

Badanie skuteczności usuwania diklofenaku ze ścieków oczyszczonych przy wykorzystaniu polskiej technologii ozonowania

Study of the effectiveness of diclofenac removal from treated wastewater using Polish ozonation technology

MICHAŁ KOSINIAK

W ciągu ostatnich lat zaczęto zwracać coraz większą uwagę na problem przedostawania się farmaceutyków do środowiska, a w szczególności do wód, które następnie są źródłem wody do picia. Farmaceutyki to związki chemiczne o bardzo zróżnicowanej budowie chemicznej, które wykazują różnorodne działanie na organizmy żywe. W artykule opisano badania i analizy technologiczne wykonane w stacji pilotowej. Miały one na celu sprawdzenie, czy ozonowanie ścieków wypływających z konwencjonalnej oczyszczalni w technologii firmy WOFIL, jest skuteczną metodą usuwania ze ścieków określonych związków, należących do grupy farmaceutyków. W badaniach osiągnięto bardzo wysoką skuteczność usuwania diklofenaku.

Słowa kluczowe: farmaceutyki, diklofenak, oczyszczanie ścieków, ozon, ozonowanie, stacja pilotowa.

In recent years, more and more attention has been paid to the problem of pharmaceuticals entering the natural environment, in particular to waters, which are afterwards a source of drinking water. Pharmaceuticals are chemical compounds with a very diversified chemical structure and they cause various effects on living organisms. The article describes the research and technological analysis carried out on a pilot plant. The research has been done to check whether the ozonation of wastewater flowing out of the conventional wastewater treatment plant that was proceeded in WOFIL technology is an effective method of removal of certain compounds from wastewater, especially pharmaceuticals. In the tests there was achieved a very high efficiency of diclofenac removal.

Keywords: pharmaceuticals, diclofenac, wastewater treatment, ozone, ozonation, pilot plant.

Wstęp

Farmaceutyki to aktywne biologicznie związki, stosowane głównie w medycynie i weterynarii. Do tej grupy należą tysiące związków chemicznych o specyficznych właściwościach biologicznych i fizykochemicznych [11], a liczba ta będzie ciągle rosła, z uwagi na to, iż zarówno medycyna, jak i weterynaria, cały czas starają się znaleźć nowe sposoby leczenia chorób. Duże zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych tych substancji i ich złożona budowa chemiczna często powodują, że są one bardzo trudne do wykrycia i następnie do usunięcia ze środowiska [13].

Naukowcy od wielu lat zwracają uwagę na duży wpływ oddziaływania przemysłu farmaceutycznego na środowisko naturalne. Obecność w nim farmaceutyków jest bardzo niebezpieczna nie tylko dla ludzi, ale także dla roślin i zwierząt. Jedną z najważniejszych dróg przedostawania się tych związków do wód jest ich występowanie w ściekach oczyszczonych

wypływających z oczyszczalni ścieków. Dzieje się tak dlatego, że w większości procesów stosowanych obecnie do oczyszczania ścieków usuwa się tylko niewielką część związków należących do szerokiej grupy mikrozanieczyszczeń. W związku z tym najbardziej oczywistym rozwiązaniem tego problemu było opracowanie metody, umożliwiającej całkowite ich wyeliminowanie z odpływu z oczyszczalni. Ze względu na to, iż farmaceutyki i ich metabolity to jedne z najtrudniejszych zanieczyszczeń do usunięcia z wody lub ścieków [12], konieczne jest przeprowadzenie badań, w celu znalezienia skutecznych metod ich usuwania. Wykazano, że zastosowanie technologii, takich jak: procesy membranowe, adsorpcja na granulowanym węglu aktywnym, czy metody pogłębionego utleniania, w tym ozonowanie, mogą być efektywne w usuwaniu mikrozanieczyszczeń [1]. Obecnie, wyzwaniem jest takie opracowanie sposobów prowadzenia tych procesów, aby osiągnąć jak największą skuteczność usuwania tych

związków, zapewniając jak największy poziom bezpieczeństwa wody dla ludzi oraz całego środowiska naturalnego.

Pionierem w usuwaniu farmaceutyków ze ścieków jest Szwajcaria. W styczniu 2016 roku wprowadzono tam w życie nową ustawę, której głównym celem jest polepszenie jakości wód powierzchniowych, między innymi poprzez zmniejszenie ilości farmaceutyków w odpływach z oczyszczalni ścieków [2]. Zgodnie z tą ustawą, w przeciągu kolejnych 20 lat, sto z istniejących około siedmiuset oczyszczalni ścieków w Szwajcarii będzie musiało wprowadzić do ciągu technologicznego proces, który umożliwi usuwanie mikrozanieczyszczeń, w tym w szczególności pozostałości farmaceutyków.

W celu zapewnienia skuteczności rozwiązań stosowanych w tych oczyszczalniach ścieków, wyszczególniono listę 12 substancji wskaźnikowych, które muszą być usuwane ze skutecznością, uśrednioną dla wszystkich substancji, wynoszącą co najmniej 80%. Tę grupę tworzą między innymi

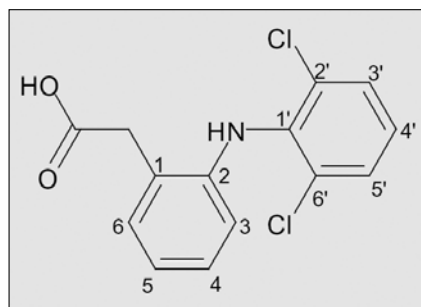
związki, takie jak: diklofenak, karbamazepina i citalopram.

Wybrano właśnie te związki z uwagi na to, iż są one w niewielkim stopniu biodegradowalne, przez co są w bardzo małym stopniu usuwane w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków [2].

Konsekwencją prac badawczych i legislacyjnych prowadzonych w Szwajcarii, dotyczących obecności farmaceutyków w wodach naturalnych, było między innymi zmodernizowanie oczyszczalni ścieków Neugut w miejscowości Dübendorf (105000 RLM). Jest to pierwsza oczyszczalnia ścieków w Szwajcarii, w której wprowadzono proces ozonowania na pełną skalę, w celu usuwania farmaceutyków ze ścieków. Oczyszczalnię otwarto w marcu 2014 r. i aktualnie usuwa ona około 80-90% wszystkich mikrozanieczyszczeń, oraz w znacznej liczbie eliminuje bakterie i wirusy z 20-50 milionów litrów ścieków dziennie.

Diklofenak

Diklofenak to powszechnie stosowany niesteroidowy lek przeciwzapalny (NLPZ), z grupy pochodnych kwasu octowego [8]. Wzór chemiczny diklofenaku to $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ [14]. Diklofenak charakteryzuje się silnym działaniem przeciwzapalnym, przeciwgorączkowym i przeciwbólowym [8].



Rys. 2.1
Struktura cząsteczki diklofenaku [14]

Według danych, w Polsce w roku 2000, zużyto 20 879 kg tej substancji, natomiast w Niemczech w roku 2001 aż 49000 kg [6]. Stopień wchłaniania diklofenaku przez organizm zmienia się, ponieważ jest zależny od formy leku. Po spożyciu doustnym biodostępność leku wynosi od 30 do 80%, średnio 50% [8], co wpływa na to, że stosunkowo duża ilość leku nie jest metabolizowana i po przejściu w stanie niezmienionym przez organizm przedostaje się do kanalizacji. W Polsce, diklofenak jest składnikiem takich preparatów znajdujących się w sprzedaży, jak: Diclac, Naklofen czy Voltaren [8].

Przeciętna skuteczność usuwania diklofenaku w oczyszczalniach ścieków wykorzy-

stujących technologię osadu czynnego wynosi od 0 do 80%, jednakże najczęściej wynosi ona od 21 do 40%. Jest ona spowodowana zjawiskiem adsorpcji na kłaczkach osadu [9]. Powoduje to, że na przykład w ściekach oczyszczonych w Niemczech, mediana wykrywanych stężeń diklofenaku jest równa 1500 ng/dm^3 , natomiast maksymalne wykryte stężenie wyniosło 10000 ng/dm^3 . Natomiast w wodach powierzchniowych za naszą zachodnią granicą, te wartości wynoszą 30 ng/dm^3 oraz 470 ng/dm^3 [6]. W Polsce, wykrywane stężenia diklofenaku w wodach powierzchniowych mieszczą się w zakresie od 17 do 486 ng/dm^3 [10].

Ozonowanie jako metoda usuwania farmaceutyków

Wiele testów pilotażowych dowiodło, że ozonowanie ma wysoki potencjał utleniania farmaceutyków w wodzie i ściekach i jest uważane za najbardziej perspektywiczną i skuteczną metodę, którą można wprowadzić w skali technicznej do już istniejących oczyszczalni ścieków.

Mikrozanieczyszczenia mogą być utleniane nie tylko przez bezpośrednie działanie ozonu na cząsteczkę, ale także poprzez działanie rodników hydroksylowych $\cdot\text{OH}$. Te dwa utleniacze znacznie różnią się pod względem reaktywności, ze względu na to, iż ozon działa wyłącznie na wybrane, natomiast rodniki bardzo szybko reagują z szerokim spektrum grup funkcyjnych [5].

Tab. 4.1 Wyniki oznaczeń wybranych farmaceutyków w próbkach ścieków surowych i oczyszczonych [3]

Rodzaj farmaceutyku	Oznaczone stężenia związków			
	Ścieki surowe 1	Ścieki surowe 2	Ścieki oczyszczone 1	Ścieki oczyszczone 2
Diklofenak	2203,5 ng/l	1922,7 ng/l	3472,3 ng/l	3185,0 ng/l
	2063,1 ± 198,6 ng/l		3328,6 ± 203,1 ng/l	
Ibuprofen	8033,1 ng/l	7416,0 ng/l	< MDL	< MDL
	7724,5 ± 436,3 ng/l		-	
Naproksen	4615,3 ng/l	4863,3 ng/l	< MDL	< MDL
	4739,3 ± 175,4 ng/l		-	
4-hydroksy-diklofenak	2757,9 ng/l	3235,9 ng/l	3796,0 ng/l	3559,9 ng/l
	2996,9 ± 338 ng/l		3677,9 ± 167 ng/l	

MDL – Method Detection Limit, czyli granica wykrywalności metody.

W przypadku wykorzystywania ozonowania do usuwania farmaceutyków ze ścieków, konieczne jest prowadzenie tego procesu na dobrze oczyszczonych ściekach. Chodzi o to, aby wykorzystać silne działanie utleniające ozonu w kierunku dedykowanych do tego zanieczyszczeń, a nie tych, które mogą być usunięte przy użyciu klasycznych metod oczyszczania ścieków. Substancje w cieczy „konkurują ze sobą” o ozon, czyli w przypadku podwyższonych stężeń określonych substancji, może się okazać, że nie wystarczy go do

utlenienia farmaceutyków. Pokazuje to jak ważne dla skuteczności ozonowania są wszystkie procesy technologiczne wykorzystywane w oczyszczalni ścieków przed tym procesem. Niskie wartości OWO i azotynów są kluczowe w przypadku ozonowania. Jest to spowodowane tym, że większa ilość materii organicznej, jak i opisywanej formy azotu, automatycznie wpływa na konieczność stosowania większych dawek ozonu, aby osiągnąć wysoką skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieków.

Zastosowanie procesu ozonowania w oczyszczaniu ścieków powinno zostać poprzedzone dokładnym oszacowaniem bezpieczeństwa prowadzenia tego procesu. Jest to związane z tym, iż reakcje ozonu w niektórych cieczach mogą prowadzić do powstawania potencjalnie toksycznych produktów ubocznych procesu ozonowania. Także z tego względu, zaleca się wprowadzanie instalacji wykorzystujących ozon, razem z następującym po nich biologicznym aktywnym procesem, jak na przykład filtracja na złożach zwirowo piaskowych.

Badania nad usuwaniem farmaceutyków ze ścieków

W oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w województwie śląskim, w lutym 2018 roku, przeprowadzono badania obecności kilku farmaceutyków w ściekach surowych oraz wypływających z osadnika wtórnego.

Otrzymane wyniki prezentują wysokie stężenia w ściekach dopływających takich związków, jak: naproksen, diklofenak, ibuprofen oraz 4-hydroksy-diklofenak. Wymienione w tabeli związki to popularne farmaceutyki, dlatego ich wykrycie w ściekach nie jest zaskoczeniem, jednak ich stężenia już tak. Otrzymane wyniki wskazują na to, iż pomimo poboru próbek w niewielkich odstępach czasu, wyniki znacząco różnią się od siebie. Bardzo interesujące wyniki otrzymano badając ścieki oczyszczone i porównując je ze stężeniami farmaceuty-

ków wykrytych w ściekach surowych. W przypadku ibuprofenu oraz naproksenu zaobserwowana została niemalże 100% skuteczność usuwania po klasycznych metodach oczyszczania ścieków. Jest to związane głównie z pracą reaktora biologicznego, choć badania wykazały, że już w części mechanicznej oczyszczalni ścieków może zostać usunięta część wyżej wymienionych farmaceutyków. Stężenia diklofenaku oraz 4-hydroksydiklofenaku w ściekach oczyszczonych były większe niż w ściekach surowych. Wpływ na to ma najprawdopodobniej nierównomierność stężeń farmaceutyków w ściekach dopływających do oczyszczalni, choć rezultaty te mogą mieć także inne podłoże.

Oczyszczalnia ścieków, w której przeprowadzono badania charakteryzuje się obciążeniem wyrażonym wartością RLM równą 125 000. Oczyszczane są ścieki dopływające do oczyszczalni kolektorem ogólnospławnym, dopływ średni dobowy wynosi 25 000 m³/d. W skład linii oczyszczania ścieków wchodzi takie urządzenie, jak: kraty, piaskowniki, osadnik wstępny, wielofazowy reaktor biologiczny w układzie JHB oraz osadniki wtórne.

Opis stacji pilotowej

Stacja pilotowa jest zespołem urządzeń odwzorowujących rzeczywiste procesy technologiczne możliwe do wykorzystania w oczyszczaniu ścieków. Urządzenie zostało wyprodukowane przez polską firmę Wofil Robert Muszański. Jest to urządzenie wykorzystywane do prowadzenia badań, które może być używane do precyzyjnego projektowania kompletnych instalacji wraz z doбором parametrów pracujących urządzeń. Na potrzeby badań wykorzystano stację pilotową, która pozwala na zastosowanie następujących procesów w oczyszczaniu ścieków:

- stopniowanie napowietrzania powietrzem zjonizowanym;
- filtracja I stopnia na złożu żwirowo-piaskowym;
- ozonowanie pośrednie w wielostopniowych kolumnach kontaktowych ograniczających zużycie ozonu;
- filtracja II stopnia na złożu żwirowo-piaskowym;
- filtracja na złożu z węgla aktywnego.

Ścieki oczyszczone doprowadzane są ciśnieniowo do stacji pilotowej, gdzie w wejściu mierzone i regulowane jest natężenie przepływu. Ciecz wpływa do aeratora, w którym następuje proces usunięcia potencjalnie występujących cząstek rozpuszczonych gazów oraz stopniowanie napowietrzania ścieków powietrzem zjonizowanym. Ma to na celu wstępne utlenie-

nie niektórych związków w cieczy. Z uwagi na wykorzystywanie w aeratorze powietrza zjonizowanego, skuteczność prowadzenia procesów napowietrzania jest wyższa, niż w przypadku wykorzystywania zwykłego powietrza.

Po procesie napowietrzania, woda jest tłoczona do kolejnego procesu technologicznego jakim jest filtracja I stopnia na złożu żwirowo-piaskowym. Wewnątrz filtra wykorzystano wysokiej jakości naturalny piasek kwarcowy. Następnie ścieki przepływają do bloku ozonowania.

W bloku ozonowania, ścieki przepływają przez mieszacz statyczny i dopływają do pierwszej kolumny kontaktowej, którą zaczynają wypełniać. Konstrukcja kolumn pozwala na ustalenie tego samego czasu kontaktu dla różnych przepływów, jak i różnego czasu kontaktu dla takiego samego przepływu, co jest niezwykle ważne przy badaniach pilotowych procesu ozonowania. Jest to rozwiązanie, które zapewnia stały czas kontaktu ścieków z ozonem, przy zmiennych przepływach. Żadne ze stosowanych rozwiązań na świecie nie pozwala na uzyskanie takiego efektu. Przykładowo, w omawianej wcześniej oczyszczalni ścieków w Szwajcarii, czas kontaktu ścieków z ozonem waha się od 13 do 43 minut

Rys. 4.1
Lokalizacja badań w oczyszczalni ścieków



(McArdell, 2018), co zwiększa prawdopodobieństwo powstania szkodliwych produktów ozonowania. Natomiast w rozwiązaniu WOFIL układ wprowadzania ozonu zapewnia precyzyjną pracę systemu oraz bezpieczeństwo prowadzenia procesu.

Rys. 4.2
a) Sposób podłączenia i lokalizacja stacji pilotowej
b) Stacja badawcza do usuwania farmaceutyków ze ścieków znajdująca się w samochodzie ciężarowym



Ozon wytwarzany jest w generatorze ozonu chłodzonym powietrzem. Ozonator jest urządzeniem pracującym w technologii nietermicznej plazmy, w którym możliwa jest płynna regulacja mocy w zakresie wydajności od 1–100%. Do wytwarzania ozonu wykorzystywany jest czysty tlen wytwarzany na miejscu przez wytwornicę tlenu. W procesie ozonowania, ozon desorbujący z nadłustra cieczy w kolumnach kontaktowych jest mieszany z filtrowanym powietrzem, tworząc w ten sposób powietrze zjonizowane. Jest ono wprowadzane do aeratora w systemie stopniowania procesów utleniania

Po procesie ozonowania, ścieki poddawane są kolejnemu procesowi technologicznemu, którym jest filtracja II stopnia na złożu żwirowo-piaskowym. Ma ona za zadanie usunięcie produktów procesu utleniania i odpowiednie przygotowanie ścieków do kolejnych procesów takich, jak: filtracja na węglu aktywnym i opcjonalnie dezynfekcja na lampach UV.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono w dniu 14 czerwca 2018 r., w godzinach porannych, w oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w województwie śląskim. Stacja pilotowa w trakcie testów umieszczona była na

samochodzie ciężarowym, który został ustawiony w pobliżu kanału wylotowego z oczyszczalni, którym przepływają ścieki po osadniku wtórnym.

W kanale odpływowym umieszczono matę zatapialną pompę do ścieków,

która tłoczyła ścieki do beczki znajdującej się w pobliżu samochodu. W beczce umieszczono drugą pompę zatapialną, która doprowadzała ścieki na wejście stacji pilotowej.

Przewód tłoczny pompy w beczce podłączono do wejścia stacji pilotowej. Badania przeprowadzono przy natężeniu przepływu ścieków równym 1 m³/h. Badania były prowadzone przy ustalonej dawce ozonu i stałym czasie kontaktu. Wielkość obciążenia urządzeń technologicznych dostosowano do wartości z badań prowadzonych w Szwajcarii, aby porównawczo sprawdzić efektywność całego procesu.

Przyjęto, że stacja pilotowa pracować będzie według dwóch schematów przedstawionych poniżej, w tabeli 4.2. Stację przed włączeniem ustawiono wg pierwszego schematu pracy.

Tab. 4.2 Schematy pracy stacji pilotowej w trakcie badań

Schemat I	Schemat II
Napowietrzanie	Napowietrzanie
Filtracja na złożu żwirowo-piaskowym	Filtracja na złożu żwirowo-piaskowym
Ozonowanie	Ozonowanie
Filtracja na złożu żwirowo-piaskowym	Filtracja na złożu węglowym

Po pierwszym włączeniu stacji, pracowała ona według pierwszego schematu przez około 2 godziny. Najpierw pobrano próbki ścieków surowych. Następnie, przystąpiono do pomiaru ozonu resztkowego po procesie ozonowania. Badanie to miało na celu sprawdzenie, jaka ilość dozowanego ozonu do cieczy pozostaje w nim po procesach utleniania w kolumnach kontaktowych. W kolejnym kroku pobrano próbki ścieków po procesie ozonowania a następnie, po II stopniu filtracji na złożu żwirowo-piaskowym.

Po pobraniu wszystkich próbek z pracy stacji według pierwszego schematu, przedstawiono ją na pracę według schematu drugiego. Konieczne było odczekanie niezbędnego czasu, który pozwolił na to, aby ścieki przepłynęły przez filtr węglowy. Ponownie skontrolowano stężenie ozonu resztkowego po procesie ozonowania. Następnie, przystąpiono do poboru próbek ścieków po procesie filtracji na złożu z węgla aktywnego.

Analiza wyników

Badanie stężenia ozonu resztkowego w ściekach przeprowadzono dwukrotnie w odstępie 45 minut według każdego ze schematów pracy stacji pilotowej. Wartość ozonu resztkowego w trakcie badań utrzymywała się na stałym poziomie. Było tak niezależnie od realizowanego schematu

pracy instalacji pilotowej, co wskazuje na bardzo zbliżone parametry ścieków wypływających z osadnika wtórnego w czasie oraz stabilną pracę układu. Odpowiednie dobranie dawki ozonu ma duże znaczenie dla skuteczności procesu i powinno być przeprowadzane przez doświadczoną w tym osobę.

Próbki ścieków pobrano do przezroczystych, plastikowych butelek, o pojemności 500 ml. każda. Dzięki temu możliwe było zaobserwowanie zmiany barwy cieczy po przeprowadzonych procesach. Ścieki surowe charakteryzowały się delikatnie żółtawą barwą, która w dużym stopniu została zredukowana po procesie ozonowania. Można było spodziewać się takiego efektu, z uwagi na to, iż ozonowanie jest jedną ze skuteczniejszych metod usuwania barwy z cieczy. Po procesie filtracji na złożu piaskowym barwa była niemalże identyczna jak po ozonowaniu. Z drugiej strony, ścieki przefiltrowane na złożu z węgla aktywnego nie były tak przezroczyste, jak te bezpośrednio po utlenianiu ozonem. Prawdopodobnie, związane jest to z bardzo krótkim czasem pracy filtra węglowego i procesem przedostawania się mikroskopijnej frakcji materiału filtracyjnego przez filtr. Złożę z węgla aktywnego po wpracowaniu wpłynęłoby na redukcję barwy ścieków. Dodatkową rzeczą, którą zaobserwowano w butelkach było występowanie bardzo drobnej, białej zawiesiny w próbce ścieków po osadniku wtórnym. Potwierdziło to sens stosowania filtracji I stopnia na złożu żwirowo-piaskowym przed procesem ozonowania, z uwagi na to, iż w jego trakcie zostaje usunięta wspomniana zawiesina, która powodowałaby zwiększenie zapotrzebowania na ozon w procesie utleniania zanieczyszczeń.

Tab. 5.1 Wyniki badań stężenia azotynów i bromianów w ściekach oraz wynik pomiaru temperatury ścieków

Rodzaj próbki	Badany parametr		
	Azotyny	Bromiany	Temperatura
Ścieki surowe	0,479 mg NO ₂ /l	< 0,003 mg/l	19,8 °C
Ścieki po ozonowaniu	0,060 mg NO ₂ /l	-	20,9 °C
Ścieki po filtracji na złożu żwirowo-piaskowym	0,064 mg NO ₂ /l	-	21,0 °C
Ścieki po filtracji na złożu węglowym	0,049 mg NO ₂ /l	< 0,003 mg/l	21,3 °C

Badanie stężenia azotynów w ściekach przeprowadzono dla każdej z pobranych w trakcie badań próbek. Azotyny bardzo szybko reagują z ozonem, są utleniane do azotanów. Dlatego możliwe jest wystąpienie sytuacji, w której podwyższone stężenie azotynów w ściekach spowoduje spadek skuteczności usuwania farmaceutyków.

W powyższej tabeli widać, że stężenie azotynów w ściekach po osadniku wtórnym jest niemalże na poziomie, dla którego zalecane jest stosowanie podwyższo-

nych dawek ozonu. Skuteczność usuwania azotynów w procesie ozonowania, była na poziomie około 88 %. Zauważalny jest niewielki wzrost stężenia jonów NO₂ – po filtracji na złożu żwirowo-piaskowym, co może mieć związek z małymi różnicami w jakości ścieków surowych w czasie badania lub niepewnością pomiarową przy użyciu spektrofotometru.

Badanie stężenia bromianów w ściekach przeprowadzono wyłącznie dla próbek ścieków surowych oraz po procesie filtracji na złożu z węgla aktywnego. Badanie to pozwoliło sprawdzić czy zadana dawka ozonu i ustalony czas kontaktu nie spowodowały zwiększenia stężenia bromianów jako wskaźnika substancji związków kancerogennych.

Jak widać w tabeli 5.1, stężenie bromianów w ściekach surowych oraz po procesie filtracji jest poniżej granicy wykrywalności metody. Wyniki te wskazują na to, że zastosowanie ozonowania jako metody usuwania farmaceutyków w oczyszczalni jest możliwe. Z uwagi na to, iż nie wykonano badania bromków w ściekach surowych, nie jest możliwe ustalenie czym spowodowany jest brak bromianów po procesie ozonowania. Korzystny wpływ na ograniczenie powstawania bromianów ma także zawartość materii organicznej oraz jonów amonowych w ściekach po osadniku wtórnym.

Bezpośrednio po pobraniu każdej z próbek wykonano pomiar temperatury każdej z nich. Założono, że temperatura ścieków może mieć duży wpływ na usuwanie farmaceutyków. Jest to związane z tym, że rozpuszczalność ozonu w wodzie maleje wraz ze wzrostem temperatury cieczy [4]. Oznacza to, że im wyższa temperatura ścieków, tym większa jest wymagana

dawka ozonu do skutecznego przeprowadzenia procesu. Na podstawie powyższych wyników, można zaobserwować, że temperatura oczyszczanych ścieków była stosunkowo wysoka. Dlatego dawka ozonu musi być dopasowana także do tego parametru lub powinien być zastosowany system chłodzenia ścieków w przepływie.

Badanie stężenia diklofenaku w ściekach przeprowadzono dla każdej z pobranych w trakcie badań próbek. Do roku 2018, w Polsce nie istniały żadne rozporzą-

dzenia dotyczące dopuszczalnych wartości tego parametru w ściekach oczyszczonych i najprawdopodobniej, w najbliższym czasie sytuacja ta nie ulegnie zmianie. Zdecydowano się na badanie stężenia diklofenaku, z uwagi na jego występowanie w odpływie z oczyszczalni, co potwierdziły badania przeprowadzone około pół roku wcześniej. Ozon, ze względu na swoje utleniające właściwości, powinien powodować obniżenie stężenia diklofenaku.

Tab. 5.2 Wyniki badań stężenia diklofenaku w ściekach

Badany parametr	Rodzaj próbki	Wynik
Diklofenak	Ścieki surowe	114 ng/l
	Ścieki po ozonowaniu	< 2 ng/l
	Ścieki po filtracji na złożu żwirowo-piaskowym	< 2 ng/l
	Ścieki po filtracji na złożu węglowym	< 2 ng/l

Pierwszym wnioskiem jaki nasuwa się obserwując wyniki badań zebrane w powyższych tabelach jest fakt, iż stężenie diklofenaku w ściekach po osadniku wtórnym było mniejsze, niż te wykryte w lutym 2018 roku. Stężenie diklofenaku w trakcie prowadzenia badań w stacji pilotowej było mniejsze aż o 3 214,6 ng/l, co oznacza, że w zimie było go o około 2800% więcej, niż w lecie. Jednym z czynników mających wpływ na te różnice ma pora roku. W zimie więcej ludzi choruje, co przekłada się na wykorzystywanie większej ilości farmaceutyków, a to automatycznie ma wpływ na wysokość ich stężeń w ściekach, w szczególności diklofenaku. Dodatkowym czynnikiem jest to, iż do oczyszczalni ścieki dopływają kolektorem ogólnospawnym, co oznacza, że ścieki sanitarne wymieszane są z deszczowymi. W wodzie opadowej do tej pory nie odnotowano wykrywalnych stężeń farmaceutyków, co oznacza, że rozcieńczenie ścieków sanitarnych, opadowymi, powoduje zmniejszenie wykrywalnej ilości diklofenaku. Przez kilka dni poprzedzających testy pilotowe instalacji usuwania farmaceutyków ze ścieków, na tym terenie występowały intensywne opady deszczu.

Jak widać w tabeli, proces ozonowania o parametrach zadanych w opisywanych badaniach pilotowych spowodował redukcję stężenia diklofenaku. Granica wykrywalności metody, określającej stężenie tego leku w ściekach, jest na poziomie 2 ng/l, dlatego wynik po procesie utleniania ozonem określono jako niższy od tej wartości. W trakcie badań osiągnięto skuteczność usuwania diklofenaku ze ścieków na

poziomie około 98%, po samym procesie ozonowania. Z uwagi na granicę wykrywalności metody, nie było możliwe ustalenie czy stężenie diklofenaku jest dodatkowo redukowane w trakcie filtracji na złożu żwirowo-piaskowym oraz węglowym. Mimo tego, zastosowanie jednego z tych procesów jest konieczne, w celu usunięcia ze ścieków produktów utleniania. Przeprowadzone badania potwierdziły bardzo wysoką skuteczność usuwania diklofenaku, co wskazuje na to, iż technologia przyjęta dla stacji pilotowej spełnia swoją rolę oraz parametry procesu ozonowania były odpowiednio dobrane. Obserwując wyniki badań usuwania diklofenaku, zaczęto rozważać, czy w przypadku tak niskiego stężenia tego związku, nie został on całkowicie utleniony już w procesie napowietrzania powietrzem zjonizowanym. Z uwagi na to, iż w trakcie badań nie pobrano próbki ścieków bezpośrednio po tym procesie, nie można tego potwierdzić, jednakże jest to teza, która powinna zostać sprawdzona w kolejnych badaniach.

Podsumowanie i wnioski

Z uwagi na nie do końca poznaną toksyczność ciągłego oddziaływania farmaceutyków na środowisko, konieczne jest podjęcie działań zmierzających do ich usunięcia, już nie tylko w skali badawczej, ale w skali technicznej. Jest to problem, który dotyczy całego świata i z biegiem czasu będzie coraz poważniejszy z uwagi na ciągły rozwój medycyny oraz przemysłu farmaceutycznego, wzrost liczby ludności oraz chorób.

Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno właściwości ozonu, jak i uwarunkowania technologiczne jego stosowania, umożliwiają jego efektywne wykorzystanie do usuwania farmaceutyków ze ścieków, a szczególnie diklofenaku. Z uwagi na duże zróżnicowanie matrycy ścieków wypływających z osadników wtórnych, konieczne jest indywidualne opracowanie procesu dla każdej z oczyszczalni. Wprowadzenie dodatkowych procesów oczyszczania ścieków w celu usuwania z nich farmaceutyków, powinno być poprzedzone przeprowadzeniem badań pilotowych, najlepiej w okresie jesienno-zimowym. W ich trakcie powinno być określone bezpieczeństwo wprowadzenia procesu oraz jego optymalne parametry, które zapewnią wysoką skuteczność działania.

Wykonanie badań procesu w skali technicznej, potwierdzających skuteczność ozonowania jako metody usuwania farmaceutyków ze ścieków, to duże wyzwanie technologiczne, logistyczne i finansowe.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano bardzo satysfakcjonujące wyniki, osiągając 98% skuteczność redukcji stężenia diklofenaku. Dodatkowo nie zaobserwowano wzrostu stężenia bromianów, które mogą być ubocznym efektem procesu ozonowania i są dobrym wskaźnikiem powstawania ubocznych produktów utleniania.

Dalsze badania powinny być kierowane w stronę optymalizacji procesu ozonowania, dostosowania jego pracy do dużej zmienności przepływów w oczyszczalniach ścieków oraz ograniczania powstawania produktów ubocznych procesu.

Niestety, często panuje przekonanie, że osiąganie parametrów ścieków oczyszczonych zgodnych z rozporządzeniami jest wystarczające. Prawidłową praktyką powinno być dążenie do ciągłego polepszania parametrów fizykochemicznych ścieków oczyszczonych, a nie zwykłe zadawanie się spełnieniem ustawowego minimum, także z uwagi na to, iż nie wiadomo jakie zmiany w ustawodawstwie przyniesie przyszłość. Jeśli chodzi o mikrozanieczyszczenia, konieczne jest, aby kolejne kraje europejskie, w tym Polska, a w dalszej perspektywie wszystkie kraje świata wprowadziły normy i dokumenty prawne odpowiadające tym, ustanowionym w 2016 roku w Szwajcarii. Powinny one określać dopuszczalne stężenia kilku farmaceutyków przedostających się przez oczyszczalnie ścieków do ekosystemów. Bez takich regulacji prawnych miasta oraz przedsiębiorstwa wod-kan najprawdopodobniej nie będą inwestować wystarczającej ilości pieniędzy w takie rozwiązania technologiczne w oczyszczalniach ścieków, które zapewnią usuwanie farmaceutyków. Wprowadzenie omawianych regulacji prawnych przyniosłoby podobny skutek, jak w przypadku zaostrzenia wymagań dla ilości azotu i fosforu w odpływie z oczyszczalni ścieków, które np. w Polsce wymusiły inwestycje w bardziej efektywne oczyszczalnie ścieków, co pośrednio pozytywnie wpłynęło na zdrowie ludzi. Niestety, bez takich rozwiązań za kilkanaście lat możemy doprowadzić do nieodwracalnych zmian w środowisku, wywołanych przez nadmierną ilość farmaceutyków w wodach.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BOGDANOWICZ A., WAŚOWSKI J. *Efektywność usuwania farmaceutyków i ich metabolitów w procesach uzdatniania wody*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Luty 2018.
- [2] BOURGIN M., BECK B., BOEHLER M., BOROWSKA E., FLEINER J., SALHI E., TEICHLER R., VON GUNTEN U., SIEGRIST H., MCARDLELL C. S. *Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological*

- post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products.* Water research 129 (2018) 486-498.
- [3] GRĘŻLIKOWSKA M. *Bezpieczna siła ozonu z zastosowaniem systemu SPID w Wodociągach Jaworzno sp. z o.o.* Kierunek Wod-Kan, 2/2018.
- [4] GUZEL-SEYDIM Z. B., GREENE A.K., SEYDIM A.C. *Use of ozone in the food industry.* Lebensm.-Wiss. u.-Technol. 37. 2004.
- [5] HUBER M. M., GÖBEL A., JOSS A., HERMANN N., LÖFFLER D., MCARDELL C. S., RIED A., SIEGRIST H., TERNES T.A., VON GUNTEN U. *Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study.* Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 4290 – 4299.
- [6] *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management.* red. TERNES T. A., JOSS A. IWA Publishing, Londyn, 2006. ISBN10 :1843390930
- [7] MCARDELL C. S. *Efficiency of ozone technology for removal of micropollutants (including antibiotics) on the example of the upgraded wastewater treatment plant in Dübendorf, Switzerland.* W: III Konferencja Naukowa "Ozon w Polsce", Józefów, 2018.
- [8] MUTSCHLER E., GEISLINGER G., KROEMER H. K., RUTH P., SCHAEFER-KORTING M. *Mutschler Farmakologia i Toksykologia.* Wydawnictwo MedPharm Polska, 2010. ISBN 978-83-60466-81-0
- [9] SZYMONIK A., LACH J. *Obecność farmaceutyków w wodach powierzchniowych i przeznaczonych do spożycia.* W: Proceedings of ECOpole, 2013;7(2).
- [10] SZYMONIK A., LACH J. *Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych.* Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2012, t. 15, nr 3, s. 249-263.
- [11] WĘGRZYN A., MACHURA M., ŻABCZYŃSKI S. *Możliwości usuwania środków cieniujących ze ścieków.* Ochrona Środowiska Vol. 37 nr 1, 2015.
- [12] WONTORSKA K., WAŚSOWSKI J. *Problematyka usuwania farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Styczeń 2018.
- [13] WYDRO U., WOŁĘJKO E., STRUK-SOKOŁOWSKA J., PUCHLIK M. *Pozostałości farmaceutyków w środowisku oraz możliwości ich usuwania.* 2016.
- [14] ZHANG Y., GEIßEN S.-U., GAL C. *Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies.* Chemosphere 73, (2008), 1151-1161.

