

Efektywność usuwania wybranych leków na przykładzie instalacji ozonowania oczyszczanych ścieków komunalnych w Jaworznie – badania w skali pilotowej

Removal efficiency of the selected pharmaceuticals from municipal wastewater by ozonation treated in Jaworzno – pilot-scale investigations

Ewa Siedlecka, Andrzej K. Biń, Jan Pawełek, Tomasz Bergel, Beata Szatkowska, Robert Muszański, Michał Kosiniak^{*)}

Słowa kluczowe: farmaceutyki, ścieki, ozonowanie, skala pilotowa

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań nad efektywnością usuwania wybranych farmaceutyków ze ścieków komunalnych w oczyszczalni Jaworzno-Dąb z użyciem procesu ozonowania jako dodatkowego etapu oczyszczania ścieków po etapie oczyszczania mechaniczno-biologicznego. Badania prowadzono stosując innowacyjną technologicznie instalację o skali pilotowej dla wybranych trzech substancji (leków) wzorcowych reprezentujących różny stopień podatności na degradację w środowisku wodnym oraz powszechnie występujących w ściekach komunalnych. Celem badań było sprawdzenie możliwości osiągnięcia skuteczności usuwania badanych pozostałości leków ze ścieków powyżej 80%. Badania prowadzono przez okres ok. 18 miesięcy (do oceny uzyskanych wyników wybrano 9-miesięczny okres stabilnej pracy instalacji) na rzeczywistych ściekach, testując wpływ głównych parametrów procesu (np. dawka ozonu oraz wskaźniki jakościowe ścieków OWO, ChZT) na efektywność eliminacji badanych leków. W badaniach zwrócono też uwagę na ekotoksyczność oczyszczonych ścieków.

Keywords: pharmaceuticals, wastewater, ozonation, pilot-scale

Summary

In this study the results of investigations on removal efficiency of the selected pharmaceuticals from municipal wastewaters in Jaworzno-Dąb wastewater treatment plant using ozonation process as an additional treatment step after mechanical-biological stage have been presented. Investigations have been carried out in a technologically innovative pilot-plant installation for selected three indicator compounds (drugs) representing different degree of their ability to be degraded in aqueous environment and commonly present in wastewaters. The aim of the investigations was to test a possibility of achieving the removal efficiency of the pharmaceuticals from the wastewaters greater than 80%. The investigations were accomplished within the period of ca. 18 months (for the assessment of the results obtained 9 months period of stable operation of the installation had been selected) on real wastewaters testing the impact of main process parameters (e.g. ozone dosage, TOC, COD) on removal efficiency of the studied drugs. During these investigations ecotoxicity of the treated wastewaters has also been examined.

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się badania dotyczące wykrywania, oznaczania oraz usuwania z wód i ścieków mikrozanieczyszczeń, w tym leków. Zarówno w Polsce jak i na świecie obserwuje się wzrost konsumpcji, a tym samym wzrost stężenia leków w ściekach surowych [13], [15], [18]). Wiele leków należy do trudno biodegradowalnych związków i usuwanie ich podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków komunalnych jest nieefektywne, co przekłada się na ich obecność w ściekach oczyszczonych. Wykazano, że najczęściej identyfikowanymi lekami w ściekach są ibuprofen, karbamazepina (CBZ), diklofenak (DCF),

sulfametoksazol (SMX) czy estron. W konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków stopień usuwania karbamazepiny wynosi zwykle poniżej 20% [21]. Raportowane stężenia karbamazepiny mieściły się w zakresie 1–3600 ng dm⁻³ w wodach powierzchniowych, szpitalach i ściekach oczyszczonych. SMX był również często wykrywany zarówno w ściekach jak i wodach powierzchniowych, gruntowych i przeznaczonych do spożycia ze względu na szerokie zastosowanie tego antybiotyku w medycynie i weterynarii oraz niską skuteczność usuwania w oczyszczalniach ścieków [23], [24]. Zwykle stężenia SMX w ściekach oczyszczonych plasowały się w zakresie od 0,3 do 783 ng dm⁻³ [20], [25]. Obecność DCF była często dokumentowana w stężeniach dochodzących do 1,3 µg dm⁻³ [21].

^{*)} prof. dr hab. Ewa Siedlecka – Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, ul. Wita Stwosza 63, 80-306 Gdańsk, prof. dr hab. inż. Andrzej Biń – Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ul. Sozopolka 1/102, 02-758 Warszawa, e-mail: andrzej.bin@outlook.com, prof. dr hab. inż. Jan Pawełek – Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, dr hab. inż. prof. UR Tomasz Bergel – Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, dr inż. Beata Szatkowska – DOT-EKO, Dyzwizjonu 303 lok. 35C/1, 80-462 Gdańsk, dr inż. Robert Muszański, mgr inż. Michał Kosiniak – Wofil, ul. Rzeźniana 10/1, 33-380 Krynica-Zdrój

Podobnie jak DCF, SMX i CBZ były nieefektywnie usuwane przez systemy oczyszczania ścieków. Ponadto, niepokojącym zjawiskiem, które obserwowano, był wzrost stężenia leków w ściekach oczyszczonych. Zjawisko to tłumaczono uwalnianiem leków z metabolitów w procesie oczyszczania, które nie są bilansowane na wejściu do oczyszczalni [5], [19], [22], [27]. Pomimo że leki występują w ściekach i wodach rzek na względnie niskim poziomie stężenia rzędu $10^{-3} - 10^2 \mu\text{g dm}^{-3}$, to ich ilość jest często wystarczająca, aby negatywnie oddziaływać na organizmy żywe [21], [27]. Antybiotyki, takie jak SMX, mogą również przyczynić się do rozprzestrzeniania bakterii opornych na leki [22].

Świadomość negatywnego oddziaływania tych związków na organizmy wodne narastała stopniowo i dopiero pod koniec lat 90. ubiegłego wieku podjęto liczne badania nad metodami ich eliminacji z wody oraz ścieków. Wyniki tych badań doprowadziły do wniosku, że aby zwiększyć skuteczność usuwania farmaceutyków należy przeprowadzić modernizację istniejących oczyszczalni ścieków przez dodanie dalszych stopni oczyszczania. Taką modernizację podejmowano m.in. w Szwajcarii, Szwecji i Niemczech. Poprzedzone to było przeprowadzeniem licznych badań w skali laboratoryjnej i pilotowej. Szczególnie ważny jest etap badań w skali pilotowej, gdzie można przeprowadzić sprawdzenie skuteczności proponowanych rozwiązań technologicznych i ich wariantów dla rzeczywistych ścieków zasilających stację pilotową w dłuższym przedziale czasu, minimum przez rok, aby uzyskać informację o wpływie sezonowości na efekty eliminacji mikrozanieczyszczeń ze ścieków [1], [4], [3], [7], [8], [9], [10], [14], [25], [29].

Ozonowanie jest metodą znaną i wykorzystywaną na skalę przemysłową do uzdatniania wody lub doczyszczenia ścieków oczyszczonych.

W przypadku uzdatniania wody stosujemy ozonowanie wstępne mające na celu m.in. utlenienie i wytrącenie związków żelaza i manganu z wody, obniżenie jej barwy, poprawę własności organoleptycznych (smaku i zapachu), wzrost skłonności do mikroflokulacji, obniżenie potencjału tworzenia się THM-ów, utlenienie związków nieorganicznych (np. cyjanków, siarczków, azotynów), czy obniżenie liczebności glonów.

Stosujemy także ozonowanie końcowe, które najczęściej prowadzi się po etapach koagulacji i filtracji. Zastosowane dawki ozonu mają zapewnić odpowiednią dezynfekcję wody, w szczególności przyczynić się do usunięcia tych najtrudniejszych mikroorganizmów z grupy wirusów oraz Protozoa. Zadaniem ozonowania końcowego jest również utlenienie związków organicznych (np. fenoli, detergentów, pestycydów), obniżenie wartości ChZT i przemiana trudno biodegradowalnych związków w formy biodegradowalne (wzrost BZT). Ma ono również pozytywny wpływ na obniżenie zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) lub zwiększenie zawartości asymilowalnego węgla organicznego (AOC).

Obecnie, technologia ozonowania wzbudza zainteresowanie jako proces usuwania mikrozanieczyszczeń, w tym leków, ze ścieków oczyszczonych biologicznie.

Farmaceutyki (leki) należą do złożonych związków chemicznych, stąd ich degradacja (głównie utlenianie) przebiega w wyniku reakcji z wolnymi rodnikami. Kluczowym są w tym przypadku reakcje z rodnikiem hydroksylowym ($\bullet\text{OH}$). Istotną rolę odgrywa struktura chemiczna farmaceutyków, co ma wpływ na ich reaktywność względem ozonu molekularnego i tym samym na skuteczność ich eliminacji ze środowiska wodnego. Wstępną ocenę reaktywności można dokonać na podstawie znajomości wartości stałej reakcji cząsteczkowego ozonu (drugorzędowej) ze związkiem (k_{O_3}) oraz reakcji tego związku z rodnikami $\bullet\text{OH}$

Tabela 1. Wartości stosunku $k_{\text{O}_3}/k_{\text{OH}}$ dla trzech farmaceutyków wg [26]
Table 1. Values of the ratio $k_{\text{O}_3}/k_{\text{OH}}$ for three drugs acc. to [26]

Związek	k_{O_3}	k_{OH}	$k_{\text{O}_3}/k_{\text{OH}}$
	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-
sulfametoksazol	$2,5 \times 10^6$	$5,5 \times 10^9$	$4,5 \times 10^{-4}$
diklofenak	$1,0 \times 10^6$	$7,5 \times 10^9$	$1,3 \times 10^{-4}$
karbamezapina	$3,0 \times 10^5$	$8,8 \times 10^9$	$3,4 \times 10^{-5}$

(k_{OH}). Jeśli stosunek $k_{\text{O}_3}/k_{\text{OH}}$ jest mniejszy od 10^{-5} , związek będzie w większym stopniu ulegał degradacji w wyniku reakcji z rodnikami hydroksylowymi niż z cząsteczkowym ozonem. W tab. 1 zestawiono wartości stosunku $k_{\text{O}_3}/k_{\text{OH}}$ dla trzech farmaceutyków badanych w projekcie. Jak widać, wartości tego stosunku w przypadku badanych związków są większe od 10^{-5} , stąd ich reakcje z ozonem będą zdominowane przez mechanizm bezpośredniego ataku cząsteczki ozonu rozpuszczonego w fazie ciekłej na wspomniane związki.

Niniejsza praca przedstawia wstępne badania efektywności utleniania trzech leków DCF, CBZ i SMX w ułamkowo-technicznej instalacji ozonowania zainstalowanej w komunalnej oczyszczalni ścieków Jaworzno-Dąb. W instalacji zastosowano wstępne kondycjonowanie ścieków, ozonowanie na wielostopniowych kolumnach kontaktowych oraz filtrację. Ozonowaniu poddawano ścieki oczyszczone po mechaniczno-biologicznym oczyszczaniu (etap biologiczny w układzie Bardenpho). Badania prowadzono w okresie od 02.06.2020 do 26.02.2021 na ściekach rzeczywistych o zmiennych parametrach fizyko-chemicznych. Analizowano wpływ dawki ozonu, stosunku ChZT lub BZT5 do stężenia leku (DCF, CBZ i SMX) na efektywność eliminacji wybranych leków. Określano ją na podstawie pomiaru stężenia badanych związków na wlocie i na wylocie z instalacji pilotowej. Sprawdzano ponadto toksyczność ścieków poddanych ozonowaniu i filtracji oraz eliminację zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Aspekty energetyczne związane z eliminacją mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych przy zastosowaniu badanej technologii będą przedmiotem odrębnej publikacji.

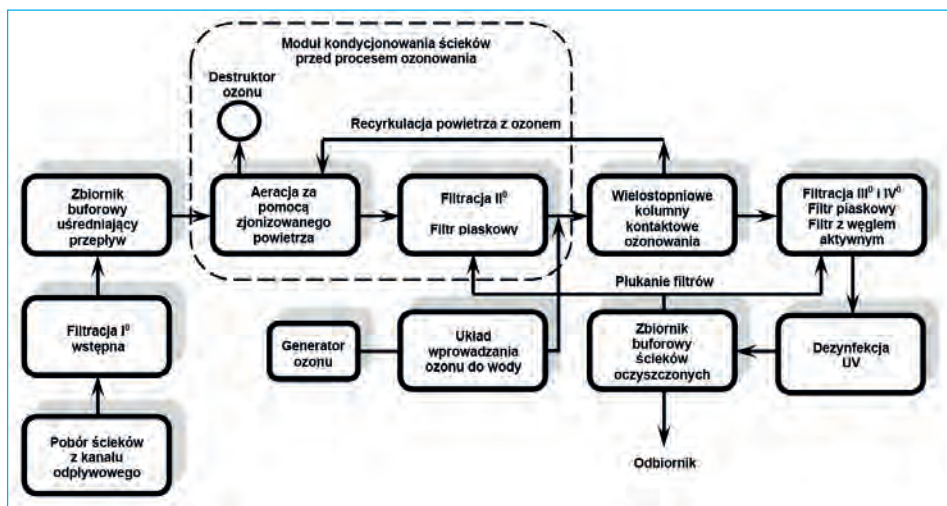
2. Metodyka badań

2.1. Opis technologii ozonowania ścieków oczyszczonych

Oczyszczalnia ścieków komunalnych w Jaworznie-Dąb to obiekt o przepustowości średniodobowej 25000 m³/d oraz 125000 RLM. Ścieki komunalne spływają do oczyszczalni kanalizacją ogólnospławną. Głównie są to ścieki bytowo-gospodarcze oraz w 2,1% ścieki dowożone wozami asenizacyjnymi, 0,4% odcieki ze składowiska odpadów i 12,9 % ścieków z przemysłu. Na wylocie z oczyszczalni zainstalowano układ ozonowania w skali ułamkowo-technicznej pracujący przy zmiennych strumieniach przepływu ścieku w zakresie od 2 do 5 m³ h⁻¹.

Układ ozonowania ścieków składa się następujących bloków technologicznych: 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, układ wytwarzania ozonu); blok filtracji na złożach kwarcowych i węgla aktywnym; blok dezynfekcji UV; blok zrzutu ścieków do kanału odpływowego. Na rys. 1 zamieszczono schemat instalacji ozonowania.

Do stacji badawczej ścieki oczyszczone dopływają z osadnika wtórnego po ich biologicznym oczyszczaniu. Ścieki z ka-



2.2. Metodyka badań

Próbki pobierano raz dziennie przez pięć dni w tygodniu (od poniedziałku do piątku) od 02.06.2020 roku do 26.02.2021 r. Wskaźniki jakości ścieków oraz wody, takie jak ChZT (PB-19 Edycja 02/17.01.2018), ChZT, test Hach Lange LCK 314 (15-150 mg O₂ dm⁻³), LCK 514 (100-2000 mg O₂ dm⁻³), LCK 014 (1000-10000 mg O₂ dm⁻³), BZT₅ (PB-30S Edycja 02/17.01.2018, respirometryczne oznaczanie BZT₅ w ściekach za pomocą systemu pomiarowego OxiTop®), azotany(III) (PN-EN ISO 10523:2012), wykonywano w laboratorium wewnętrznym Wodociągów Jaworzno sp. z o.o. Bromiany(I) (PN-EN

Rys. 1. Schemat blokowy instalacji pilotowej ozonowania ścieków w Jaworznie-Dąb
Fig. 1. Flow chart of pilot plant of wastewater ozonation in Jaworzno-Dąb

nału odpływowego pompowane są do zbiornika pośredniego, gdzie prowadzony jest on-line pomiar temperatury i mętności. Na instalację podawane są ścieki o mętności nie przekraczającej 30 NTU, a w przypadku przekroczenia tej wartości ścieki są zawracane do kanału odpływowego. Ze zbiornika pośredniego ścieki wprowadzane są do aeratora-desorbera, gdzie włączana jest mieszanka powietrzno-ozonowa pochodząca z recyklu gazowego. Recyklat to mieszanina powietrza z ozonem zdesorbowanym ze ścieków przepływających przez wielostopniowe kolumny w dalszej części instalacji. Przed aeratorem-desorberem mierzone są: natężenie przepływu strumienia napowietrzonych, wartość pH i temperatura ścieków.

Tak napowietrzona ścieki są wprowadzane na filtrację na złożach kwarcowych, a stamtąd trafiają do systemu ozonowania w wielostopniowych kolumnach kontaktowych, gdzie zachodzi właściwy proces ozonowania. Cały proces kondycjonowania ścieków ma za zadanie przygotować ścieki do właściwego procesu ozonowania. Stabilizacja temperatury i mętności ma duże znaczenie dla określenia niezbędnej dawki ozonu. Podczas badań pilotowych badano efekty oczyszczania ścieków dla trzech dawek ozonu: 6,0, 6,4 i 7,2 mg dm⁻³. Ścieki wymieszane z ozonem trafiają do pierwszej kolumny kontaktowej utleniająco-wznoszącej, a następnie przelewają się do drugiej kolumny odgazowującej i przetrzymującej ścieki. Poziom napełnienia drugiej kolumny, a co za tym idzie czas kontaktu ścieków z ozonem jest regulowany w granicach określonych objętością kolumn i natężeniem przepływu ścieków. Na podstawie natężenia przepływu ścieków dodawana jest dawka ozonu, zapewniająca założone stężenie ozonu resztkowego w ściekach odprowadzanych z instalacji. Pomiar stężenia resztkowego ozonu prowadzony jest w próbkach pobranych z górnego poziomu pierwszej kolumny kontaktowej (miejsce zależne od wysokości przelewu między wielostopniowymi kolumnami kontaktowymi). Z wielostopniowych kolumn kontaktowych odgazowane ścieki pompowane są na następny stopień filtracji ciśnieniowej na złożach kwarcowych oraz z hydroantracytu i bitumicznego węgla aktywnego.

Po filtracji ścieki przepływają przez komorę wyposażoną w średniociśnieniową lampę UV i wpływają do zbiornika magazynowego ścieków oczyszczonych. Oczyszczone i zdezynfekowane ścieki służą do płukania drugiego, trzeciego i czwartego stopnia filtracji.

ISO 15061:2003), zaś analizę stężenia leków metodą chromatografii cieczowej LC-MS-MS wykonywano w laboratorium Eurofins OBIKŚ Polska Sp. z o.o. w Katowicach.

3. Wyniki i dyskusja

Badano skuteczność ułamkowo-technicznej instalacji ozonowania w usuwaniu farmaceutyków. Na instalację wprowadzano ścieki po mechaniczno-biologicznym oczyszczaniu w oczyszczalni Jaworzno-Dąb. W zastosowanej technologii wprowadzono wstępne usuwanie materii organicznej przed głównym procesem ozonowania poprzez wstępną filtrację. Takie rozwiązanie miało na celu eliminację części materii organicznej występującej w formie zawiesiny. Zaproponowane w Jaworznie rozwiązanie różni się od tych stosowanych np. w Szwajcarii czy Szwecji, gdzie ścieki najpierw są ozonowane a później filtrowane. W Jaworznie przed procesem ozonowania zastosowano kondycjonowanie ścieków. Polega ono na tym, że do ścieków kierowanych na filtry wstępne dodawana jest odpowiednio schłodzona mieszanka powietrzno-ozonowa, gdzie ozon to zdesorbowany gaz odpadowy z procesu właściwego ozonowania na kolumnach kontaktowych, zaś powietrze jest schładzane i filtrowane przed zmieszaniem z ozonem. Proces ten wspomaga ozonowanie właściwe poprzez destabilizację układów koloidalnych i inicjuje procesy utleniania. Wstępne utlenianie ma na celu zoptymalizowanie dawki ozonu do skutecznego usuwania mikrozanieczyszczeń. Ponadto, optymalizacja dawki ozonu jest w badanej instalacji realizowana poprzez zastosowanie kolumn kontaktowych wielostopniowych, które pozwalają na precyzyjne ustalenie czasu kontaktu ścieków z ozonem.

W tab. 2 zestawiono wartości głównych parametrów ścieków wprowadzanych na instalację ozonowania oraz ich średnie wartości obliczone dla okresu prezentowanych badań.

Średnia wartość BZT₅ w ściekach dostarczanych na instalację wynosiła 6 mg O₂ dm⁻³. W styczniu i lutym 2021 roku obserwowano wzrost stężenia biodegradowalnej materii organicznej do 12–14 mg O₂ dm⁻³. W tym samym okresie wzrosła również wartość parametru ChZT z 36–60 do 66–78 mg O₂ dm⁻³. Wzrost obu wskaźników świadczy o jakościowej zmianie ścieków wpływających na oczyszczalnię lub o zmianie efektywności pracy samej oczyszczalni. Średnia wartość OWO w okresie prowadzenia badań wynosiła 18 mg C dm⁻³.

Tabela 2. Fyzykochemiczna charakterystyka ścieków wprowadzanych do instalacji ozonowania

Table 2. Physico-chemical characteristics of wastewater fed into the ozonation train

Nr	Parametr	Jednostka	Wartości		Wartość średnia
			Min.	max	
1	Dobowy przepływ ścieków przez stację	m ³ d ⁻¹	6	153*)	80
2	ChZT	mg O ₂ dm ⁻³	22	98	44
3	BZT ₅	mg O ₂ dm ⁻³	1	20	6
4	OWO	mg C dm ⁻³	13	24	18
5	pH		6,8	7,5	
6	azotyny	mg NO ₂ dm ⁻³	0,04	5,4	0,99
7	Temperatura	°C	7,1	22,6	
8	Diklofenak (DCF)	µg dm ⁻³	0,01	7,36	3,08
9	Karbamazepina (CBZ)	µg dm ⁻³	0,414	6,87	2,43
10	Sulfametoksazol (SMX)	µg dm ⁻³	0,005	3,398	0,50

*) Wzrost spowodowany opadami atmosferycznymi.

Wartości BZT₅, ChZT i OWO w ściekach wprowadzanych na instalację były charakterystyczne dla ścieków oczyszczonych w poprawnie pracującej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków. Podobną jakość ścieków oczyszczonych zanotowano dla oczyszczalni w Zielonej Górze [16]. Wartości pH zmieniały się stosunkowo niewiele: w zakresie od 6,8 do 7,5. Z kolei zmiany temperatury ścieków były w pewnym stopniu zależne od warunków atmosferycznych, tzn. od pory roku. Warto podkreślić, że skład surowych ścieków komunalnych jest zależny od warunków lokalnych.

Wstępne badania wykazały, że ścieki odprowadzane z oczyszczalni w Jaworznie-Dąb zawierają niesteroidowe leki przeciwbólowe (ibuprofen, diklofenak), leki antydepresyjne i przeciwdrgawkowe (karbamazepina, citalopram), antybiotyki bakteriostatyczne (sulfametoksazol), czy związki hormonalne (17-alfa etynyloestradiol, estradiol, progesteron).

Ze względu na stosunkowo wysokie stężenie oraz niewielką skuteczność usuwania metodami biologicznymi, jako wskaźniki efektywności ozonowania wybrano trzy leki: karbamazepinę (antydepresant), diklofenak (niesteroidowy lek przeciwbólowy) i sulfametoksazol (antybiotyk). Z doniesień literaturowych wynika, że leki te są często wybierane jako związki wskaźnikowe, co jest związane z ich wysoką konsumpcją, powszechnym występowaniem w ściekach w Europie oraz wysoką stabilnością w procesach konwencjonalnego oczyszczania [1], [11].

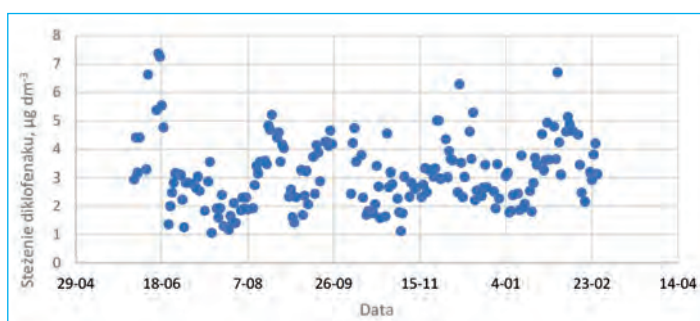
Ozonowanie przeprowadzono stosując trzy dawki: dawkę 6,4 mg dm⁻³ w okresie od 02.06.2020 r. do 24.06.2020 r., dawkę 7,2 mg dm⁻³ od 25.06.2020 r. do 31.07.2020 r. oraz dawkę 6,0 mg dm⁻³ od 03.08.2020 r. do 26.02.2021 r. Założono, tak samo jak dla procesu ozonowania ścieków w Szwajcarii, że efektywność usuwania wybranych leków powinna wynosić co najmniej 80%.

3.1. Usuwanie diklofenaku

Stężenie DCF w ściekach doprowadzanych do instalacji ozonowania zazwyczaj nie przekraczało 5,5 µg dm⁻³ (średnie stężenie 3,08 µg dm⁻³, a wyższe jego stężenia sięgające 7,36 µg dm⁻³ odnotowano w czerwcu 2020 r. (rys. 2). Uzyskane wartości stężeń były niższe od stwierdzonych w ściekach na południu Polski (Płaszów i Kujawy), gdzie średnie wartości stężenia DCF wynosiły 13,3 ± 9,4 i 16,9 ± 13,4 µg dm⁻³ [19]. Z kolei były one wyższe od wartości oznaczanych w czterech

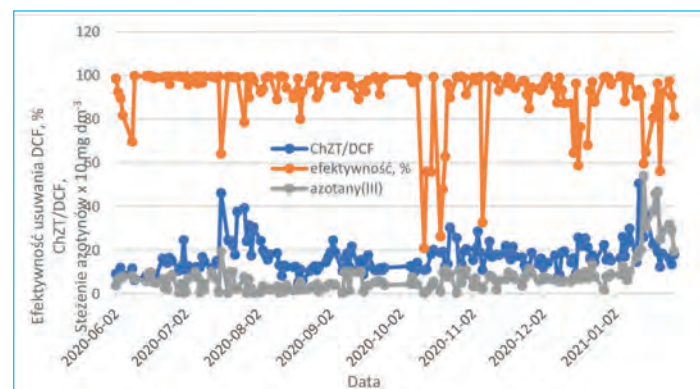
oczyszczalniach ścieków we wschodniej części Polski [10]. Można przypuszczać, że stężenia leków w ściekach będą zależne zarówno od wielkości oczyszczalni, zagęszczenia ludności, jak i podejścia mieszkańców danej zlewni do stosowania leków, zwłaszcza tych bez recepty.

Wartości ChZT jak i OWO, według którego zazwyczaj dobierana jest dawka ozonu obejmują materię organiczną wraz ze związkami refrakcyjnymi. Systematyczne oznaczenia ChZT jest praktykowane na wszystkich oczyszczalniach polskich w przeciwieństwie do oznaczania OWO, a iloraz ChZT/OWO w oczyszczonych bytowo-gospodarczych ściekach zazwyczaj zawiera się w przedziale 1,0–2,0 [6]. Aby sprawdzić, czy zawartość materii organicznej ma wpływ na efektywność usuwania DCF, analizowano stosunek wartości ChZT do stężenia leku w ściekach wprowadzanych na instalację ozonowania (rys. 3), oraz korelowano efektywność usuwania leku z dawką ozonu przeliczaną na 1g OWO oraz 1g ChZT. Efektywność usuwania DCF w zależności od stężenia azotynów oraz zawartość materii organicznej w stosunku do stężenia DCF przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Stężenie DCF w ściekach dopływających na instalację ozonowania w okresie 02.06.2020-28.02.2021

Fig. 2. Concentration of DCF in wastewaters introduced to ozonation plant between 02.06.2020 and 28.02.2021



Rys. 3. Efektywność usuwania DCF na instalacji ozonowania, stosunek ChZT/DCF oraz stężenie azotanów(III) × 10 na wlocie do instalacji w okresie 02.06.2020-28.02.2021.

Fig. 3. Removal efficiency of DCF in ozonation plant and nitrate (III) concentration × 10 at the installation inlet between 02.06.2020 and 28.02.2021

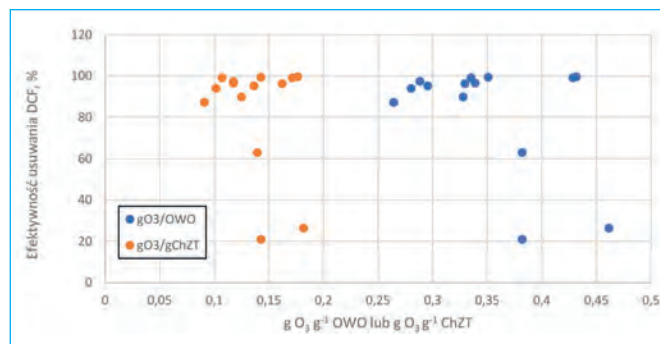
Efektywność usuwania DCF zależała od zastosowanej dawki ozonu. Przy dawce 6,4 oraz 7,2 mg dm⁻³ lek był zazwyczaj usuwany w 100%, zaś spadek efektywności poniżej 80% obserwowano 5.06.2020 i 9.06.2020 (przy dawce 6,4 mg dm⁻³) oraz 17.07.2020 (przy dawce 7,2 mg dm⁻³). Średnia efektywność usuwania diklofenaku dla obydwu dawek była wysoka i wynosiła odpowiednio 94% (dawka 6,4 mg dm⁻³) i 96%

(dawka 7,2 mg dm⁻³). Obydwie dawki były wystarczające do utlenienia leku oraz materii organicznej znajdującej się w ściekach doprowadzonych na instalację z założoną efektywnością. Z kolei dawka 6,0 mg dm⁻³ generalnie pozwalała na usuwanie leku powyżej 80%, zaś średnia wartość efektywności wynosiła 85%. Spadek efektywności do 20-60% wystąpił w drugiej połowie października i grudnia 2020 r. oraz w drugiej połowie stycznia 2021 r. w 10% analizowanych próbek.

Wyższe wartości stosunku ChZT/DCF oraz stężenia azotynów na wlocie do instalacji obserwowano od połowy lipca (dawka ozonu 7,2 mg dm⁻³) do początku sierpnia 2020 r. (dawka 6,0 mg dm⁻³) oraz w drugiej połowie grudnia 2020 r. (dawka 6 mg dm⁻³). Analizując rys. 3 można przypuszczać, że niższa efektywność usuwania DCF mogła być spowodowana wzrostem ilości materii organicznej wyrażonej jako ChZT w stosunku do stężenia leku oraz wzrostem stężenia azotynów w lipcu 2020 r. i w styczniu 2021 r., natomiast nie tłumaczy to niskich wartości eliminacji diklofenaku w październiku i listopadzie 2020 r. Prawdopodobnie mogło to być związane z czynnikami losowymi zdarzającymi się w pracy instalacji.

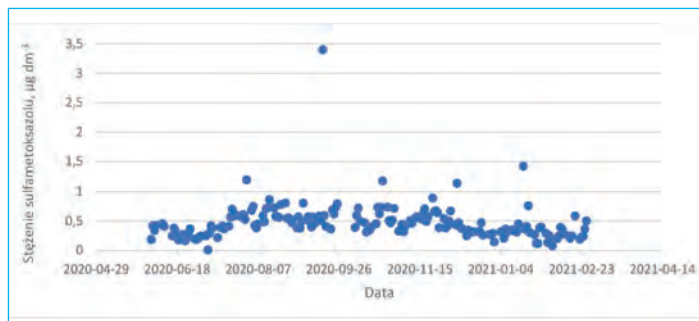
Efekty usuwania farmaceutyków oraz powstawanie produktów ich degradacji zależą od stosunku ozonu do RWO [9]. Wysoką efektywność eliminacji farmaceutyków osiąga się zazwyczaj dopiero po przekroczeniu stosunku O₃/OWO > 0,6. Dla DCF średnia wartość dawki ozonu podana w literaturze wynosiła 0,67 g O₃ g⁻¹ RWO, gdy wartość RWO w ściekach poddawanych ozonowaniu wynosiła od 6,5 do 13,7 mg dm⁻³. Z kolei w stacji pilotowej w Jaworznie wartość OWO była nawet trzykrotnie wyższa, a dawka pozwalająca na uzyskanie eliminacji DCF powyżej 90% kształtowała się na poziomie 0,24–0,46 g O₃ g⁻¹ OWO i średnio wynosiła 0,35 ± 0,06 g O₃ g⁻¹ OWO. Można wnioskować, że celowe jest możliwe znaczne obniżenie OWO na etapach oczyszczania ścieków poprzedzających ozonowanie, np. poprzez wstępną filtrację, czy wstępne ozonowanie, tak jak to zaproponowano w instalacji w Jaworznie-Dąb.

Średnia wartość stosunku ChZT do OWO dla ścieków podawanych na instalację ozonowania w Jaworznie-Dąb wynosiła 2,5, zaś stosunek dawki ozonu do ChZT mieścił się w granicach od 0,07 do 0,25 g O₃ g⁻¹ ChZT, średnio 0,14 ± 0,03 g O₃ g⁻¹ ChZT. Na rys. 4 przedstawiono zależność efektywności usuwania leku w zależności od dawki wyrażonej jako g O₃ g⁻¹ ChZT lub g O₃/OWO. Przedstawione wyniki wskazują na bardzo podobne zależności pomiędzy tymi parametrami, a więc na możliwość oszacowywania dawki ozonu w oparciu o systematycznie analizowany parametr ChZT.



Rys. 4. Wpływ stosunku dawki ozonu do zawartości OWO lub ChZT na efektywność usuwania DCF

Fig. 4. Impact of the ozone dosage to TOC or COD ratio on the removal efficiency of DCF



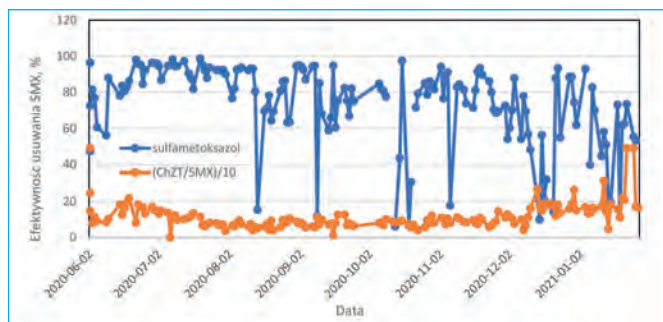
Rys. 5. Stężenie SMX w ściekach dopływających na instalację ozonowania w okresie 02.06.2020-28.02.2021

Fig. 5. Concentration of SMX in wastewaters introduced to ozonation plant between 02.06.2020 and 28.02.2021

3.2. Usuwanie sulfametoksazolu

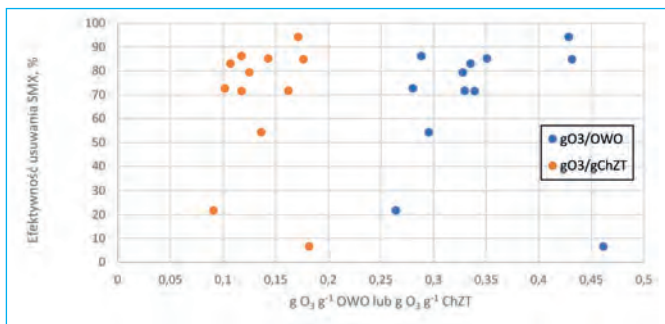
Sulfametoksazol charakteryzował się najniższym stężeniem spośród trzech analizowanych leków. Średnia wartość stężenia w ściekach wprowadzanych na instalację ozonowania wynosiła 0,5 µg dm⁻³ (rys. 5). W Europie SMX był identyfikowany na odpływie z oczyszczalni ścieków w Grecji, Czechach czy Portugalii w stężeniach zbliżonych do wartości oznaczonych dla ścieków z oczyszczalni Jaworzno-Dąb (0,04-2,1 µg dm⁻³) [20]. Z kolei w oczyszczalni Płaszów i Kujawy zidentyfikowano inny antybiotyk z grupy sulfonamidów sulfasalazyn, którego stężenie było na nieco wyższym lub podobnym poziomie co SMX w oczyszczalni w Jaworznie i średnio wynosiło 0,957±0,825 µg dm⁻³ i 0,359±0,315 µg dm⁻³.

Stosunek wartości wskaźnika ChZT do stężenia SMX był zmienny i wyraźnie wyższy w czerwcu i w pierwszej połowie lipca 2020 r. oraz styczniu i lutym 2021 r. (rys. 6). Efektywność usuwania SMX była niestabilna zarówno dla dawki 6,0 jak i 6,4 mg dm⁻³, a jej wartości często były poniżej założonych 80%. Spadek efektywności usuwania leku w styczniu i lutym 2021 r. był związany ze zmianą jakościową ścieków wprowadzanych na instalację. Z kolei przy najwyższej dawce stabilność usuwania antybiotyku wzrosła i wydaje się, że jedynie dawka ozonu 7,2 mg dm⁻³ zapewniła stabilne usuwanie leku z 80% i wyższą efektywnością. Uzyskane wyniki potwierdzają, że SMX jest lekiem o niższej podatności na ozonowanie niż DCF czy CBZ. Można ocenić, że w przypadku SMX wszystkie badane dawki ozonu były za niskie. W celu uzyskania 90% redukcji tego farmaceutyku dawka ozonu sugerowana w literaturze powinna wynosić śr. 0,77 g O₃ g⁻¹ RWO [4]. Przedstawione wyniki sugerują, że na badanej instalacji optymalna dawka ozonu może być niższa i mieścić się w zakresie 0,45-0,50 g O₃ g⁻¹ OWO lub 0,18-0,2 g O₃ g⁻¹ ChZT (rys. 7).



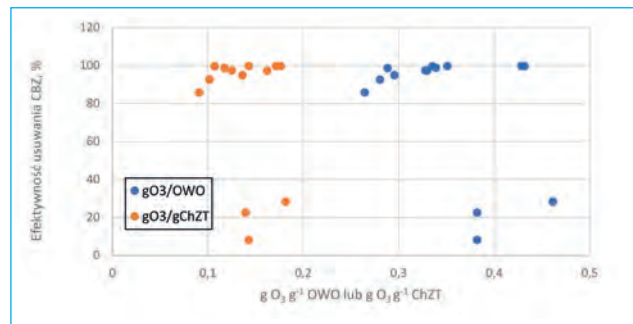
Rys. 6. Efektywność usuwania SMX na instalacji ozonowania oraz stosunek (ChZT/SMX)/10 na wlocie do instalacji w okresie 02.06.2020-28.02.2021.

Fig. 6. Removal efficiency of SMX in ozonation plant and the ratio COD/SMX/10 at the installation inlet between 02.06.2020 and 28.02.2021



Rys. 7. Wpływ stosunku dawki ozonu do zawartości OWO lub ChZT na efektywność usuwania SMX

Fig. 7. Impact of the ozone dosage to TOC or COD ratio on the removal efficiency of SMX

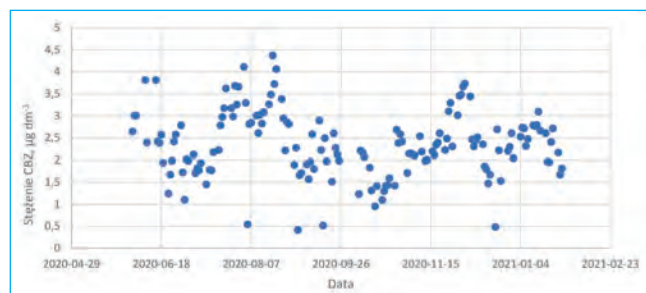


Rys. 10. Wpływ stosunku dawki ozonu do zawartości OWO lub ChZT na efektywność usuwania CBZ

Fig. 10. Impact of the ozone dosage to TOC or COD ratio on the removal efficiency of CBZ

3.3. Usuwanie karbamazepiny

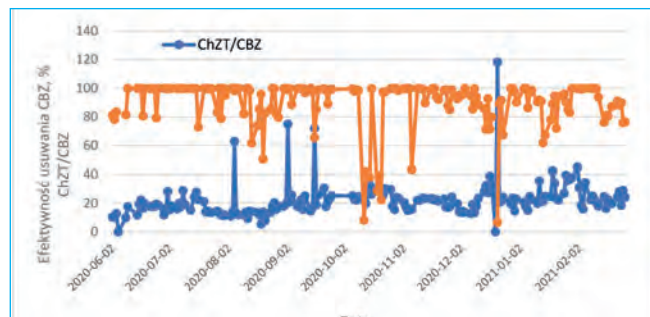
Karbamazepina występowała w ściekach w stężeniu niższym niż DCF i wyższym niż SMX. Średnie stężenie leku wynosiło $2,43 \mu\text{g dm}^{-3}$ i zazwyczaj nie przekraczało $4 \mu\text{g dm}^{-3}$ (rys. 8). Otrzymane stężenie CBZ było wyższe w analizowanych ściekach niż stężenia podawane w literaturze. W szwajcarskich, fińskich czy francuskich oczyszczalniach stężenie tego psychotropu mieściło się w zakresie [7], [8], [9], [11], [15]. Z kolei podobne stężenia karbamazepiny znaleziono w ściekach odprowadzanych z niemieckich oczyszczalni [1], [4].



Rys. 8. Stężenie CBZ w ściekach dopływających na instalację ozonowania w okresie 02.06.2020-28.02.2021

Fig. 8. Concentration of CBZ in wastewaters introduced to ozonation plant between 02.06.2020 and 28.02.2021

Efektywność usuwania CBZ przedstawiona na rys. 9 była względnie stabilna dla dawek ozonu $6,4$ i $7,2 \text{ mg dm}^{-3}$, natomiast dawka $6,0 \text{ mg dm}^{-3}$ powodowała znaczne wahania skuteczności usuwania leku. Największe wahania obserwowano między 12 a 20 października 2020 r., tak jak to miało miejsce dla DCF.



Rys. 9. Efektywność usuwania CBZ na instalacji ozonowania oraz stosunek (ChZT/CBZ) na wlocie do instalacji w okresie 02.06.2020-28.02.2021

Fig. 9. Removal efficiency of CBZ in ozonation plant and the ratio (COD/CBZ) at the installation inlet between 02.06.2020 and 28.02.2021

Średnia wartość dawki ozonu skutecznie eliminującej CBZ podana w literaturze wynosi $0,61 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ RWO}$, przy wartości RWO $6,5\text{-}13,7 \text{ mg C dm}^{-3}$. W ściekach odprowadzanych z oczyszczalni w Jaworznie-Dąb zawartość materii organicznej jest znacznie wyższa i mieści się między 13 i 25 mg C dm^{-3} . Na rys. 10 przedstawiono wpływ dawki ozonu przeliczonej na g OWO lub ChZT na efektywność eliminacji CBZ. Niemal 100% skuteczność eliminacji karbamazepiny uzyskano dla dawki $0,28\text{-}0,42 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ RWO}$ (rys. 10). Otrzymane wyniki wskazują, że wszystkie zastosowane dawki ozonu były wystarczające do usuwania leku z ponad 80% skutecznością.

W tabeli 3 przedstawiono zbiorcze wyniki efektywności usuwania wybranych farmaceutyków ze ścieków oczyszczonych w zależności od dawki ozonu.

Tabela 3. Efektywność usuwania wybranych farmaceutyków w zależności od dawki ozonu

Table 3. Removal effectiveness of selected drugs depending on the ozone dosage

Dawka ozonu [$\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$]	Parametr statystyczny	Wysokość redukcji [%]		
		Diklofenak	Sulfametaksazol	Karbamazepina
6,0	Średnia	89,3	62,6	88,7
	Min	20,9	5,8	6,6
	Maks.	99,8	96,5	100,
	Odch. stand.	16,2	26,8	18,2
6,4	Średnia	94,9	81,2	92,5
	Min	69,8	56,2	78,2
	Maks.	99,9	98,1	99,8
	Odch. stand.	9,0	12,2	9,6
7,2	Średnia	96,4	92,6	96,3
	Min	64,1	81,9	72,9
	Maks.	99,7	98,8	99,8
	Odch. stand.	7,9	4,2	7,9

4. Podsumowanie i wnioski

Podstawowy cel badań nad usuwaniem farmaceutyków ze ścieków za pomocą ozonowania w stacji pilotowej Jaworzno-Dąb został osiągnięty, tzn. dla dwóch farmaceutyków diklofenaku i karbamazepiny średnia skuteczność procesu dla dawek w zakresie $0,26\text{-}0,46 \text{ mgO}_3/\text{mg OWO}$ wynosiła 90%. Natomiast sulfametoksazol należał do mikrozanieczyszczeń trudniej usuwalnych za pomocą ozonowania i średnia skuteczność jego eliminacji dla analizowanych dawek ozonu osiągnęła 80%. Ekotoksyczność (test Microtox) ścieków oczyszczanych na instalacji pilotowej w Jaworznie, w przeważającej większości przypadków była ujemna. Usuwanie

leków zależało w pewnym stopniu od składu ścieków, w tym zawartości materii organicznej i azotynów. W związku z tym odpowiednie przygotowanie ścieków przed procesem ozonowania, np. poprzez zastosowanie wstępnej filtracji na filtrach żwirowo-piskowych, pozwoliło na ograniczenie ilości ozonu dozowanego do ścieków, a dzięki temu także ograniczyło możliwość powstawania związków toksycznych. Analiza wyników zebranych w okresie 01.06.2020-25.02.2021 wykazała, że przy braku możliwości częstego analizowania parametru OWO, dawkę ozonu można dobierać w stosunku do ChZT. Wstępne napowietrzanie mieszaniną powietrze-recyklat oraz zastosowanie wielostopniowych kolumn kontaktowych, umożliwiły precyzyjne ustalenie czasu kontaktu ścieków z ozonem i dalszą optymalizację dawki ozonu. Warto również przeanalizować przyczyny wahań skuteczności procesu ozonowania badanych farmaceutyków w szeregu przypadków. Pozwoli to na określenie sposobów prowadzenia procesu technologicznego lub jego modyfikacji, aby zwiększyć jego skuteczność w odniesieniu do eliminacji farmaceutyków.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować następującym osobom, dzięki którym możliwa była realizacja badań:

Prezes Zarządu NFOSiGW – Maciej Chorowski

Doradca NFOSiGW Dominik Pióro

Prezes Zarządu Wodociągi Jaworzno sp. z o.o. Józef Natonek

Technolog ścieków, koordynator projektu Joanna Stepa

Laboratorium Wodociągów Jaworzno sp. z o.o. kierownik Włodzimierz Hulbój

JRP Wodociągi Jaworzno sp. z o.o. kierownik Julian Stumpf

LITERATURA

- [1] Abegglen C., Siegrist H. 2012. „Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen“. Bundesamt für Umwelt, Bern, *Umwelt-Wissen* Nr. 1214: 1-210.
- [2] Afonso-Olivares C., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J.J. 2017. „Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain)”. *Science of the Total Environment* 599-600: 934-943.
- [3] Altmann J., Ruhl A.S., Zietzschmann F., Jekel M. 2014. „Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment”. *Water Research* 55: 185-193.
- [4] Antoniou M.G., Hey G., Vega S.R., Spiliotopoulou A., Fick J., Tysklind M., La Cour Jansen J., Andersen H.R. 2013. „Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents“. *Science of the Total Environment* 456-457: 42-49.
- [5] Björleinius B., Ripszám M., Haglund P., Lindberg R.H., Tysklind M., Fick J. 2018. „Pharmaceutical residues are widespread in Baltic Sea coastal and offshore waters: Screening for pharmaceuticals and modelling of environmental concentrations of carbamazepine. *Science of the Total Environment* 633: 1496-1509.
- [6] Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., Sozański M.M.: „Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków”. Wydawnictwo PZITS, Poznań 1997.
- [7] Hollender J., Zimmermann S.G., Koepke S., Krauss M., Mc Ardell Ch.S., Ort Ch., Singer H., Von Gunten U., Siegrist H.R. 2009. „Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration”. *Environmental Science & Technology* 43: 7862-7869.
- [8] Huber M.M., Göbel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., Mc Ardell Ch.S., Ried A., Siegrist H.R., Ternes Th.A., von Gunten U. 2005. „Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study”. *Environmental Science & Technology* 39: 4290-4299.
- [9] Kharel S., Stapf M., Mieke U., Ekblad M., Cimbritz M., Falås P., Nilsson J., Sehlén R., Bester K. 2020. „Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants”. *Science of the Total Environment* Article 139064.
- [10] Kotowska U., Kapelewska J., Sturgulewska J. 2014. „Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS”. *Environmental Science Pollution Research* 21: 660-673.
- [11] Kovalova L., Siegrist H., von Gunten U., Eugster J., Hagenbuch M., Witter A., Moser R., Mc Ardell C.S. 2013. „Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environmental Science & Technology* 47: 7899-7908.
- [12] Lagesson A., Fahlman J., Brodin T., Fick J., Jonsson M., Byström P. 2016. „Bioaccumulation of five pharmaceuticals at multiple trophic levels in an aquatic food web insights from a field experiment”. *Science of the Total Environment* 568: 208-215.
- [13] Mao D., Yu S., Rysz M., Luo Y., Yang F., Li F. 2015. „Prevalence and proliferation of antibiotic resistance genes in two municipal wastewater treatment plants”. *Water Research* 85: 458-466.
- [14] Margot J. 2015. „Micropollutant removal from municipal wastewater – From conventional treatments to advanced biological processes”. *PhD Thesis*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 386 pages.
- [15] Pazda M., Rybicka M., Stolte S., Bielawski K.P., Stepnowski P., Kumirska J., Wolecki D., Mulkiewicz E. 2020. „Identification of selected antibiotic resistance genes in two different wastewater treatment plant systems in Poland: A preliminary study”. *Molecules* 25: 2851.
- [16] Pluciennik-Koropcuk E., Jakubaszek A. 2012. „Podatność ścieków na rozkład biochemiczny w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania. *Zeszyty Naukowe* 148: 28, 73-83 Uniwersytet Zielonogórski.
- [17] Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J.A., Petre A., García-Calvo E., Gómez M.J., Agüera A., Fernández-Alba A.R. 2010. „Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation”. *Water Research* 44: 578-588.
- [18] Siedlecka E.M. 2020. „Removal of cytostatic drugs from water and wastewater: Progress in the development of advanced treatment methods”. Chapter 9, *Fate and effects of anticancer drugs in the environment*, Springer, 197-219, ISBN 978-3-030-21047-2.
- [19] Styszko K., Proctor K., Castrignanò E., Kasprzyk-Hordor B. 2021. „Occurrence of pharmaceutical residues, personal care products, lifestyle chemicals, illicit drugs and metabolites in wastewater and receiving surface waters of Krakow agglomeration in South Poland”. *Science of the Total Environment* 768: 144360.
- [20] Szymańska, U., Soltyszewski, I., Kuzemko, J., Wiergowska, G., Woźniak, M. 2019. „Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: recent trends and perspectives”. *Microchemical Journal* 147: 729-740.
- [21] Szymonik A., Lach J., Malińska K. 2017. „Fate and removal of pharmaceuticals and illegal drugs present in drinking water and wastewater”. *Ecological Chemistry and Engineering S* 24 (1): 65-85.
- [22] UNESCO and HELCOM. 2017. „Pharmaceuticals in the aquatic environment of the Baltic Sea region - a status report”. UNESCO emerging pollutants in water series – No. 1 UNESCO publishing Paris.
- [23] Verlicchi P., Aukidy M., Zambello E. 2012. „Occurrence of pharmaceutical compounds in urban mass wastewater: removal mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review”. *Science of the Total Environment* 429:123-155.
- [24] Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. 2006. „Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation”. *Environmental Technology* 27 (2):183-92.
- [25] Wang J., Wang Sh. 2016. „Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review”. *Journal of Environmental Management*, 182, 620-640.
- [26] Wert E.C., Rosario-Ortiz F.L., Snyder Sh.A. 2009. „Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater”. *Water Research* 43: 1005-1014.
- [27] Wilkinson J., Hooda P.S., Barker J., Barton S., Swinden J. 2017. „Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: an overarching review of the field”. *Environmental Pollution* 231: 954-970.
- [28] Zhang Y., Geißen S.U., Gal C. (2008). „Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies”. *Chemosphere* 73: 1151-1161.
- [29] Zhang S., Gitungo S., Axe L., Dyksen J.E., Raczko R.F. 2016. „A pilot plant study using conventional and advanced water treatment processes: Evaluating removal efficiency of indicator compounds representative of pharmaceuticals and personal care products”. *Water Research* 105: 85-96. ■