



arch. Wodociągów Jaworzno sp. z o.o.

Usuwanie farmaceutyków ze ścieków

Instalacja służąca usuwaniu farmaceutyków ze ścieków

Na terenie oczyszczalni ścieków w Jaworznie wdrożono projekt „Opracowanie innowacyjnej metody usuwania farmaceutyków ze ścieków”.

Wytyczne UE w zakresie ograniczenia emisji mikrozanieczyszczeń do środowiska wynikają z Ramowej Dyrektywy Wodnej¹ i środowiskowych norm jakości². Ponadto Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE wdrożyła tzw. listę obserwacyjną substancji niebezpiecznych. Powyższe wytyczne w kwestii strategii zapobiegania i ograniczania wprowadzania farmaceutyków do środowiska zalecają stosowanie zasady ostrożności i zasady „zanieczyszczający płaci”. Jednakże w przypadku produkcji/emisji zarówno farmaceutyków, jak i innych mikrozanieczyszczeń nie jest jednoznaczne, kto jest zanieczyszczającym.

W celu ograniczenia emisji mikrozanieczyszczeń promowane są dwa podejścia. Pierwsze dotyczy wprowadzania do obiegu substancji przyjaznych dla środowiska, tzw. działania u źródła (ang. *source and user measures*) – czyli wdrażanie polityki odpo-

”

Odnotowuje się stały wzrost polskiego rynku farmaceutycznego, który jest największym rynkiem w Europie Środkowej i szóstym co do wielkości w Unii Europejskiej.

Znaczna część farmaceutyków w niezmienionej niemal postaci trafia do systemu kanalizacji miejskiej przez toalety i zlewy z gospodarstw domowych, szpitali, domów opieki społecznej itp. oraz z fabryk produkujących farmaceutyki. Skuteczność ich usuwania w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków jest dość ograniczona, zaś ich pełna eliminacja ze strumienia oczyszczanych ścieków stanowi problem, bowiem najczęściej należą one do złożonych związków chemicznych.

wiedzialnej produkcji i odpowiedzialnej konsumpcji, w której produkty zawierające mikrozanieczyszczenia zastępowane są przez inne – łatwo biodegradowalne (tzw. zielona chemia).

Drugie dotyczy ograniczeń na „końcu rury” (ang. *end-of-pipe measures*), czyli ograniczenia emisji mikrozanieczyszczeń do środowiska poprzez stosowanie efektywnych (zaawansowanych)



metod oczyszczania ścieków, zwanych także czwartym stopniem oczyszczania. W przypadku substancji farmaceutycznych, które w ograniczony sposób można zastąpić nieszkodliwymi związkami alternatywnymi, podejście drugie wydaje się bardziej uzasadnione. Jednak obecnie regulacje prawne UE nie określają jednoznacznie dopuszczalnych stężeń mikrozanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do wód odbiornika, a ewentualne przepisy szczegółowe wprowadzane są na poziomie krajów członkowskich.

Odnotowuje się stały wzrost polskiego rynku farmaceutycznego, który jest największym rynkiem w Europie Środkowej i szóstym co do wielkości w Unii Europejskiej⁶. Znaczna część farmaceutyków w niezmiętej postaci trafia do systemu kanalizacji miejskiej przez toalety i zlewy z gospodarstw domowych, szpitali, domów opieki społecznej itp. oraz z fabryk produkujących farmaceutyki. Skuteczność ich usuwania w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków jest dość ograniczona, zaś ich pełna eliminacja ze strumienia oczyszczanych ścieków stanowi problem, bowiem najczęściej należą one do złożonych związków chemicznych. Często nie są biodegradowalne, zaś ich bardzo niskie stężenia wiążą się z ograniczeniami natury kinetycznej w procesach ich usuwania ze ścieków. W efekcie do ich usuwania w możliwie wysokim stopniu konieczne stało się zastosowanie dodatkowych (czwartorzędowych) etapów oczyszczania.

Wiele testów pilotażowych dowiodło, że ozonowanie ma wysoki potencjał utleniania farmaceutyków w wodzie i ściekach i jest uważane za najbardziej perspektywiczną i najszybszą 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 OH⁵.

W przypadku wykorzystywania ozonowania do usuwania farmaceutyków ze ścieków konieczne jest prowadzenie tego procesu na dobrze oczyszczonych ściekach. Chodzi o to,

Tab. 1. Parametry sumaryczne stosowane do oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska³

Parametr	Nazwa skrócona	Znaczenie
Total Organic Carbon (Ogólny Węgiel Organiczny)	TOC (OWO)	Suma węgla zawartego w związkach organicznych
Dissolved Organic Carbon (Rozpuszczony Węgiel Organiczny)	DOC (RWO)	Suma węgla zawartego w związkach organicznych występujących w wodzie przesączonej przez sącze membranowy o wymiarach 0,45 µm

Tab. 2. Zestawienie dawki ozonu względem RWO

Dawka ozonu [g O ₃ /g RWO]	Podsumowanie wyników
0,3	Stacja badawcza – Oczyszczalnia Jaworzno Dąb
0,4-1,16	Przebadano 220 mikrozanieczyszczeń. Szybko reagujące związki były utlenione do poziomu poniżej wykrywalności przy 0,47 g O ₃ /g RWO. Aby utlenić związki wolniej reagujące do > 85%, potrzebna była dawka 0,6 g O ₃ /g RWO. Filtracja na piasku była skuteczną barierą dla NDMA (N-nitrozodimetyloamina) Oczyszczalnia Wüeri – Regensdorf (Szwajcaria)

0,21-1,24	Z siedmiu farmaceutyków szybko reagujące substancje zostały wyeliminowane poniżej wykrywalności przy dawce 0,21 g O ₃ /g RWO. Wolniej reagujące substancje wymagały > 0,6 g O ₃ /g RWO. Modelowanie kinetyczne utleniania dało dokładne wyniki w laboratorium, ale modele w pełnej skali niezmiennie przeszacowały utlenianie wolno reagujących substancji Oczyszczalnia Wüeri – Regensdorf (Szwajcaria)
-----------	--

Źródło: opracowanie własne na podstawie materiałów wewnętrznych oraz literatury⁴

Tab. 3. Zestawienie dawki ozonu

Dawka ozonu [g O ₃ /m ³]	Podsumowanie wyników
6	Stacja badawcza – Oczyszczalnia Jaworzno Dąb Redukcja farmaceutyków > 85%
2,3-9	Zmierzono 70 farmaceutyków i innych mikrozanieczyszczeń na wlocie do oczyszczalni ścieków i na wylocie. Średnio wyeliminowano 50% w standardowym uzdatnianiu. Pozostałe związki usunięto średnio do około 70% przy dawce ozonu wynoszącej 5,7 g O ₃ /m ³ Lozanna (Szwajcaria)

3-7	Łączne stężenie 24 farmaceutyków zmniejszyło się średnio o 78% na dziesięciu oczyszczalniach z dawką ozonu wynoszącą 5 g O ₃ /m ³ . Względna dawka ozonu (g O ₃ /g OWO) miała duży wpływ na eliminację farmaceutyków. Oczyszczalnie: Sternö, Sjöhög, Nyvångsverket, Torekov, Sjölanda, Källby, Ellinge, Kävlinge, Svedala i Västra Stranden (Szwecja)
-----	--

Źródło: opracowanie własne na podstawie materiałów wewnętrznych oraz literatury⁴

aby wykorzystać silne działanie utleniające ozonu w kierunku tych zanieczyszczeń, które nie 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 etapem.

Technologia stosowana w Jaworznie

Wdrożony w oczyszczalni ścieków w Jaworznie projekt „Opracowanie

innowacyjnej metody usuwania farmaceutyków ze ścieków” został dofinansowany przez NFOŚiGW z projektu „Sokół – wdrożenie innowacyjnych technologii środowiskowych”. Całkowity koszt projektu to 2 863 096 zł (w tym 973 096 zł na badania laboratoryjne), a kwota dofinansowania to 1 717 858 zł. Zaprojektowana i wdrożona metoda opiera się na technologii wykorzystującej technologię ozonowania przy zmiennych strumieniach przepływu ścieków. Zadaniem instalacji jest redukcja stężenia farmaceutyków w ściekach w taki sposób, aby ograniczyć powstawanie ubocznych produktów ozonowania, np. bromianów, oraz ograniczyć toksyczność ścieków po procesie utleniania. Badania są prowadzone także w celu optymalizacji procesu pod względem ekonomicznym i energetycznym. Podstawowe scalone bloki technologiczne instalacji to:

- blok poboru ścieków z kanału odpływowego (pompowanie, pomiar mętności, filtracja mechaniczna),
- blok kondycjonowania ścieków (aeracji powietrzem zjonizowanym, filtracji laminarnej),
- blok ozonowania (wielostopniowe kolumny kontaktowe ozonowania do zmiennych przepływów, układ wytwarzania ozonu),
- blok filtracji na złożach kwarcowych i węgla aktywnym,
- blok dezynfekcji UV,
- blok zrzutu ścieków do kanału odpływowego.

Przy wyborze substancji wskaźnikowych do monitorowania farmaceutyków w ściekach kierowano się realnymi możliwościami projektu, czyli z dostępem do niezbędnej aparatury analitycznej, umożliwiającej wykonywanie pomiarów z wystarczającą dokładnością, oraz związanymi z tym kosztami. W Oczyszczalni Jaworzno Dąb ograniczono się do substancji wskaźnikowych, takich jak karbamazepina, diklofenak czy sulfametaksazol. Prowadzono także badania toksyczności na roślinach naczyniowych *Lemna minor* zgodnie z normą OECD Guideline 221 oraz wykonano test Microtox, oparty na wykorzystaniu bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri*.

99

W Oczyszczalni Jaworzno Dąb monitorowano substancje wskaźnikowe, takie jak karbamazepina, diklofenak czy sulfametaksazol. Prowadzono także badania toksyczności na roślinach naczyniowych *Lemna minor* zgodnie z normą OECD Guideline 221 oraz wykonano test Microtox, oparty na wykorzystaniu bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri*.

Z wymienionych bloków technologicznych, od poniedziałku do piątku, pobierane są próbki ścieków na potrzeby analiz laboratoryjnych (6 punktów). Od stycznia 2020 r. do lutego 2021 r. analizie na obecność farmaceutyków zostało poddanych 1340 próbek. Podczas poboru oznaczane są dodatkowo temperatura, ozon resztkowy i pH, notowany jest też chwilowy przepływ ścieków oczyszczonych – wszystko to w celu znalezienia korelacji między panującymi warunkami a stopniem redukcji farmaceutyków.

Ocena skuteczności instalacji

Wstępną ocenę ogólnej skuteczności instalacji przygotowano, opierając się na analizie wyników badań z pierwszego roku projektu i parametrów zawartych w tabeli 1. Tabele 2 i 3 zestawiają stosowane dawki

ozonu podczas prowadzonych badań na Oczyszczalni Jaworzno Dąb względem badań prowadzonych na innych obiektach w Europie.

Dzięki zastosowaniu polskiej unikalnej metody ozonowania ścieków powstała skuteczna i bezpieczna technologia. Dawki ozonu rekomendowane do usunięcia średnio 80% badanych farmaceutyków obniżono w stosunków do stosowanych w innych obiektach w Europie. Ponadto ograniczono toksyczność po procesie oraz tworzenie ubocznych produktów utleniania.

Józef Natonek
prezes Zarządu,
Wodociągi Jaworzno sp. z o.o.

Joanna Stepa
technolog ścieków,
Wodociągi Jaworzno sp. z o.o.

Robert Muszański
Wofil

Źródła:

1. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz. Urz. UE L 327 z 22 grudnia 2000 r.).
2. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady (Dz. Urz. UE L 348/84 z 24 grudnia 2008 r.).
3. Zabiegała B.: *Oznaczanie zawartości węgla całkowitego, całkowitego węgla organicznego oraz węgla nieorganicznego w próbkach środowiskowych z kulometrycznym oznaczeniem końcowym*. Katedra Chemii Analitycznej. Politechnika Gdańska 2002.
4. Nilsson H.: *Application of ozone in wastewater treatment – For mitigation of filamentous bulking sludge and reduction of pharmaceutical discharge*. Media Tryck. Lund 2015, s. 28.
5. Huber M.M., Göbel A., Joss A. i in.: *Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study*, „Environmental Science and Technology” 39(11)/2005, s. 4290-4299.
6. Krajowy przemysł farmaceutyczny, <https://www.producencilekow.pl/krajowy-przemysl-farmaceutyczny/> (dostęp: 12.05.2021).