

a telepek iszapkorára, hidraulikai tartózkodási idejére, fajlagos iszapterhelésére. Figyelembe véve azonban azt, hogy a hatékony nitrogéneltávolítás nagy iszapkort igényel, jó okkal valószínűsíthető, hogy a fenti szennyvíztisztító rendszereinkben az iszapkor nagysága a 10-12 napot mindenképpen meghaladják. A feltételezésünknek az ad alapot, hogy a technológiai tervezésnél a magyar szakemberek többnyire a német ATV-DVWK műszaki irányelveket több évtizede alkalmazzák, amely legalább ekkora

**A települési szennyvíztisztító telepek tápanyag-csökkentési mennyiségének %-os bemutatása
2018. december 31.**



7.ábra A települési szennyvíztisztító telepek tápanyag-eltávolítási hatékonysága (BM Közfoglalkoztatási és Vízügyi helyettes Államtitkárság, 2020):

A Központi statisztikai Hivatal (KSH) adatai szerint 2019-ig folyamatosan növekedett a III. fokozatú tisztítással megtisztított szennyvíz mennyisége, amely elérte az évi 493 millió m³-t. Ez az összes összegyűjtött és kezelt szennyvíznek (540,071 millió m³) 91%-a. A növényi tápanyageltávolítási hatásfok mértéke és mikroszennyező anyag eltávolításra való alkalmasságának kapcsolata azonban csak feltételezésekkel élhetünk, tekintettel arra, hogy nincsenek információink

iszapkort ír elő, amennyiben nitrogéneltávolítás (nitrifikációs-denitrifikációs úton) szükséges a befogadó vízminőségének védelmében.

Meglehetősen kis számban épületek olyan tisztítótelepek Magyarországon, melyekben valamilyen utótisztítási folyamat valósul meg. Az utótisztításra (a szennyvíztisztítás IV. fokozata) néhány finom dobszűrő, vagy homok gyorszűrő példát találunk, az utótisztító tó (pihentető tó),

vagy egyéb, mesterséges wetlandek (nádistavak, gyökérzónás rendszerek stb.) száma azonban kicsi, és csak lassan növekszik.

Fentiek alapján valószínűsíthető, hogy a hazai telepeink a biológiai lebontás és az adszorpció révén bizonyos mértékű szerves mikroszennyezőanyag eltávolítására alkalmasak. Az iszapba kerülő (adszorptív úton eltávolított) mikroszennyezők sorsáról azonban keveset tudunk. A komposztálással egyes mikroszennyezők az iszapban maradnak (lásd pl. *Sellier és mtsai*, 2022), így azok visszakerülhetnek akár a mezőgazdaságba is. Az iszapok aerob stabilizálása vélhetően valamelyest javít a biológiai úton történő eltávolítás mértékén. A szakirodalmi adatok (pl. *Martin és mtsai*, 2015) megerősítették, hogy az iszapkezelés során egyes mikroszennyezők (pl. bezafibrát, fluorokinolonok) a legjobb hatásfokkal az anaerob iszapkezelés során távolíthatók el, mint anaerob stabilizáló tavakban, vagy akár az aerob iszaptabilizálás során. Az iszaprohasztás a nagyobb (általában 100000 LE feletti) telepeinken jellemző, és a kiépített összes szennyvíztisztító kapacitásnak 56%-a (2018-as adat) ekkora méretű telepeken történik, valószínűsíthető, hogy összességében jelentős a hazai, rohasztással eltávolított szerves mikroszennyező anyagok mennyisége.

A hiányos hazai adatok, a mindezidáig el nem végzett országos felmérés, és az azt követő adatelemzés hiánya okán nehezen becsülhető a tisztított szennyvízzel a környezetbe kerülő mikroszennyezők környezeti sorsa. A nemzetközi példák alapján indokolt lenne egy hazai mintaprojekt indítása, melynek célja a veszélyek mértékének, és várható kockázatainak feltárása, melyhez a hazai tudományos élet szakembereinek (gyógyszerészek, vízanalitikusok, szennyvíz- és környezettechnológusok) együttes munkájára volna szükség.

A Közép-Kelet-Európai EU-s tagállamok között többnek, és Magyarországnak is hosszú utat kell megtennie ahhoz, hogy teljesítsék az alapfeladataikat, és ezen felül a későbbiekben a mikroszennyezők eltávolítására vonatkozó, várhatóan fokozódó nehézségű feladatokat is.

9. ÖSSZEFOGLALÁS

A mikroszennyező anyagok fogalma alatt olyan tartósan megmaradó és biológiailag aktív anyagokat értünk, amelyek a szervezetre gyakorolt potenciális káros hatásuk miatt aggodalomra adnak okot. A modern társadalom hatalmas mennyiségben használja a szintetikus, szerves anyagokat, felhasználásuk széles spektrumot ölel fel, az élelmiszer-termeléstől és a tartósító-ipartól kezdve az ipari tevékenységen át a humán- és állatgyógyászatig. A mikroszennyező anyagok a tisztított szennyvízzel az ivóvízellátást szolgáló befogadó víz-bázisokba juthatnak. A gyógyszer és a gyógyszer-maradványok különösen aggasztóak, mivel a hagyományos szennyvíztisztító telepek korszerűbb kezelési lépések alkalmazása nélkül nem képesek teljes mértékben eltávolítani ezeket a vegyületeket.

A mikroszennyező anyagok *fizikai-kémiai tulajdonságai* és a vegyületek *biológiai bonthatósága* sok esetben meghatározza a vegyületek eleveniszapos biológiai kezelhetőségét. Fontosabb jellemzők, mint az oktanol-víz megoszlási együttható (K_{ow}) az anyag hidrofóbicitását (lipofilítást) jelzi. Ez a jellemző tekinthető különösen fontosnak az eltávolítási folyamatban, mivel ez mutatja meg, hogy egy adott vegyület hajlamos-e „vándorolni” a vizes fázisból a biotartós lipid tartalmú sejtmembránjához. Kicsiny a szorpciós potenciál, (ha a $\log K_{ow} < 2,5$), közepes (ha a $\log K_{ow}$ 2,5 és 4,0 között van), és nagy, ha $\log K_{ow} > 4,0$. A mikroszennyező anyagok

biológiai bonthatósága alapvetően a szennyező anyagok oldhatóságával és a vegyület kémiai szerkezetével függ össze. A biológiai bonthatóságban a kémiai szerkezetnek meghatározó szerepe lehet: azok a vegyületek, amelyek összetett szerkezetűek (pl. alkil oldal-láncok jelenléte) és mérgező csoportokat (pl. halogének és nitrocsoport) tartalmaznak nagyobb ellenállást mutatnak a biológiai lebontással szemben. A kedvezőtlen redoxi feltételek (anoxikus körülmények) egyes szennyező anyagok gyenge biológiai lebontását eredményezhetik. A biológiai tisztításnál a mikroszennyező anyagok főbb eltávolítási mechanizmusai:

- A mikroszennyező anyagok eltávolításában a *biológiai lebontás* a meghatározó, amely szerkezeti átalakulást eredményez, és a részleges átalakulástól, a teljes mineralizációig terjedhet. Az oxidációs reakciók a szubsztrátot egyszerűbb termékekké alakítják át, például más szerves molekulákká, vagy ásványi anyagokká és CO_2 -á. Az eleveniszapos tisztításnál a mikroszennyező- és a pézsmá illatanyagok biológiai úton 45 %-a távolíthatók el.
- A mikroszennyezők másik fontos eltávolítási mechanizmusa az *adszorpció*. Az adszorpcióval hozzávetőlegesen a mikroszennyezők 33%-át lehet eltávolítani. A szerves mikroszennyező anyagok nyers és eleveniszaphoz történő szorpciós hajlama nagy. A mikroszennyező anyagok a hidrofób jellegük miatt vizes fázisból a biomassza lipofil sejtmembránját alkotó lipidfrakcióhoz kapcsolódnak. A másik folyamat az adszorpció, amikor a mikroszennyező anyagok a szilárd anyagok (iszap) felületén adszorbeálódnak. Az adszorpciónál elektrosztatikus kölcsönhatások következtében a pozitív töltésű csoportok (pl. amino-csoport) és a negatív töltésű sejt membrán felületéhez kapcsolódnak.

- Az utókezelésként alkalmazott UV oxidáció (22 %-os eltávolítás) és más oxidációs folyamatok (ózonos utó oxidáció) hatására kémiai átalakulás megy végbe. Ózonos oxidációval a biológiai kezelést követően a tisztított szennyvíz mikroszennyező anyag tartalmának 70-90%-át lehet eltávolítani.
- A szennyvíziszap (nyers-és fölőseleveniszap) adszorptív úton megkötött mikroszennyező anyag tartalmának eltávolítására a hagyományos anaerob iszapkezelés kínálkozik. Ez a kezelési módszer nem tekinthető hatékonynak. Az eltávolítási hatások igen változó, 50-80% között változik.

A mikroszennyező anyagok biológiai eltávolítását befolyásoló tényezők összefoglalása:

- A szennyező anyagok biológiai lebontása elvileg anyagcserével érhető el, amikor a szennyező anyagot a baktériumok elsődleges szén- vagy tápanyagforrásként és/ vagy energiaforrásként használják. A másik út a *kometabolizmus*, amikor a mikroszennyező anyagot a biológiai anyagcserét végző szervezetek (baktériumok) általuk termelt extracelluláris enzimek hatására átalakítják, de a sejtek az átalakult termékeket nem hasznosítják. A gyógyszer anyagok biológiai lebontásában a *kometabolizmus*, mellett a baktériumok *plazmid felvételének* és a bontást végző populáció *adaptációs* folyamatának is nagy szerepe van.
- A kellően magas *iszapkor* (SRT) elengedhetetlen (10-15 nap) a mikroszennyező anyagok lebontásához, és a nagy SRT érték lehetővé teszi a lassan növekvő (hosszú generációs idejű) baktériumok elszaporodását, valamint egy sokszínűbb bioközösség kialakulását, amely képes lebontani a mikroszennyező anyagokat. A nitrifikáló

rendszerben kialakuló biocönózis esetében 10 nap-nál hosszabb SRT-vel számolhatunk, mely kedvezően hat a lebontásra.

- A *hidraulikai tartózkodási idő* (HRT) határozza meg az oldható anyagok átlagos tartózkodási idejét, a rendszerben. Pl. a di-(2-etilhexil) ftalát (DEHP) lágyítószer anaerob lebontása 14%-ról 23%-ra nőtt, amikor a HRT értékét a reaktorban 5 órától 14 órára növelték. Ezen kívül megfigyelték, hogy esős időszakban, amikor a szennyvíz hígulása miatt a HRT csökken és a mikroszennyezők eltávolítási hatásfoka jelentősen csökken.
- A biológiai lebontásban a *hőmérsékletnek* fontos szerepe van: azok az országokban, ahol az átlagos hőmérséklet 15-20 °C-os a mikroszennyező anyagok lebontása hatékonyabb, mint a hideg országokban, ahol a hőmérséklet többnyire 10 °C alatti hőmérséklet. Az üzemi tapasztalatok szerint a gyógyszerek, pl. az ibuprofén, a benzafibrát, a diklofenák, a naproxen és ketoprofén eltávolítása a téli időszakhoz (7 °C) képest a nyári időszakban megnövekedett, amikor a hőmérséklet elérte a 17 °C-ot.
- A *biomassza koncentrációjának* növekedése 3 gTSS·L⁻¹-ről 5 gTSS·L⁻¹ értékre jelentősen növelte a kolloid lebegőanyag és a mérsékelt lebomló vegyületek (koffein, szulfametoxazol, benzotriazol, roxithromycin és eritromycin) eltávolítását. Ezzel szemben a 8 gTSS·L⁻¹-re történő további növelés csak kismértékű eltávolítás javulást okozott, ami azt mutatja, hogy a sebesség nem volt arányos a biomassza koncentrációjával. A membrán biológia rendszerben (MBR) a pehely mérete 10 és 100 µm, és a klasszikus eleveniszapos rendszerben pedig 100 és 500 µm között változik. Szubsztrátnak a baktériumokhoz való eljutása diffúzióval történik a mikroorganizmusok kis mérete és a pehely nagy

felülete rövid távolságot biztosít a tápanyag bejutásához, így az MBR rendszer előnye egyértelmű.

- A *pH-érték* hatását értékelve megállapítható, hogy a gyógyszerek a vízi környezetben a pH-értékektől függően különböző proton-felvételi állapotban léteznek. A pH érték befolyásolja a mikroszennyezők eltávolítását. A nitrifikáció jelentősen a savas irányba tolja el a pH értékét, így például az ibuprofen esetében 6-nál kisebb pH-nál az eltávolítás akár 90%-ot is elérheti. Az iszapkezelés során, a pH értéke 9 fölé is emelkedhet, és ilyen esetben a mikroszennyező anyagok deszorpciója játszódik le. A vegyületek a szilárd fázisból vizes fázisba távoznak.

Összességében elmondható, hogy a hagyományos biológiai tisztítórendszerek segítségével a szerves mikroszennyezők eltávolítása csak kis hatásfokkal történik. Az iszapkor, az iszapkoncentráció, a hidraulikai tartózkodási idő, vagy a szennyvíz pH-ja és a hőfok egyaránt hatással van az eltávolítási hatásfokra. A pH, MLSS, SRT vagy HRT szabályozásával kismértékű növekedést érhetünk el egy működő telepen, azonban ezeknek a paramétereknek a változtatási lehetősége meglehetősen korlátozott.

A mikroszennyezők eltávolítására kidolgozott eljárások közül ma már többre is találunk üzemi körülmények között működőket. Az eddigi ismereteink szerint hatékonynak tekinthető a biológailag megtisztított szennyvíz, ózonozással történő további kezelése, majd utószűrése (homokszűrőben, esetleg membrán alkalmazásával). Az ózonozást az ivóvíztisztítás során már régóta alkalmazza a víztechnológia, aminek okán elegendő mennyiségű tapasztalat gyűlt össze az ózonos kezelés üzemeltetésével kapcsolatban, ami ennek az oxidációs eljárásnak

az előnyei közé sorolható. A nagy hatékonyságú oxidációt biztosító ózonozás kiegészíthető UV, vagy H_2O_2 alkalmazásával, ami kétségtelenül növeli a komplexebbé váló tisztítórendszer beruházási és üzemelési költségeit.

Az aktívszenes adszorpció – hasonlóképpen az ivóvíztisztító rendszerekéhez – a szennyvíz mikroszennyező anyagainak eltávolításában is megfelelő módszer lehet. A por- vagy granulált állapotú aktívszén felületi megkötés révén képes a szennyezők eltávolítására. A por alakú aktívszén az eleveniszapos medencébe, vagy azt követően, egy különálló kontaktreaktorba (koagulálószerrel együtt adagolva, a szilárd állapotú anyagoknak ülepitésével, szűrésével történő eltávolításával) bizonyítottan hatékony eljárás. Az aktívszenes eljárás az ózonozással is kombinálható: az ózonozást követően homokszűrés helyett akár GAC adszorber is alkalmazható a szennyezőanyag eltávolítási hatásfok növelésére, ami azonban már tetemes üzemelési költségdöbbletet eredményez. Az aktívszén hátrányaként annak nagy költsége, illetve a szükséges regeneráció, valamint az iszap elhelyezésével kapcsolatos nehézségek nevesíthetők.

9. SUMMARY

Micropollutants are persistent and biologically active substances of concern because of their potential adverse effects on the human body. Modern society uses synthetic organic substances in huge quantities, and their use covers a wide spectrum, from food production and the food preserving industry to industrial activities and human and veterinary medicine. Micropollutants can enter the receiving water bodies for drinking water supply with treated wastewater. Pharmaceuticals and their residues are of particular

concern, as conventional wastewater treatment plants cannot fully remove these compounds without advanced treatment steps.

The physico-chemical properties of micropollutants and the biodegradability of compounds often determine the biological treatment of compounds in sludge. Important characteristics such as the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) indicate the hydrophobicity (lipophilicity) of the substance. This characteristic is considered to be particularly important in the removal process, as it indicates whether a given compound tends to 'migrate' from the aqueous phase to the lipid-containing cell membrane of the biomass. The sorption potential is low (if $\log K_{ow} < 2.5$), medium (if $\log K_{ow}$ is between 2.5 and 4.0), and high if $\log K_{ow} > 4.0$. The biodegradability of micropollutants is essentially related to the solubility of the pollutants and the chemical structure of the compound. Chemical structure can play a decisive role in biodegradability: compounds with complex structures (e.g. presence of alkyl side chains) and toxic groups (e.g. halogens and nitro groups) show a higher resistance to biodegradation. Unfavourable redox conditions (anoxic conditions) may result in poor biodegradation of some pollutants. The main removal mechanisms of micropollutants in bioremediation:

- *Biodegradation* is the dominant mechanism for the removal of micropollutants, resulting in structural transformation, ranging from partial transformation to complete mineralisation. Oxidation reactions convert the substrate into simpler products, such as other organic molecules or minerals and CO_2 . In sludge treatment, 45% of micropollutants and musky odours can be removed biologically.

- Another important removal mechanism for micropollutants is *adsorption*. Approximately 33 % of micropollutants can be removed by adsorption. Organic micropollutants have a high sorption tendency to raw sludge. Due to their hydrophobic nature, micropollutants are bound from the aqueous phase to the lipid fraction forming the lipophilic cell membrane of the biomass. The other process is adsorption, where the micropollutants adsorb on the surface of solids (sludge). Adsorption involves electrostatic interactions between positively charged groups (e.g. amino groups) and the negatively charged cell membrane surface.
- Post-treatment UV oxidation (22 % removal) and other oxidation processes (ozone post-oxidation) lead to chemical transformation. Ozone oxidation can remove 70-90 % of the micro-pollutant content of the treated effluent after biological treatment.
- Conventional anaerobic sludge treatment is an option for the removal of adsorptively bound micropollutants in sewage sludge (raw and excess sludge). This treatment method is not considered effective. The removal efficiency is highly variable, varying between 50 and 80 %.
- In addition to cometabolism, *bacterial plasmid uptake* and the adaptive process of the degradation population also play a major role in the biodegradation of drugs.
- Sufficiently high *sludge residence time* (SRT) is essential (10-15 days) for the degradation of micropollutants, and high SRT allows the proliferation of slow-growing bacteria (with long generation times) and the development of a more diverse biocoenosis capable of degrading micropollutants. The biocoenosis in a nitrifying system can be expected to have a SRT longer than 10 days, which is beneficial for degradation.
- The *hydraulic residence time* (HRT) determines the average residence time of soluble substances in the system. For example, the anaerobic degradation of the plasticizer di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) increased from 14% to 23% when the HRT was increased from 5 to 14 hours in the reactor. In addition, it was observed that during the rainy season, when the dilution of the effluent causes HRT to decrease and the removal efficiency of micropollutants to decrease significantly.
- *Temperature* plays an important role in biodegradation: in countries where the average temperature is 15-20 °C, the degradation of micropollutants is more efficient than in cold countries where temperatures are mostly below 10 °C. Operational experience has shown that the removal of pharmaceuticals such as ibuprofen, benzaifibrate, diclofenac, naproxen and ketoprofen is increased in the summer compared to the winter period (7 °C) when temperatures reach 17 °C.
- An increase in biomass concentration from 3 gTSS-L⁻¹ to 5 gTSS-L⁻¹ significantly increased the removal of colloidal suspended solids and moderately degradable compounds

Summary of factors affecting the biological removal of micropollutants:

- In principle, biodegradation of pollutants is achieved by metabolism, where the pollutant is used by bacteria as a primary source of carbon or nutrients and/or energy. The other pathway is *cometabolism*, where the micropollutant is transformed by the organisms (bacteria) that perform the biological metabolism, through the action of extracellular enzymes they produce, but the cells do not use the transformed products. In

(caffeine, sulfamethoxazole, benzotriazole, roxithromycin and erythromycin). In contrast, a further increase to 8 gTSS-L^{-1} resulted in only a slight improvement in removal, indicating that the rate was not proportional to the biomass concentration. The flake size varies between 10 and 100 μm in the membrane bioreactor system (MBR) and between 100 and 500 μm in the classical activated sludge system. Substrate delivery to the bacteria is by diffusion due to the small size of the microorganisms and the large surface area of the flake, which provides a short distance for nutrient penetration, so the advantage of the MBR system is clear.

- By evaluating the effect of *pH*, it can be concluded that drugs exist in different proton uptake states in the aquatic environment depending on the pH. The pH affects the removal of micropollutants. Nitrification shifts the pH significantly in the acidic direction, so that for ibuprofen, for example, removal can be as high as 90% at pH less than 6. In sludge treatment, the pH can rise above 9, in which case desorption of micropollutants takes place. The compounds are removed from the solid phase into the aqueous phase.

Generally, the organic micropollutants are only removed with a low efficiency with the help of conventional biological wastewater treatment systems. The sludge age, the sludge concentration, the hydraulic residence time of the wastewater, or the pH and temperature of the wastewater all affect the removal efficiency. By controlling pH, MLSS, SRT or HRT, we can achieve a small increase in the efficiency of a working plant, but the possibility of modifying these parameters is limited.

Among the processes developed for the removal of micropollutants, we can now find several under full-scale evidences. According to our knowledge so far, the treatment of biologically treated wastewater with ozonation and subsequent filtration (in a sand filter, possibly using a membrane) can be considered effective. Ozonation has been used in drinking water purification for a long time in water technology, due to which sufficient amount of experience has been accumulated in the operation of ozone treatment, which can be classified as one of the advantages of this oxidation process. Ozonation, which provides high-efficiency oxidation, can be supplemented with the use of UV or H_2O_2 , which undoubtedly increases the investment and operating costs of a more complex treatment system.

Activated carbon adsorption - similarly to drinking water purification systems - can also be a suitable method for removing micropollutants from wastewater. Activated carbon in powder or granulated form is capable of removing pollutants through surface binding. Powdered activated carbon into the activated sludge basin or, after that, into a separate contact reactor (dosed together with a coagulant, and removing the solid state materials by sedimentation or filtration) is a proven effective process. Of course, the activated carbon process can also be combined with ozonation. After ozonation, instead of sand filtration, it can even be used as an activated carbon GAC adsorbent to increase the pollutant removal efficiency, which, however, already results in a substantial increase in operating costs. The disadvantages of activated carbon include its high cost, the necessary regeneration, and the difficulties associated with the disposal of the sludge.

 IRODALOMJEGYZÉK

SZERZŐ:



Melicz Zoltán: PhD, okleveles építőmérnök, víz- és szennyvíztechnológiai szakértő, korábbi egyetemi oktató (BME, 1998-2010), főiskolai tanár (Eötvös József Főiskola, 2010-2017), a VTK Innosystem Kft. korábbi tanácsadója, majd ügyvezetője. Jelenleg a KaveczkiTerv Kft. tudományos tanácsadója.



Dr. Oláh József: 1939-ben született Szankon. A Budapesti Műszaki Egyetemen (BME) 1962-ben vegyészmérnöki oklevelet (okl.szám: 44/1962), majd 1976-ban környezetvédelmi szakmérnöki oklevelet (okl.szám: 3888/1976) szerzett. 1980-ban BME-en műszaki doktori (okl.szám: 2769/1980) címet, majd 1988-ban Magyar Tudományos Akadémián műszaki tudomány kandidátusi címet (12 355) szerzett. 1964-től 1992-ig a VITUKI-ban szennyvíztisztítási és szennyvíziszap kezelési kérdésekkel foglalkozott. 1992 – 2012-ig az Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.-ben műszaki fejlesztési csoport-vezetőként szintén szennyvízes és szennyvíz iszap kezelési témákon dolgozott. 2012 – 2014-ig a MOL Nyrt.-ben biodízel hulladékok

anaerob fermentációja témakörben dolgozott. A szennyvíztisztítás témakörében gyógyszergyári, bőripari, mosodai, boripari eredetű szennyvizek kezelésével, az eleveniszapos rendszerek tápanyag-felvételi és toxicitási kérdéseivel, fix filmes aerob és anaerob szennyvíztisztítási technológiák kialakításával foglalkozott. A hulladék és szennyvíziszap kezelés témakörében komposztálás, aerob és anaerob iszapkezelés összehasonlításával, különböző szerves hulladékok (sertéstrágya, marhatrágya, fehérje hidrolizátum) önálló és ko-szubsztrát rothasztásával, cellulóz tartalmú hulladékok és energia növények rothasztásával foglalkozott. Több mint 150 cikke jelent meg és több szennyvíziszap kezeléssel kapcsolatos könyv társ-szerzője.