

Gyógyszergyári szennyvizek tisztítása és a tisztított szennyvízzel távozó gyógyszer maradékok eltávolítása

Dr. Oláh József* — Princz Dániel** — Dr. Princz Péter* — Rása Gábor***

* Élő Bolygó Kft. – **BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, egyetemi hallgató – ***Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.

Bevezetés

A gyógyszergyári szennyvizek tisztítása, illetve kezelésének fogalom körébe az alábbi szennyvizek, illetve szennyezett vizek tisztítása tartozik:

- a.) gyógyszergyári szennyvizek közcsatornába történő bevezetés előtti kezelés, önálló biológiai tisztítás, kommunális szennyvízzel történő közös tisztítás és a tisztított szennyvíz utó-kezelés,
- b.) a tisztított szennyvízzel távozó gyógyszer maradványok eltávolítása, hogy megakadályozzuk a felszíni vizek, víz-bázisok elszennyeződését. A maradvány fogalom alatt az emberi gyógyszer-fogyasztásból, hulladék-lerakókból, állatgyógyászatból és takarmány adalékokból származó gyógyszer maradványokat értjük.

Tanulmányunkban a két alapeset fontosabb összefüggéseit röviden ismertetjük. A gyógyszergyári szennyvizek tisztításával részletesebben, míg a tisztított szennyvízzel távozó gyógyszer maradványok eltávolításával kapcsolatban csak a szakirodalmi rövid ismertetésével foglalkozunk. A gyógyszergyári szennyvíz tisztítási kísérleteit és vizsgálatokat az Élő Bolygó Kft. 2016 – 2018 évek között végezte.

1. Gyógyszergyári szennyvizek kezelése

1.1. Nagykoncentrációjú, tömény gyógyszergyári szennyvizek kezelése

Nagy koncentrációjú, tömény gyógyszergyári szennyvizek kezelését *Li et al.*, (2015) részletesen tárgyalja. A kezelésnél a nedves oxidáció (WAO), szuperkritikus víz-oxidációs technológia (SCWO) és az égetés jöhet szóba.

Nedves oxidáció (WAO)

A nedves oxidáció elve azonos az 1958-ban bevezetett Zimmer Mann eljárással. A WAO oxidáció magas hőmérsékleten (150-350 °C) és nagy nyomáson (0,5 - 20 MPa) levegő vagy tiszta oxigén jelenlétében történik. Az oxidáció hatására a szerves szennyező anyagok oxidatív bomlása megy végbe, ennek eredményeképpen szerves, vagy kis molekulájú szerves anyagok képződnek. A KOI eltávolítás hatásfoka nedves oxidációval általában 60% -96% . A legtöbb esetben a nedves oxidációt biológiai kezelés követi.

Szuperkritikus víz-oxidációs technológia (SCWO)

Az eljárás elve, hogy a víz hőmérsékletet és a nyomást a kritikus pontra emelik ($T_c = 400^\circ\text{C}$; $p_c = 24$ MPa). Ezen érték felett a víz szuperkritikussá válik, a víz-hidrogén már nem létezik, ezt követően a szuperkritikus vízhez oxigént vezetnek és a vízben az oxigén nagyon jól oldódik. Ilyen körülmények között a szerves anyagok oxidációja gyorsan végbe megy. A magas reakcióhőmérsékleten (400-600 °C) az oxidáció sebessége felgyorsul és szennyvízben lévő szerves anyag néhány másodpercen oxidálódik. A szerves-anyag CO_2 , N_2 , H_2 és H_2O , Cl-klorid ionokra bomlik, fém-sók is képződnek, a nitro csoport N_2 -né, S pedig szulfáttá alakul. Ez a módszer némileg hasonlít az egyszerű égési folyamathoz, amely sok hőt bocsát ki az oxidáció során. Az SCWO módszernél a szerves anyagok eltávolítási hatásfoka kb. 99,99%. Az eljárás nagy hatékonyságú, energiatakarékos és másodlagos szennyező anyagok nem keletkeznek. A nagy-szennyezettségű szennyvizek (anyalúg) kezelésénél az eljárás nagyon eredményes.

Égetés

A hulladék elégetésénél feleslegben kell adagolni oxidáló levegőt. Az égető berendezésben a szennyvízben található szennyező anyagok magas hőmérsékleten oxidatív bomlás következtében lebomlanak és égés termék formájában távoznak. Az égetéssel nagymértékben csökkenthető a szennyvíz mennyisége, miközben a hő visszanyerhető. Ez a módszer lehetővé teszi a hulladék teljes oxidációját és a végtermék ártalmatlan anyag. A KOI eltávolítás hatásfoka 99,5%, ezért az égetés alkalmas nagy szerves-anyag tartalmú, vagy magasabb fűtőértékű hulladékok kezelésére.

1.2. Fiziko-kémiai kezelés

A gyógyszergyári szennyvizek fizikai-kémiai kezelése magában foglalja a kiegyenlítést, semlegesítést, pH beállítását, koagulációt, szűrést, flokkulálást, ülepitést és az adszorpciót. Az eljárások jól ismertek és a szennyvízkezelésben széleskörűen alkalmazzák, ezért részletes tárgyalásával nem foglalkozunk (Gupta *et al.*, 2004).

1.3. Biológiai tisztítás

A gyógyszergyári szennyvíz biológiai tisztítása mind az aerob, mind az anaerob kezelési rendszerek magában foglalja. Hagyományosan aerob kezelési rendszerek az eleveniszapos, a hosszú tartózkodási idejű, kis terhelésű rendszerek. Az eleveniszapos rendszer és hordozóanyag (aktívszén, biotöltet) kombinációt is alkalmaznak. Ezen kívül aerob bioszűrők (csepegtetőtest, forgó tárcsás rendszerek) alkalmazása is általános. Az anaerob kezelés magában foglalja a membránreaktorokat, a folyamatos keverésű tartályreaktorokat, a feláramló szűrőket (anaerob szűrők), és a fluid ágyas reaktorokat (Gupta *et al.*, 2004).

Eleveniszapos eljárás

A gyógyszergyári szennyvizek kezelésénél az eleveniszapos eljárás még ma is egyik leghatékonyabb és leggazdaságosabb eljárás. Például az eljárás nagyon hatékonyan alkalmazható a terc-butanol eltávolítására, amely a gyógyszergyártásban szokásos oldószer, amelyet anaerob kezeléssel nem lehet lebontani. Az 1,05 kg KOI/m³d terhelésnél, 17 órás HRT (hidraulikus retenció idő) és 1 mg/L oldott oxigénkoncentráció mellett a terc-butanol az eleveniszapos eljárással teljesen eltávolítható. Megállapították, hogy az eleveniszapos eljárás alkalmas a gyógyszergyári és kommunális szennyvizek közös kezelésére is. A vizsgálatot különféle iszapterhelésnél (0,14–0,16; 0,17–0,19 és 0,20–0,26 kgBOI/kgMLVSS/d végezték és a mérések szerint az elfolyó BOI 50 mg/L érték alatt volt. Az átlagos TOC-, KOI- és BOI csökkenés kb. 80, 80, illetve 99% körül mozgott. Az eleveniszap ülepitetősége jónak mondható (SVI 65–72).

A Merck gyógyszergyártó cégnél gyógyszergyári – kommunális szennyvíz keverék eleveniszapos tisztítása szintén eredményes volt. A tápanyag – mikroorganizmus arány (F/M) 0,15-0,25, iszap szerves-anyag koncentráció (MLVSS) 3500 mg/L, HRT 4 nap és a minimális DO (oldott oxigén) 3 mg/L koncentráció értéknél BOI₅ eltávolítás hatékonysága 94, illetve 98% volt. Megállapították, hogy a TKN és az NH₄-N eltávolítása 65, illetve 59% volt. Megfigyelték azt is, hogy a rendszer működése a 0,19 és 0,30 közötti F/M aránynál stabil és hatékony, de 0,15-nél kisebb F/M arány esetében a tisztító rendszerben fonális-baktériumok elszaporodása gyakori.

Porított aktív szén (PAC) adagolása az eleveniszapos (ASP) medencébe

A gyógyszergyári szennyvíz tisztításakor vizsgálták a porított aktív szén (PAC) hatását az eleveniszapos rendszer teljesítményére. Különböző tisztító egységeket összehasonlítottak, például az eleveniszap eljárást (ASP), a PAC-ASP, a szemcsés aktív szén (GAC) és a gyanta oszlopot vizsgálták. Az üzemből származó szennyvíz 0-nitroanilint (0-NA), 2-nitrofenolt (2-NP), 4-nitrofenolt (4-NP), 1,1,2-triklór-etánt (TCE), 1,1-diklór-etilént (DCE) és fenolt tartalmazott. Az ASP, a PAC-ASP és a GAC rendszer mind hatékonyan távolította el a fenolt, a 2-NP-t és a 4-NP-t, míg a gyantaoszlop a fenolt nem kötötte meg. A TOC eltávolítását tekintve az ASP és a PAC - ASP hatékonyabbnak bizonyult, mint önmagában a GAC vagy a gyanta oszlop. Megállapították, hogy szerves-anyag eltávolításra a PAC-ASP rendszer leghatékonyabb eljárás. A színeltávolítás szempontjából a PAC, GAC és a gyanta alkalmazása a leghatékonyabb.

Csepegtető-test.

A csepegtető szűrő teljesítményének vizsgálatánál kiderült, hogy egy nagy sebességű csepegtető szűrő képes a szennyvizek elő-tisztítására. Az elfolyó BOI szintje kevesebb, mint 100 mg/L. A csepegtető szűrő KOI és BOI eltávolítási hatékonysága 26,8 g BOI/m²d átlagos OLR (szerves terhelés sebesség) mellett 43–88%, illetve 58–87% volt. Egy biológiai szűrő önmagában nem tud olyan elfolyó víz minőséget biztosítani, amely kielégítené a felszíni vizek vízminőségi igényét, ezért a csepegtetőtest után eleveniszapos utó-tisztítás szükséges.

Teljes oxidációs rendszer (oxidációs árok)

Különböző típusú gyógyszereket előállító bombayi gyógyszeripar szennyvizeinek kezelhetőségét tanulmányozták egy oxidációs árokban 1-3 nap HRT tartományban, ami 8-16 napos SRT-nek (szilárdanyag tartózkodási idő) felelt meg. A reaktor átlagos MLVSS-koncentrációja 3000 és 4800 mg/L között változott a vizsgálati időszak alatt. A tanulmány azt mutatta, hogy ezzel az eljárással átlagosan a befolyó KOI körülbelül 86–91% -a és a fenolok 50% -a távolítható el. Természetesen más

kis terhelésű, aerob teljes-oxidációs rendszereknél a tisztítási hatások szintén a fenti érték körül várható.

Anaerob hibrid reaktor

Az anaerob hibrid reaktor általában a szuszpenziós és a biomassa-hordozóanyag kombinációja. A technológia népszerű a koncentrált ipari szennyvizek tisztításánál. Ez a reaktor életképes alternatívát jelent a folyamatosan elkevert reaktorokkal, anaerob szűrőkkel, és anaerob fluidizált ágyas reaktorokkal szemben. A vizsgálat azt mutatta, hogy az izopropanol, az izobutanol és a 2-butanol szinte teljes mértékben lebontható az anaerob hibrid reaktor segítségével 3,5–4,5 kg KOI/m³d terhelésnél és 2 napos HRT tartományban a reaktor 97% -os KOI eltávolítási hatásfokot ért el. A reaktor azonban a terc-butanolt, csak 58%-os hatásfokkal tudta lebontani. A tapasztalat azt mutatja, hogy a gyógyszergyári szennyvizek tisztításánál az anaerob kezelést követően utókezelésre második fokozatként eleveniszapos rendszert célszerű alkalmazni.

Kétlépcsős biológiai rendszer

A gyógyszergyári szennyvizek tisztításánál a kétlépcsős biológiai rendszer általában jobb minőségű elfolyó szennyvizet biztosít, mint az egylépcsős biológiai rendszer. Kétlépcsős biológiai rendszerrel az anaerob lépcsőt egy eleveniszapos fokozat követi. Az anaerob fokozattal 0,7 kg KOI/m³d napi optimális szerves terhelés és 30 napos HRT mellett 89 és 91% -os KOI és BOI eltávolítási hatékonyság érhető el. Az elfolyó szennyvíz KOI értéke 2300 mg/L. Ezt követte az eleveniszapos lépcső, ahol 4 napos optimális HRT esetén a KOI és a BOI eltávolítás 96, illetve 97% -ra nőtt. A végső elfolyó szennyvíz KOI értéke 290 mg/L, BOI pedig 50 mg /L volt, ami megfelelt az öntözésre vonatkozó szennyvíz normának.

Anaerob szűrő

Az anaerob szűrő teljesítményét először egy Missouri Springfield-i gyógyszergyárban tanulmányozták. A két napos HRT és 0,37-3,52 kgKOI/m³d terhelés (OLR) és a befolyó KOI koncentráció 1000-16 000 mg/L esetén, a KOI eltávolítás hatásfoka 93,7–97,8% volt. Az anaerob szűrőknél a biomassa hozam jóval kisebb. Ez nagy előny az aerob rendszerrel összehasonlítva. Az eltávolított KOI-ra vonatkoztatott biomassa-hozam értéke 0,027 gVSS/g KOI. Az érték. A tanulmány feltárta, hogy 48 órás HRT és 1000 mg/L KOI-koncentráció esetén az anaerob kezelés legalább olyan hatásfokú, mint az aerob kezelés. A 0,51 kg/m³d terhelésnél és 4,7 napos HRT esetén a mezofil reaktor KOI eltávolítási hatásfoka nagyobb (97%), mint a termofil reaktoré (89%).

1.4. Oxidációs rendszerek

Fotokémiai oxidáció, más néven ultraibolya fotokatalitikus oxidáció, az UV sugárzás és az oxidálószer kombinációja. Az oxidálószerből képződő szabad gyökök a nehezen bontható szervesanyagot képesek oxidálni. Az UV és az oxidálószer típusai szerint a fotokémiai oxidáció lehet UV/O₃; UV/H₂O; UV/H₂O₂/O₃ stb. Az ózon (O₃) önmagában, ózon és hidrogén peroxid kombinációja (O₃/H₂O₂), és a foto-Fenton eljárás szintén hatékony oxidációs eljárások. Az oxidációs módszerek (fotokatalízis; ózon; UV/O₃; O₃/H₂O₂;) és ezek kombinációi széles körben elterjedtek, elő- és utókezelésre gyakran alkalmazzák. Vitathatatlan, hogy a felsorolt oxidációs eljárások az ellenálló szervesanyagok kezelésben meghatározóak (Guo et al., 2017).

1.5. Membrán és ultraszűrés

A membránra ható erő hatására a vízben lévő komponens szelektíven elválasztható az anyagkeveréktől. Ily módon el kell érni a célanyag elválasztását, tisztítását a keveréktől. Számos membrán-elválasztási technika ismeretes a szennyvízkezelésben. Mint például a mikro-szűrés, ultraszűrés, fordított ozmózis és az elektrodialízis. A membrán és ultraszűrés technológiák az elmúlt évtizedeken halatlan gyors fejlődést mutattak és ezeket több helyen alkalmazzák, de általánosan alkalmazott technológiának még nem tekinthető (Gupta et al., 2004).

2. Kísérleti munka

A biológiai lebonthatóság a szennyvíz egyik legkritikusabb minőségi paramétere. A bonthatóság meghatározó szerepet játszik nemcsak az alkalmazandó szennyvízkezelési technológia kiválasztásában, hanem a szennyvíz várható minőségének meghatározásában is. A gyógyszergyári szennyvízben a szerves anyagok biológiai bonthatósága széles skálán mozog. Általánosságban az alábbiak mondhatók:

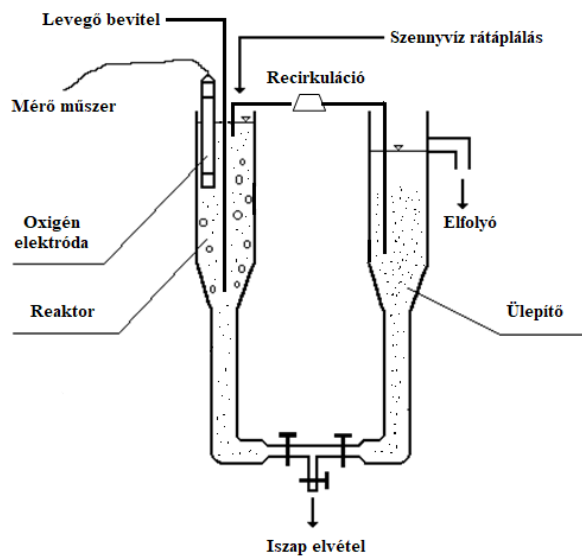
- A nagy molekulatömegű szerves anyagok biológiailag nehezebben oxidálódnak, mint a kisebb molekulatömegű anyagok.
- Magas koncentrációjú szerves és szervesetlen vegyületeknél a biológiai oxidáció folyamata lassúbb, mint alacsony koncentrációk esetén.
- Az alifás szénhidrogének könnyebben bomlanak, mint a telítetlenek.
- A helyettesített és további csoportok csökkentik a biológiai oxidáció sebességét.
- A hármas kötött szénatomot tartalmazó szerves anyagok biológiailag nehezen oxidálhatók.

A megfelelő $BOI_5/N/P$ arány a hatékony lebontás előfeltétele. A kommunális szennyvíz optimális értéke 150/5/1. A gyógyszergyári szennyvizek biológiai tisztításánál is a $BOI_5/N/P$ arány beállítása mértékadó.

2.1. Laboratóriumi felszerelések

Folyamatos laboratóriumi méretű eleveniszapos berendezés

A laboratóriumi szennyvíztisztító berendezést (LWWTP) és annak vázlatos ábráját az 1. ábra szemlélteti. A készülék a gyakorlatból jól ismert eleveniszapos rendszer elvével és felépítésével azonos. Levegőtetőből ($V=5$ liter) és utó-ülepítőből ($V=3$ liter) áll.

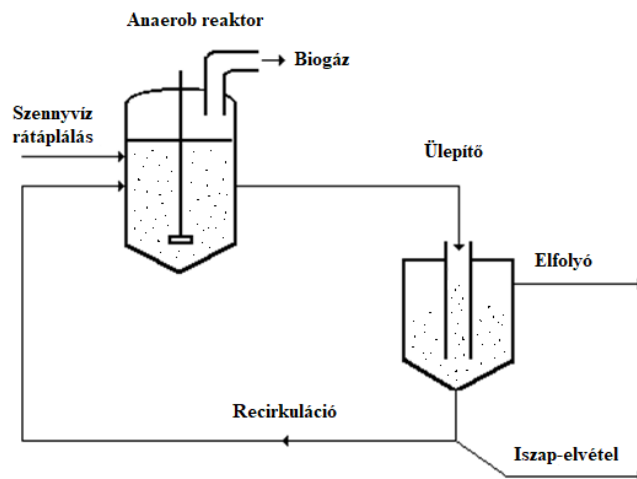


1.ábra. Labor-méretű, eleveniszapos berendezés elvi-vázlata

A nyers szennyvizet adagoló szivattyú táplálta a levegőtető reaktorra. Az utó-ülepítőből az eleveniszapot a levegőtetőbe recirkuláltattuk ($R=0,6$). A kísérleteket 5 - 48 órás tartózkodási időtartamon végeztük módosított zeolit (MZ) és aktívszén adalékanyaggal és anélkül. Az MZ és az aktívszén adagolás célja a biológiai lebontás folyamatának felgyorsítása volt. Az MZ és az aktívszén szemcseméret eloszlása 10 - 110 μm között volt. Az MZ adagolás az iszapkoncentrációhoz viszonyítva 15%. Az aktívszén adagolás a befolyó nyers-szennyvízre vonatkoztatva 60 mg/L. Az oxigén szint ellenőrzése céljából oxigénmérő szondát alkalmaztunk

Folyamatos laboratóriumi méretű anaerob kísérleti berendezés

A folyamatos laboratóriumi méretű rothasztó berendezés vázlatos ábráját a 2. ábra szemlélteti. Az eljárás tökéletesen kevert reaktorból ($V=20$ liter), szilárd-folyadék elválasztó ülepítőből ($V=15$ liter) és az iszap recirkulációból ($R=0,7$) épül fel. Tulajdonképpen a gyakorlatból ismert úgynevezett kontakt anaerob rendszer („eleveniszapos-anaerob”) elvére épült fel a berendezés. A szilárd-folyadék elválasztást az elfolyó vízből a szilárd anyagok ülepítésével és sűrítésével végeztük, mely a széles körben alkalmazott megoldás. Az anaerob kísérletek leírása a következő: Az anaerob berendezést 20 liter szennyvízzel töltöttük, amely anaerob aktív iszapot tartalmazott 5,0 g/L koncentrációban. A reaktorban 4 és 6 napos tartózkodási időt (HRT) állítottunk be. A kísérletekhez használt anaerob iszap a É-Pesti szennyvíztisztító telepről származik. Az anaerob reaktor hőmérsékletét 35 °C-on tartottuk.



2.ábra.Labor-méretű kontakt anaerob berendezés elvi-vázlata

3.Mérési eredmények és értékelése

3.1 A szennyvíz jellemzése

Egy nagy magyar gyógyszergyár átlagolt szennyvizét, a veratraldehidet, valamint a cián-mentesítő anyalúgjának biokémiai lebonthatóságát vizsgáltuk. A szintetikus gyógyszerkészítmények gyártása során a szennyvíz nagy koncentrációban tartalmazott alkoholokat és ecetsavat, toluolt, xilolt és más benzoltermékeket, valamint klórozott szénhidrogéneket (klór-benzol, diklór-etán, benzol-klorid). Ezen kívül az összes szennyvíz vajsavat, formaldehidet, dimetil-amint, dimetil-formanidot, nátrium-tartarátot, szulfanilsavat, dimetil-szulfátot, ammonómiumsókat, egyéb szervesetlen sókat, savakat és lúgokat tartalmazott.

3.2 A hagyományos paraméterek vizsgálata

A szennyvíz összetételére jellemző hagyományos komponensek, nevezetesen KOI, BOI₅, NH₄-N, összes P, összes sók, szuszpendált szilárd anyagok, szerves oldószeres extraktumok mérését a standard módszerekkel végeztük. A szennyvíz vízminőségi paramétereit az 1. táblázat foglalja össze.

1.táblázat A szennyvizek vizsgálati eredményei

Szennyvíz paraméterek	Szennyvíz típusa		
	Átlagolt szennyvíz	Veratraldehid anyalúg	Cián-mentesítő anyalúg
pH	7,0	13,1	9,6
KOI (mg/L)	4 900	212 060	40 568
BOI ₅ (mg/L)	2890	68 492	4 770
BOI ₅ /KOI arány	0,59	0,33	0,12
Szerves-N (mg/L)	10,3	56	1 512
összes-P (mg/L)	3,4	10,5	10,6
NH ₄ -N (mg/L)	116	110	375
NO ₃ - N (mg/L)	10,0	5,2	6,1
CCl ₄ extrakt (mg/L)	51	18	12
összes só (g/L)	6,2	183	99

3.3. Az átlagolt szennyvíz minősége

Az átlagolt szennyvíz KOI, a BOI₅, az összes só és az ammónia koncentrációi, amelyek jellemzik a szennyeződés mértékét, viszonylag nagy értékűek voltak. A szerves nitrogén- és foszforkoncentrációk azonban rendkívül alacsonyak voltak. A KOI/BOI₅/N/P átlagos aránya 1441 / 850/40/1 volt. Mivel a nyers szennyvíz foszfor-tartalma túl alacsony volt a hatékony biológiai lebomláshoz, a szennyvíz foszfor-koncentrációját K₂HPO₄ hozzáadásával 20 mg/L-re emeltük. Ennek megfelelően az átlagos

tápanyag-arány 176/103/5/1 lett a szennyvízben. A BOI_5/KOI arány viszonylag magas volt. Ez azt jelentette, hogy a szennyvíz jelentős mennyiségű bontható szerves vegyületet tartalmaz.

3.4. Az anyalúgok minősége

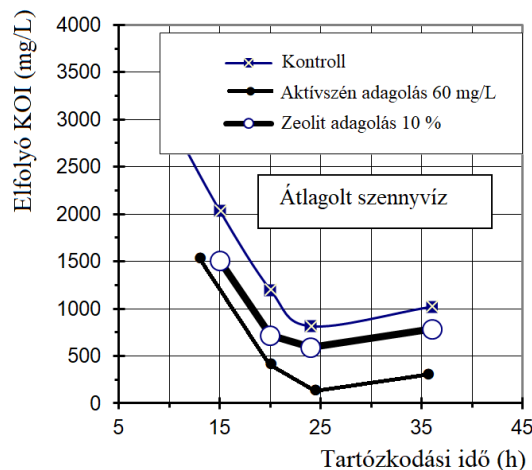
Az anyalúg mindkét típusa rendkívül szennyezett volt, ezt mutatja a nagy KOI-érték. A veratraldehid anyalúgnak 212 g/L és a cián-mentesítő anyalúgnak pedig 40 g/L KOI értéke volt. A BOI_5 -értékek és a BOI_5/KOI arányok alacsony érték volt, különösen a cián-mentesítő anyalúgnál. A foszforkoncentráció mindkét anyalúgban meglehetősen alacsony volt, ezért a biológiai kezelés biztosításához további foszforforrásra (K_2HPO_4 adagolás) volt szükség. Mindkét anyalúg só koncentrációja rendkívül magas volt. A magas só koncentrációjú vizes oldatok közvetlen biológiai kezelése általában az optimális szerves koncentráció esetén is kétes a sók toxicitása miatt. Következésképpen hígított mintákat használtunk a biológiai lebonthatóság vizsgálatához.

3.5. Labor-méretű eleveniszapos kísérletek

A biológiai bonthatóság (BD) mértékének és a kezelés optimális idejének meghatározása érdekében megvizsgáltuk az elfolyó KOI és a tartózkodási idő (HRT) közötti összefüggést.

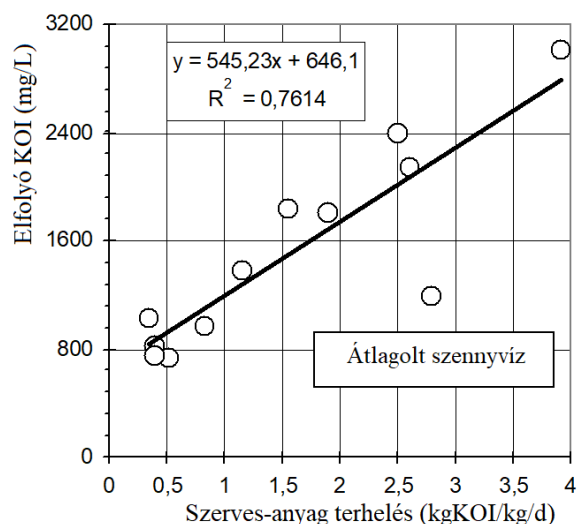
3.5.1 Átlagosított szennyvíz eleveniszapos kezelése

A kezelt szennyvíz KOI-ját és a HRT függvényében az 3. ábrán mutatjuk be. Alacsony, 38% -os tisztítási hatékonyság mutatkozott 10 órás HRT-nél. A szerves-anyag lebontása a HRT növekedésével javult, majd 35 órás HRT-nél az elfolyó szennyvíz minősége romlott. Ez a romlás az eleveniszap endogén (nincs elég bontható szubsztrát) oxidációjával magyarázható. Az elfolyó-folyadék KOI és a HRT kapcsolat egy „optimum” görbét mutat. A görbe minimuma adja az elérhető maradék KOI értéket. A maradék KOI-érték kb. 24 órás HRT időnél kaptuk meg. Aktívszén-adagolás (60 mg/L) mellett a 20; 24 és 36 óra tartózkodási időnél a következő elfolyó KOI kocentráció értékeket mértük 410; 180 és 270 mg/L. Tekintettel arra, hogy bizonytalan összetételű és erősen szennyezett szennyvízzel van dolgunk, a minimális KOI zeolit adagolás nélkül (kontroll) 817 mgKOI/L, zeolit (MZ) adagolással 590 mgKOI/L és aktívszén-adagolás esetében 180 mgKOI/L érték volt.



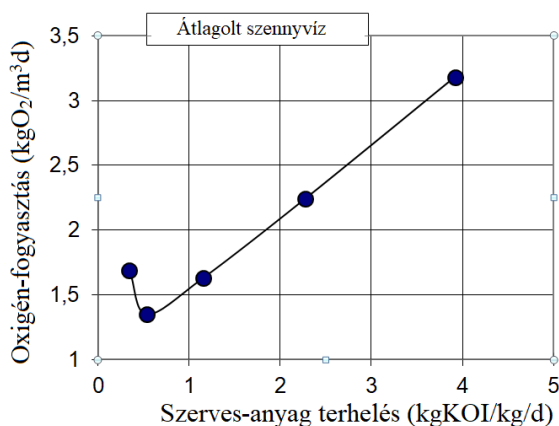
3.ábra Az átlagosított szennyvíznél az elfolyó KOI és a tartózkodási idő összefüggése

A 4. ábra kontroll sor esetében az elfolyó KOI és szerves-anyag terhelés összefüggését mutatja. Látható, hogy egy $0,53 \text{ kgKOIkg}^{-1}\text{d}^{-1}$ terhelés tartozik a 24 órás HRT időhöz. Az MZ adalékanyag hatását a organikus vegyületek bomlására 15, 20, 24 és 36 órás HRT értékeknél vizsgáltuk. Az elfolyó szennyvíz minősége a kontrollhoz képest az MZ adagolás hatására 25 - 30% -kal, aktívszén-adagolás esetében pedig 78 %-kal javult. Az aktívszén adagolásnál az elfolyó szennyvíz KOI koncentrációjának minimuma 180 mgKOI/L. Az elfolyó víz minősége nagymértékben javult, de ennek ellenére sem lehetett elérni a kommunális szennyvíz tisztítók tisztítási hatásfokát (elf. 50 - 75 mgKOI/L).



4.ábra Az átlagosított szennyvíznél az elfolyó KOI és a szerves-anyag terhelés összefüggése

A 5. ábra az eleveniszapos rendszer fajlagos oxigénfogyasztását mutatja a KOI-terhelés függvényében. Látható, hogy a terhelés $0,53 \text{ kgKOI/kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ feletti növelése az oxigénfogyasztás lényeges növekedéséhez vezetett. Az alacsonyabb terheléseknél ($0,34 \text{ kgKOI/kg}^{-1}\text{d}^{-1}$) nem számottevő mértékben, de oxigénfogyasztás csökkent, ez azzal magyarázható, hogy az alacsony szubsztrát-terhelés hatására az iszap endogén légzése lett a meghatározó. A biológiai kezelésnél a keletkezett eleveniszapnál „fonalasadást” nem tapasztaltunk. Az iszap-üledést jellemző Mohlmann-index 80 ml/g és 110 ml/g között változott.



5.ábra Az átlagosított szennyvíznél az oxigén fogyasztás és a szerves-anyag terhelés összefüggése

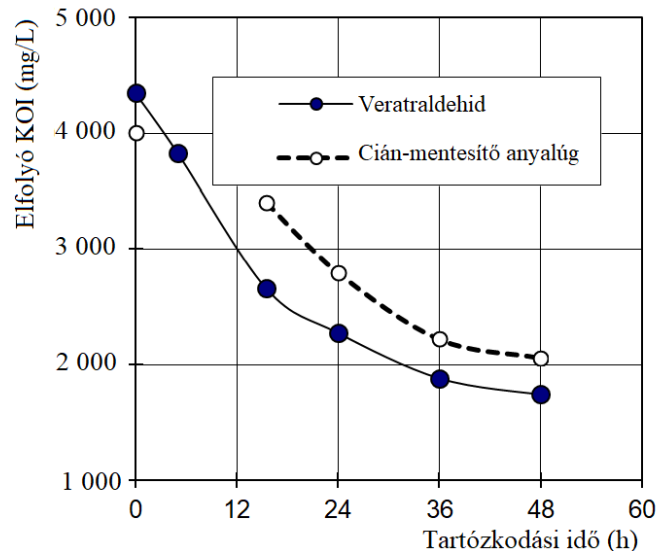
3.5.2. Kommunális szennyvízzel hígított anyalúgok eleveniszapos kezelése

A veratraldehid anyalúg eleveniszapos kezelésére kommunális szennyvíz hozzáadásával került sor: 1 liter anyalúgot 25 liter kommunális szennyvízzel hígítottunk. Az öt órás HRT idő mindössze 12% -os KOI lebontási hatásfokot eredményezett. A lebontás hatásfoka javult a HRT növelésével, azonban a lebontás hatásfokának maximális értéke 58% -on maradt a 48 órás HRT esetén is. A biológiai tisztítás területén ez a lebontási hatásfok gyengének tekinthető. A veratraldehid anyalúghoz hasonlóan a ciánmentesítő anyalúg kezelésére is eleveniszapos rendszerben kommunális szennyvíz hozzáadásával került sor. A KOI lebontás hatásfoka 48 órás HRT esetében 39% volt. A fentiek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy közvetlen eleveniszapos tisztítással az 1:25 hígítású anyalúgok egyikét sem lehet jó hatásfokkal tisztítani. A kezelt anya-lúgok KOI koncentrációja és a HRT idő közötti

kapcsolatot a 6. ábra szemlélteti.

A folyamatos eleveniszapos tisztítás eredményei alapján megállítható:

- A kommunális szennyvízzel hígított mindkét anyalúg, a biológiai bonthatóságot illetően, szinte azonos módon viselkedett
- Mind két anyalúg biológiailag nehezen bontható
- Az eleveniszapos kezelésnél a 48 órás kezelési idő a lehetséges technológiai feltételek felső határa és itt 39 – 58 %-os hatásfokot lehetett csak elérni.
-



6.ábra A hígított anyalúgoknál az elfolyó KOI és a tartózkodási idő összefüggése

3.5.3. Kommunális szennyvízzel hígított anyalúgok két-lépcsős biológiai tisztítása

A hígított anyalúgok közvetlen eleveniszapos tisztításának viszonylag gyenge eredményei alapján döntöttünk a két-lépcsős (anaerob és aerob) biológiai kezelés mellett. A vizsgálati eredményeket a 2.táblázat mutatja be.

2.táblázat Kommunális szennyvízzel hígított anyalúgok két-lépcsős biológiai tisztításának eredményei

A hígított anyalúg megnevezése (25:1)	Anaerob 1.fokozat				Aerob (eleveniszap) 2.fokozat			
	HRT (nap)	Befolyó KOI (mg/L)	Elfolyó KOI (mg/L)	Lebontási hatásfok (%)	HRT (óra)	Befolyó KOI (mg/L)	Elfolyó KOI (mg/L)	Lebontási hatásfok (%)
Veratraldehyd	4,0	4300	1600	63	24	1600	300	81
Veratraldehyd	6,0	4300	1050	75	24	1050	205	80
Cián-mentesítő	4,0	4020	1400	65	24	1400	360	74
Cián-mentesítő	6,0	4020	1200	70	24	1200	250	79

A kétféle hígított anyalúg koncentrációja közel azonos, ennek megfelelően az anaerob reaktorban a 4 és 6 napos HRT-nél a terhelési értékek közel azonosak voltak. A 4 napos HRT-nél a terhelés értéke 0,21 kgKOI/kgd és 6 napos HRT-nél 0,14 kgKOI/kgd érték körül mozogott. A két anyalúg anaerob bonthatósága között nincs nagy különbség. A veratraldehyd anyalúg valamivel jobban bontható, mint a cián-mentesítő anyalúgja. A második fokozatú eleveniszapos rendszer elfolyó szennyvizének koncentrációja a veratraldehydnél 200 – 300 mgKOI/L, ugyanakkor cián-mentesítő anyalúg kétlépcsős kezelésénél az elfolyó szennyvíz minősége 250 – 350 mgKOI/L érték között változott. A második fokozat elfolyó vizeinek minősége messze elmarad egy kommunális szennyvíz telep elfolyó vizének minősége mellett. Ha a kiindulási értékeket vesszük alapul, akkor a KOI lebontási hatásfok a veratraldehydnél 93 – 95 %, a cián-mentesítő anyalúgnál pedig 91 – 93 %. A gyógyszergyári

szennyvizeknél ezek a lebontási hatások értékek már megfelelnek a két-fokozatú biológiai rendszer teljesítményét jellemző értékeknek. Meg kell jegyezni, hogy gyógyszergyári, vegyipari szennyvizek kétfokozatú biológiai tisztításánál a kommunális szennyvizek elfolyó értékeit csak a legkritikább esetben lehet elérni.

Az anaerob fokozat mindkét tartózkodási idejénél a lebontott KOI-ra vonatkoztatott metán-termelési érték közel azonos volt (0,15 – 0,17dm³ metán/g KOI). Ez az érték a kommunális hulladékok gáztermelési értékeihez képest viszonylag alacsonynak mondható. A rothasztást jellemző egyéb fontos paraméterek (pH; illósav és lúgosság koncentráció) a kísérlet üzem-zavarra nem utaltak.

4. Gyógyszer-maradványok a vízi-környezetben

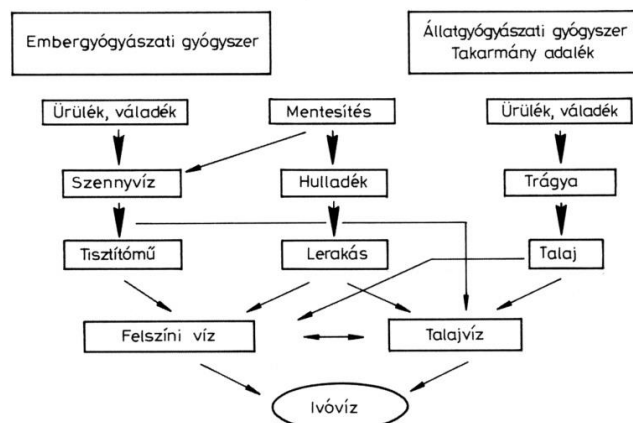
A betegség-megelőzés, gyógyászati szempontból felhasznált gyógyszerek az emberi és állati szervezetekben anyagcsere-folyamatokban vesznek részt, majd átalakult anyagcsere-termék alakjában, vagy lebonthatatlan formában elhagyják a szervezetet, kiürülnek, közvetlenül a szennyvízbe, illetve a vízi környezetbe kerülnek.

Az egyre nagyobb figyelmet igénylő szennyezőanyagok a következőképpen csoportosíthatók (Daughton, 2003):

- hormonrendszer megzavaró anyagok; (endocrine disrupting compounds, EDC-k),
- gyógyszer maradványok,
- háztartásban használt tisztítószerek, kozmetikumok és fertőtlenítő anyagok (household products).

A gyógyszer-maradvány szennyezés terjedése

A tisztított szennyvíz elvezetésével a gyógyszer maradványok a befogadóba (folyó, tó) kerülnek. Ennek következtében a gyógyszerek a befogadó felszíni vizekben is kimutathatók. Az esetek többségében azonban nagyságrendi koncentráció csökkenés a jellemző. A gyógyszer-molekulák az emberi és állati szervezetekből ürítve (széklet, vizelet) kerülnek a szennyvízbe illetve a trágyán keresztül a talajba és a talaj-vízbe (Daughton et al. 1999). A humán gyógyszerek zöme a szervezetből közvetlenül a vizekbe ürül. A szennyezés jellege diffúz. A gyógyszerek kisebb hányada (például röntgen kontrasztanyagok, rákellenes gyógyszerek), melyeket csak a kórházakban használnak, pontszennyezők. Az állatgyógyászati szerek is diffúz szennyezők. Nagyon jellegzetes diffúz szennyező-forrás a szántóterületeken elterített trágya. Szennyező forrás lehet még a hulladék lerakók szivárgó vize is. Mind három szennyezés útvonala az esetek jó részében eléri az ivó-víz bázisokat (7.ábra, Öllös, 2006).



7.ábra Gyógyszer-maradványok vándorlása a vízi-környezetben

A természetbe kerülő gyógyszerek mennyisége

Közülük jó pár a biológiai szennyvíztisztítással, víztisztítással csak részlegesen vagy egyáltalán nem távolítható el. (Daughton *et al.*, 1999). Az elfogyasztott és a természetbe kikerülő gyógyszerek mennyisége rendkívül nehezen becsülhető. A recept nélkül eladható gyógyszereket számos országban nemcsak gyógyszertárban árúsítják, hanem az élelmiszerboltoktól a benzinkutakig sok helyen. Így az eladási adatok nehezen, bizonytalanul szerezhetők be. A beszedett gyógyszerek bizonyos hányada változatlan formában ürül ki az emberi és állati szervezetből, más részük a szervezetből átalakulva, metabolit formájában távozik. A világra jellemző tendenciát követve hazánkban is évről évre nő a gyógyszerfogyasztás, melynek oka a népesség életkorának folyamatos növekedése. Európai viszonylatban ugyan nem tekinthető kiemelkedőnek, de a kelet-európai régió átlagát azonban jelentős mértékben meghaladja a magyarországi egy főre jutó gyógyszer-fogyasztás.

Egyes feljegyzések szerint évente 10%-al növekedik a gyógyszerek fogyasztása. Manapság a gyógyszerek fogyasztása mindennaposá vált, tömegesen kerülnek eladásra a fogamzásgátlók, gyulladáscsökkentők, antibiotikumok, pszichiátriai gyógyszerek, melyek nem bomlanak el maradéktalanul az emberi szervezetben, hanem eredeti formájukban, vagy némiképp átalakulva a környezetbe kerülnek. A szennyvizek többnyire a szennyvíztisztító telepre jutnak, ahol ezekből a gyógyszer-maradékokból sokat, teljesen, vagy majdnem egészében biológiailag lebontanak, így a befogadóiban már jóval alacsonyabb koncentrációban jelennek meg, mint a nyers szennyvízben.

A lejárati időhöz kötött, a tárolt és fel nem használt gyógyszerek is a vízi környezetbe kerülhetnek. Igen lényeges a vízi környezet védelme, a gyógyszerek szelektív hulladékként való gyűjtése, további sorsuk figyelemmel kísérése, veszélyes hulladékként történő gyűjtésük, eltávolításuk és környezetkímélő módon való megsemmisítésük.

A befolyó, nyers szennyvízben a gyógyszermaradvány koncentráció széles tartományban 500 – 6000 ng/L érték között ingadozik. Az eleveniszapos tisztítás után az elfolyó szennyvízben a koncentráció 100 – 1500 ng/L érték között változik. Az eleveniszapos tisztítás hatásfoka jó, de a teljes eltávolítás kérdését nem oldja meg (Juvancz, 2003).

Egyes gyógyszer maradványok az eleveniszapos biológiával rosszul bonthatók, a lebontási hatások például Diclofenac-nál (fájdalom és gyulladás ellen) 50 %, és a Carbamazepin-nél (epilepszia; szkizofrénia ellen) 20 %. A Diclofenac lebontása membrán bioreaktorral is, csak 60 %-os, majd ezt követő ózonos/H₂O₂ utó-kezeléssel 99,5 %-os hatásfokot értek el. Ugyanakkor az Ibuprofen (gyulladás-csökkentő) membrán bioreaktorral 100 %-os hatásfokkal lebontható. A fenti néhány példa bizonyítja, hogy a befolyó és az elfolyó koncentrációk az egyes gyógyszer hatóanyagoknál nagymértékben változik (Manfred *et al.*, 2002).

Gyógyszer-maradékok hatása a környezetben

A gyógyszer-szennyezések legsúlyosabb következménye a mikrobiális rezisztencia kialakulása, melyet elsősorban a természetes vizekből kimutatható antibiotikumok okoznak (Hirsch *et al.*, 1999). A gyógyszer-szennyezések környezeti káros hatása egyes halfajták termékenységének csökkenésében és hermafrodita alakok megjelenésében jelentkezik. A gyógyszer-szennyezések egyes halfajtákra azért jelentenek rendkívüli veszélyt, mert a vízi élőlények nem rendelkeznek a sokféle xenobiotikummal szembeni általános védekező mechanizmussal. De a magasabb rendű fajok esetében is blokkolni lehet a védekező rendszert egyes vegyületek mikromoláris mennyiségével is. A környezetben leggyakrabban megtalálható tíz anyag a diklofenák, a karbamazepin, a klofibrin sav, az ibuprofen, a bezafibrát, a szulfametoxazol, a trimetoprim, a femazon, a ketoprofen és a roxitromicin. A kórházi szennyvizekben más szennyező anyagok is gyakoriak, mint az antibiotikumok, kontrasztanyagok, rákellenes gyógyszerek.

A gyógyszer anyagoknak a környezetből az emberbe való visszajutása két forrással magyarázható: az egyik az ivóvíz, a másik a vízben élő halak, illetve egyéb vízi élőlények fogyasztása (1. internet, Farkas, 2012).

A víztisztító művek egyes lépéseinek a hatékonyságát vizsgálták, és eredményül azt kapták, hogy az ózonkezeléssel pl. ösztrogének, karbamazepin és diklofenák esetében >90%-os eltávolítást értek el. Az aktív szén adszorpció az ibuprofen, diklofenák, bezafibrát, klofibrin sav, a és hormonok, roxitromicin, a karbamazepin, a diazepam, az atrazin és az ösztrogén-formulák esetén >90% az eltávolítási hatásfok.

Emberi kockázatok

Pontos metodika még nincs, arra vonatkozóan, hogy hogyan lehet megállapítani a gyógyszer-maradványoknak az emberre gyakorolt káros hatását. A rákellenes gyógyszerek és az antibiotikumok a két új fő kutatási terület. A rákellenes gyógyszereknek citotoxikus (sejtekre mérgező hatású) és genotoxikus (megváltoztatja a DNS által tárolt genetikai információt) hatása van, bár ezek kis mennyiségben (ng/L) találhatóak a szennyvízben. Mivel az emberek és állatok által elfogyasztott antibiotikumok a kiválasztás során kerülnek az ivóvízbe, így a természetes vizekben az antibiotikumokkal szemben ellenállókká válnak a mikrobiális szervezetek. Az emberi szervezetben is genetikai ellenállás alakul ki az idő folyamán az antibiotikumokkal szemben, amely az emberek további gyógyítása miatt hoz létre egy igen nehéz helyzetet.

Környezeti kockázatok

Nem túl sok adat áll rendelkezésre a gyógyszer maradványoknak az élő rendszerekre kifejtett hatásáról. A halakra nézve a leggyakoribb szennyezők a diklofenák, gemfibrozil és az ibuprofen. Egy korábbi tanulmány kimutatta az etinilesztradiol feminizáló hatását a halakra, ami a populációra igencsak negatív hatással van (Kidd, 2007). A diklofenák a pisztrángra is káros hatással van, de a szer kimutatható károkat okozott a májban, a vesében, a bőr és izomszövetekben, illetve átfogóan a diklofenák hosszantartó hatása miatt a pisztrángoknál általános egészségromláshoz vezetett (Schwaiger et al., 2004).

4.1. Eset-tanulmányok. Rövid szakirodalmi összefoglaló

A gyógyszergyári maradványok ivóvíz bázison való megjelenéséről Kondor et al. (2020) részletes tanulmánya számol be. A felszíni vizeket egyre inkább szennyezik a gyógyszerészetileg 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 (DWA) vett vízmintával 52 PhAC vegyület jelenlétét detektálták a Dunában, a folyó ezen-szakaszán és 10 PhAC volt jelen a minták > 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 szűrési hatékonyság > 95% volt, és nem befolyásolta a folyóban mért koncentráció. A karbamazepin lidokain, tramadol és lamotrigin esetében alacsony (<50%) szűrési 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 a mind a tér, mind az idő függvénye, amit a folyamatosan változó környezet és mikrobiológiai paraméterek változása okozhat. A magas vérnyomás kezelésére használt perindopril előfordulása is meghaladta a 90 százalékot (99 minta, 92,5 százalékos gyakoriság, átlagosan 5,16 ng/L).

Találtak a Duna vízében különböző hormonokat is. Messze a legtöbb közülük a női fogamzásgátló tablettákban használatos ösztrogén. Jelenlétét a minták 42 százalékában mutatták ki, átlagosan 0,32 ng/liter 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.

Valcárcel et al.,(2013) a Tagus (Spanyolország) folyó vizét és a folyóból nyert ivóvíz gyógyszer maradványait (PhAC) vizsgálták. A vizsgált PhAC-k különböző csoportjainál a téli és a nyári szezonban mért koncentrációk eltértek. Nagy koncentráció különbségeket tapasztaltunk antibakteriális szerek, antidepresszánsok, szorongásoldók, antiepileptikumok és kardiovaszkuláris gyógyszerek esetében. Télen nagyobb koncentrációkat mutattak ki, mint nyáron.

Couto et al., (2019) tanulmányukban áttekintik a gyógyszergyári aktív vegyületek (PhAC) előfordulását a vízben és a szennyvízben, különös tekintettel a hagyományos víz- és szennyvíztisztító telepek eltávolítási hatásfokára. Az emberi egészségre kockázatot jelentenek a PhAC-ok. Vizsgálatba különböző kapacitású 23 ivóvíztisztító és 30 települési szennyvíztisztító telepet vontak be világszerte, a PhAC vegyületek eltávolítására szennyvíztisztító telepeken az adszorpció és a biodegradáció a leggyakrabban használt eltávolítási mód. A víztisztító telepeken (WTP) a klórozás és az granulált aktív-szén alkalmazása a leggyakoribb kezelési forma. Az említett módszerek alkalmazásával nagymértékben lehetett csökkenteni a gyógyszer maradványokat, de eltávolítani teljes mértékben nem lehetett. A karbamazepin, a gemfibrozil és a fenofibrát ezek a PhAC-k, amelyek nem zárhatók ki az

emberi egészséget fenyegető kockázat köréből. Ez jelzi, hogy a víz és a szennyvíz kezelő telepeknél a jövőben a korszerű technológiai beruházások szükségességét.

Kårelid et al., (2017) a gyógyszer maradványok eltávolítására új kezelési rendszert dolgoztak ki. A technológia a szennyvízből képes eltávolítani a gyógyszerek legalább 95%-át. A szennyvíztisztító telepeken hiányzik a megoldás az összes PhAC anyagok költséghatékony eltávolítására, anélkül, hogy nem kívánt bomlástermékek is keletkezzenek. A svéd vizsgálatot 2015-ben a stockholmi régió két szennyvíztisztító telepén végezték el. A kutatók 21 vegyületet választottak a szennyvízben előforduló leggyakoribb PhAC-k közül, beleértve a karbamazepint, a klaritromicint és a diklofenakot. A berendezés egy keverőtartályból állt, amelyben a tisztító telepről elfolyó szennyvizet porított aktív szénrel (PAC) keverték (10-15 mg/L), majd a bekeverő-tartályt három egymást követő, sorba-kapcsolt kontakt-tartály követte (a PAC adszorpciós kapacitás jobb kihasználása végett). A reaktorokat ülepítő-tartály (ahonnan a PAC visszavezethető a kontakttartályokhoz) és homokszűrő követte. A kutatók három 30, 60 és 120 perces kontakt-időt teszteltek. A cél az volt, hogy mind a 21 PhAC koncentrációja 95% -kal csökkenjen, meghaladva a svájci szabályozók által jelenleg megkövetelt 80% -os szintet.

Az eredmények azt mutatták, hogy a PAC recirkulációja jelentősen javította a PhAC-k eltávolítását - különösen akkor, ha az első vagy a második tartályban recirkulációt alkalmaztak. A legkisebb 30 perces érintkezési idő már elegendő volt a PhAC-k 95% -ának eltávolításához, de az eltávolítás 60 perces kontakt-idő mellett hatékonyabb volt. Néhány anyag esetében 120 perces tartózkodási időre, vagy magasabb PAC-dózisra volt szükség. A PAC 68 mg/L-es dózisa a PhAC-k 99% -os általános csökkenését eredményezte. A kísérleti rendszer az indikátor PhAC vegyületek közül a diklofenakot és a klaritromicint legalább 95% -os hatásfokkal eltávolította. A karbamazepin 95 %-os eltávolítása recirkulációt vagy recirkuláció nélkül hosszabb kontaktidőt igényelt. A klaritromicin eltávolítása nagyobb mértékű volt, mint az átlagos eltávolítás, míg a karbamazepin és a diklofenak eltávolítása az átlagosnál kisebb volt. A recirkulációval kialakított rendszerben a szennyvíztisztító elfolyó szennyvízéből a PhAC vegyületek hatékonyan eltávolíthatók. A kísérleti berendezést telepíthető a szennyvíztisztító telepeken egy meglévő III. tisztítási fokozat elé vagy utána. Recirkuláció, valamint homokszűrő használatával a PAC teljes mértékben visszatartható a rendszerben.

Valcárcel et al., (2011) a madridi régió ivóvíz bázisában található gyógyszer maradványokat vizsgálta. Spanyolország az EU-ban 8. helyet foglalja el a gyógyszerfogyasztásban. A tanulmány célja 33 gyógyszer-maradvány aktív vegyületének meghatározása volt. A madridi régió fő folyóinak (MR) meghatározott pontjain, valamint a madridi nagyvárosi terület ivóvíz mintáit vizsgálták. Összesen 25 gyógyszer vegyületet és metabolitot detektáltak a 10 fontos mintavételi pontban a régió szennyvíztisztító telep kifolyó szennyvizét követően. A legnagyobb koncentrációt a görcsoldó karbamazepin és a stimuláns koffein esetében mutatták ki. A legtöbb elemzett vegyület koncentrációja meghaladja az irodalomban korábban közölt szintet. Ezen kívül beszámoltak a citosztatikus ifoszfamid nagy koncentrációjáról, amelyet először észleltek Spanyolországban a felszíni vizekben. Az előzetes kockázatjellemzés azt mutatja, hogy összesen 16 vegyület alacsony potenciális veszélyt jelent, közülük öt olyan koncentrációban van, amely meghaladja az előre jelzett hatás nélküli koncentrációt. A kiválasztott mintavételi pontokon mért koncentrációk alapján magas kockázati tényezővel kell számolni, ha toxikus egység $TU > 10$. Koffeint és kotinint detektáltak az összes (10) elemzett csapvíz-mintában. A karbamazepint és a nikotint hat, a venlafaxint két mintában detektáltak. Ezek az eredmények egyértelműen rámutatnak a vízminőség-monitorozás és a folyók vizsgálatának, valamint a jobb vízkezelési technikák szükségességére, amelyek képesek eltávolítani az ilyen típusú vegyületeket a szennyvízből és az ivóvízből.

Khan et al., (2015) Kanadában 20 gyógyszer maradvány, aktív vegyületét (PhAC) detektálták az ivóvíz mintákban. Ezeknek a PhAC-knak az ivóvízben való jelenléte fontos kérdéseket vet fel az emberi egészség kockázata miatt. Azonban a következő 14 PhAC-t kell prioritásként kezelni a további vizsgálatok során, ezek: trijód-tironin, tiroxin, ramipril és metabolitja, ramiprilát, kandezartán, lisinopril, atorvasztatin, lorazepam, fentanil, atenolol, metformin, enalaprilát, morfin és irbezartán.

Záray (2016) professzor nyilatkozata alapján a tisztított szennyvízben a gyógyszer maradványok koncentrációja a gyógyszer-maradványoktól függően ng/L koncentráció tartományban mozog. Különösen a fájdalomcsillapítók és gyulladásgátlók jelenléte mutatható ki a szennyvízben. A felszíni vízbázisokban, az ivóvízben megjelenő gyógyszer-maradványok egészségügyi hatása nem tisztázott. A hosszú távú hatások nem tisztázottak, hiszen a rendkívül kis koncentrációban jelenlévő

különböző molekulák integrált hatását kellene figyelembe venni és értékelni. Az erre vonatkozó mai ismereteink még nagymértékben hiányosak. A cél: a felszíni vizeinkbe, mint befogadóba jutó gyógyszermaradványok számát és mennyiségét a lehető legkisebb szintre kell csökkenteni, amelyhez a szennyvíztisztítási technológiák hatásfokát kell megnövelni. Erre az utóbbi célra elsődlegesen porított vagy granulált aktív szén alkalmas. Az adszorpciós tulajdonságú anyagok (aktív-szén) biztosítják a különböző polaritású szerves mikro-szennyezők jó hatásfokú megkötését. A biológiai szennyvíztisztítók a gyógyszer maradékok tekintélyes részét (70-80%) lebontják, de a maradék rész eltávolítására az aktív-szén tűnik a legalkalmasabbnak. Sajnálatos módon a szennyvizekben a gyógyszer maradékok koncentrációja a világméretű gyógyszer-fogyasztásnak köszönhetően növekszik.

Összefoglalás

A tömény gyógyszergyári szennyvizek (anyalúgok) kezelésére a nedves oxidáció (WAO), a szuperkritikus oxidációs technológia (SCWO) és az égetés a legmegfelelőbb módszer. A gyógyszergyári szennyvizek tisztításánál a fiziko-kémiai módszereket (kiegyenlítést, semlegesítést, pH beállítását, koagulációt, stb.) és a biológiai tisztítás valamennyi módszerét (csepegtető test; eleveniszap; aktív-szén + eleveniszap; anaerob stb.) alkalmazzák. A felsorolt módszerek kombinációit is elterjedten alkalmazzák. Az oxidációs módszereknek (fotokatalízis; ózon; UV/O₃; O₃/H₂O₂) és ezek kombinációnak az elő- és utó-kezelésben van jelentősége.

Az átlagosított szennyvíz közvetlen eleveniszapos kezelésénél a kontroll (vegyszer-nélküli) elfolyó KOI koncentrációja 817 mg/L. Az eleveniszapos rendszer elfolyó koncentrációja zeolit adagolással 590 mgKOI/L és aktív-szén-adagolással pedig 180 mgKOI/L érték volt. Az elfolyó szennyvíz minősége a kontrollhoz képest a zeolit adagolás hatására 25 - 30%-kal, az aktív-szén-adagolás esetében pedig 78 %-kal javult.

A tömény veratraldehid és a cián-mentesítő anyalúg közvetlen eleveniszapos tisztítása a rossz lebontási hatásfok miatt nem lehetséges. Az anyalúgok biológiai lebontásának javítása céljából az 1 liter anyalúgot 25 liter kommunális szennyvízzel hígítottunk (1:25 arány). Ezt követően a lebontási hatásfoka javult a HRT növelésével. A 48 órás HRT értéknél veratraldehid maximális lebontási hatásfoka 58%, a cián-mentesítő anyalúg pedig 39% volt.

A kétlépcsős (anaerob, majd aerob) biológiai tisztítással a hígított anyalúgok kezelhetők. A második fokozatú eleveniszapos rendszer elfolyó szennyvizének koncentrációja a veratraldehidnél 200 – 300 mgKOI/L, ugyanakkor cián-mentesítő anyalúg kétlépcsős kezelésénél az elfolyó szennyvíz minősége 250 – 350 mgKOI/L érték között változott. Ha a kiindulási értékeket vesszük alapul, akkor a KOI lebontási hatásfok a veratraldehidnél 93 – 95 %, a cián-mentesítő anyalúgnál pedig 91 – 93 % érték volt.

A biológiai tisztítással a gyógyszer maradékokat nem lehet teljesen lebontani. A tisztított szennyvíz elevezetésével a gyógyszer maradékok a befogadóba (folyó, tó) kerülnek. Ennek következtében a gyógyszerek a befogadó felszíni vizekben is kimutathatók. A befogadók nagyon gyakran az ivóvíz ellátást biztosítják és így a gyógyszer-maradványok az ivóvízben (5 – 200 ng/L) is megjelennek.

A tisztított szennyvízből a gyógyszer maradványok eltávolítását a svéd kísérletek alapján porított aktív-szén bekeveréssel sikeresen oldották meg. A berendezés egy keverőtartályból állt, amelyben a tisztító telepről elfolyó szennyvizet aktív-szénrel (PAC:10-15 mg/L) keverték be. A bekeverő-tartályt három egymást követő, sorba-kapcsolt, recirkulációval ellátott kontakt-tartály, majd ülepítő-tartály (ahonnan a PAC visszavezethető a kontakttartályokhoz) és homokszűrő követte. A legkisebb 30 perces tartózkodási idő már elegendő volt a PhAC-k 95% -ának eltávolításához, de az eltávolítás 60 perces kontakt-idő mellett még hatékonyabb volt.

A magyar tanulmány százhet Dunából vett mintát öt mintavételi periódus alatt összehasonlították a 90 Parti-szűrészű kútból (DWA) vett vízmintával és 52 PhAC vegyület jelenlétét detektálták a Dunában, a folyó ezen-szakaszán. A Duna vizében különböző hormonokat is találtak. Messze a legtöbb közülük a női fogamzásgátló tablettákban használatos ösztrogén (0,32 ng/liter). A tanulmány szerint a parti szűrész 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.

Summary

Wet oxidation (WAO), supercritical oxidation technology (SCWO) and incineration are the most appropriate methods for the treatment of concentrated pharmaceutical effluents (mother liquors).

Physico-chemical methods (equalization, neutralization, pH adjustment, coagulation, etc.) and all methods of biological treatment (trickling filter; activated sludge; activated carbon + activated sludge; anaerobic, etc.) are used in the treatment of pharmaceutical effluents. Combinations of the methods listed are also widely used. Oxidation methods (photocatalysis; ozone; UV/O₃; O₃/H₂O₂) and their combination are important in pre- and post-treatment.

For direct activated sludge treatment of averaged wastewater, the COD concentration of the control (chemical-free) effluent is 817 mg/L. The effluent concentration of the activated sludge system was 590 mgCOD/L with zeolite dosing and 180 mgCOD/L with activated carbon dosing. Compared to the control, the quality of effluent was improved by 25-30% with zeolite dosing and by 78% with activated carbon dosing.

Direct activated sludge purification of concentrated veratraldehyde and decyanide mother liquor is not possible due to poor degradation efficiency. To improve the biodegradation of the mother liquors, 1 liter of mother liquor was diluted with 25 liters of municipal wastewater (1:25 ratio). Thereafter, its degradation efficiency improved with increasing HRT. At the 48-hour HRT, the maximum degradation efficiency of veratraldehyde was 58% and that of the decyanide mother liquor was 39%.

Diluted mother liquors can be treated by two-step (anaerobic and then aerobic) biological stage. The concentration of effluent in the second stage activated sludge system was 200-300 mgCOD/L for veratraldehyde, while in the two-stage treatment of decyanide mother liquor the effluent quality varied between 250 and 350 mgCOD/L. Based on baseline, the COD degradation efficiency was 93-95% for veratraldehyde and 91-93% for decyanide mother liquor.

With biological wastewater treatment, different groups of pharmaceutically active compounds (PhACs) cannot be completely degraded. The PhACs enter surface waters with treated wastewater as a result PhACs can also be detected in the receiving surface waters. Recipients very often provide a supply of drinking water and PhACs residues also appear in drinking water (5 - 200 ng/L).

The removal of drug residues from the treated wastewater was successfully solved by mixing powdered activated carbon with Swedish experiments. The equipment consisted of a mixing tank in which the effluent from the treatment plant was mixed with activated carbon (PAC: 10-15 mg/L). The mixing tank was followed by three consecutive in-line recirculated contact tanks, followed by a settling tank (from which the PAC can be traced back to the contact tanks) and a sand filter. A minimum residence time of 30 minutes was already sufficient to remove 95% of the PhACs, but removal was even more effective with a contact time of 60 minutes.

The Hungarian study compared one hundred and seven samples from the Danube over five sampling periods with water samples from 90 Coastal Filter Wells (DWA) and detected the presence of 52 PhAC compounds in the Danube, in this section of the river. Various hormones were also found in the water of the Danube. By far most of them are estrogen (0.32 ng/liter) used in female birth control pills. According to the study, coastal screening is extremely effective, at about 95 percent. Due to this, by the time the researchers found 52 active substances in the Danube itself, they could detect only 32 in the drinking water samples.

Irodalomjegyzék

I. internet. Farkas Márta, Zsófia. V. évfolyam TDK Dolgozat (2012)

<https://tdk.bme.hu/EMK/DownloadPaper/Gyogyszerek-es-hormonok-az-ivovizben-Az>

Couto, C.F., Lange, L.C., Amaral, M.C.S. (2019): Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. Journal of Water Process Engineering (IF 3.465) Pub Date : 2019-09-02

Daughton C.G. (2003): Non-regulated contaminants: emerging research-Existing and future pollutants in water supplies-old pollutants, new concern-new pollutants, unknown issues.

<http://www.epa.gov/esd/chemistry/ppcp/images/iom-2003.pdf>

Daughton, C.G., Ternes, T.A. (1999): Environmental Health Perspectives, 107, 109

Guo, Y., Qi, P. S. and Liu, Y. Z. (2017): A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang, China. International Conference on Environmental and Energy

Engineering (IC3E 2017) IOP Publishing IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 63 (2017)

https://www.researchgate.net/publication/316832507_A_Review_on_Advanced_Treatment_of_Pharmaceutical_Wastewater

Gupta, S. K., Gupta, S. K., and Hung, Y-T. (2004): Treatment of Pharmaceutical Wastes, 71 - 144. In Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment. MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK·BASEL, 2004,

Gyógyszermaradványok a Dunában. Interjú Záray Gyulával 2016/01/27. Élet és Tudomány

Hirsch, R. (1999):Sci.Total. Environment, 225. 109

https://eletestudomany.hu/gyogyszermaradvanyok_a_dunaban

Juvancz , Z. (2003): Gyógyszermaradványok, EDC anyagok vizsgálati módszerei, mérések tapasztalatai, javaslatok hazai bevezetésére. Budapest

Kajitvichyanukul, P., Suntronvipart, N. (2006): Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. Journal of Hazardous Materials, 27 May 2006, 138(2):384-391

<http://europepmc.org/article/med/16938387>

Kårelid, V., Larsson, G. and Björleinius, B. (2017): New treatment system able to remove at least 95% of pharmaceuticals from waste water. Source: Effects of recirculation in a threetank pilot-scale system for pharmaceutical removal with powdered activated carbon. Journal of Environmental Management, 193, pp.163- 171. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.01.078

Khan, U., Nicell, J. (2015): Human Health Relevance of Pharmaceutically Active Compounds in Drinking Water. Epub 2015 Mar 5. Free PMC article. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25739816/>

Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mill, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., Flick, R.W., (2007): Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. PNAS 10, 8897– 8901.

Kondor, A. Cs., Jakab, G., Vancsik, A., Szeberényi, J., Szabó, L., Maász, G., Ferincz, Á., Dobosy, P., Szalai, Z. (2020): Occurrence of pharmaceuticals in the Danube and drinking water wells: Efficiency of riverbank filtration. *Environmental Pollution, Volume 265, Part A*, October 2020, 114893

Li, X. and Li, G. (2015): A Review: Pharmaceutical Wastewater Treatment Technology and Research in China. Asia-Pacific Energy Equipment Engineering Research Conference (AP3ER 2015)

Manfred C., Strenn ,B., Kreuzinger, N. (2002): Zum Verhalten ausgewählter pharmaceutica in der Öllös Géza: Természetes és antropogén szerves anyagok. Kiadó Közlekedési Dokumentációs Kft. 2006, 394 - 399

Schwaiger J¹, Ferling H, Mallow U, Wintermayr H, Negele RD (2004): Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquat Toxicol.* Jun 10;68(2):141-50.

Valcárcel, Y., González Alonso, S., Rodríguez-Gil, J.L., Gil, A., Catalá, M. (2011): Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere*, 08 Jun 2011, 84(10):1336-1348

Valcárcel, Y., González Alonso, S., Rodríguez-Gil, J.L., Castaño, A., Montero, J.C., Criado-Alvarez, J.j., Gil, A., Mirón, I.J., Catalá, M. (2013): Seasonal variation of pharmaceutically active compounds in surface (Tagus River) and tap water (Central Spain). *Environmental Science and Pollution Research.* volume 20, 1396–1412