

4. A szerves mikroszennyező anyagok eltávolítása a szennyvíztisztítás során

A szennyvíztisztítás elsődleges célja az egészség védelme, a patogén-ciklus megállítása, valamint az ökoszisztéma biztonsága és a befogadó víztestek védelme. A szabályozás alá eső anyagok, például szerves anyagok, növényi tápanyagok, patogének eltávolítása általában megvalósul, és koncentrációjukat a szabályozási szint alatt lehet tartani a szennyvíztelepi elfolyókban, ezáltal a befogadót tehermentesíthetjük. A szerves mikroszennyezők azonban nem távolíthatók el teljes mértékben a szennyvíztisztítás folyamán, így azok egyik legjelentősebb pontforrása a szennyvíztisztító telepekből kifolyó tisztított szennyvizek. Különösen az úgynevezett új szennyezőket övezi aggodalom, amelyekre nincsenek határértékek, illetve a hagyományos szennyvíztisztítási módszerekkel nem távolíthatók el gazdaságosan. A legtöbb új szennyező, amely a szennyvíztelepre érkezik, a tisztított szennyvízben is megtalálható, mivel a városi szennyvíztisztítók nagy része nem alkalmas ezek eltávolítására, ennek egyik fő oka, hogy a szennyező anyag az elfolyó vízben marad a tisztítási folyamat egymást követő lépéseiben. Mások a tisztítás során a szennyvízből kiválasztásra kerülnek, de gyakran az iszapban maradnak, amelyet a hagyományos iszapkezelési módszerek, például komposztálás, biogáztermelés sem bont el teljesen, így a tápanyagban dús iszap trágyaként való felhasználása a mezőgazdaságban további mikroszennyező forrás.

4.1. A mikroszennyezők eltávolításának alapvető módjai

A legtöbb kommunális szennyvíztisztítót elsősorban a szén-, nitrogén- és foszfortartalmú szerves anyagok eltávolítására tervezték, nem volt cél a szerves mikroszennyezők eltávolítása, különösen nem a perzisztens és toxikus mikroszennyezők eltávolítása.

A szennyvíztisztítás során az *elsődleges tisztítási fokozat* vagy *mechanikai tisztítási fokozat* célja a lebegő szilárd anyagok eltávolítása (zsír, olaj, homok, ülepedő szilárd anyagok). Ez a *fizikai* szennyvíztisztítási fokozat nem alkalmas a mikroszennyezők eltávolítására, különösen nem a hidrofíli szennyezőkre. A hidrofób mikroszennyezők erősen kötődhetnek az előülepítőből származó primer iszaphoz, és részben eltávolíthatók az oldott fázisból az elsődleges kezelés során [1].

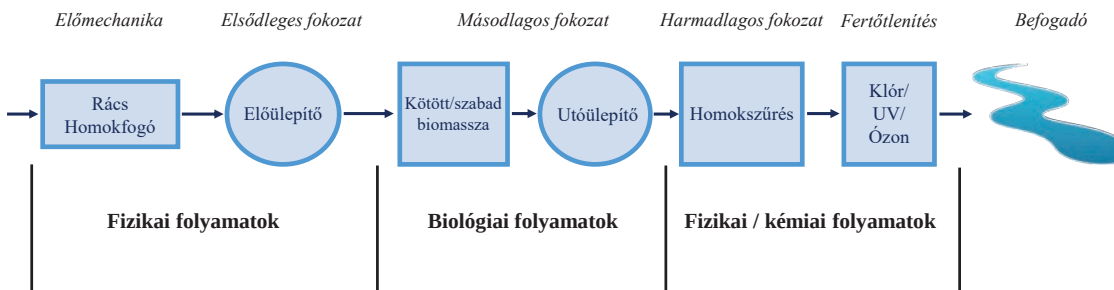
A *másodlagos fokozat* vagy *biológiai tisztítási fokozat* fő célja a szerves anyagok és/vagy a tápanyagok eltávolítása *biológiai* folyamatok segítségével (például aerob vagy anaerob rendszerekben). Ebben a lépcsőben a mikroszennyezők vagy teljesen (mineralizáció) lebomlanak, vagy részben, átalakulási termékekké bomlanak.

A *harmadlagos fokozat* a tisztított víz befogadóba engedése előtti kezeléseket jelenti. A mechanikai és biológiai folyamatok eredményeként mindig maradhatnak olyan komponensek a tisztított szennyvízben, amelyek veszélyt jelenthetnek a befogadóra. A harmadlagos tisztítási fokozat célja a patogének, a különböző nitrogénformák (ammónium, nitrát) és a foszfát eltávolítása, amely jellemzően kémiai (vegyszeres foszforkicsapítás, UV-fertőtlenítés stb.) vagy biológiai (például mikroalgákkal [2]) folyamatok eredménye.

A *negyedleges fokozat* az utóbbi évtizedben kezdett előtérbe kerülni, az antropogén eredetű mikroszennyező anyagok, nehézfémek és szerves mikroszennyezők jelenlétéből adódóan

és a befogadók fokozottabb védelme miatt. Mivel a szerves mikroszennyezők az elődleges, másodlagos és harmadlagos tisztítási fázis során nem távolíthatók el teljesen, a negyedleges tisztítási fokozatok az *antropogén eredetű mikroszennyezők mennyiségének csökkentését célozzák*. A negyedleges fokozat lehet kémiai (például kicsapás, oxidáció), fizikai (membránszűrés, aktív szén), vagy akár biológiai (például nehézfémmegkötés mikroalgákkal).

A különböző szennyvíztisztítási fokozatokat a 4.1. ábra szemlélteti.



4.1. ábra

A szennyvíztisztítás fokozatai [3]

A különböző fokozatokban használt három alapvető eltávolítási mód a fizikai, a kémiai és a biológiai elimináció, amelyeket az alábbiakban részletezünk.

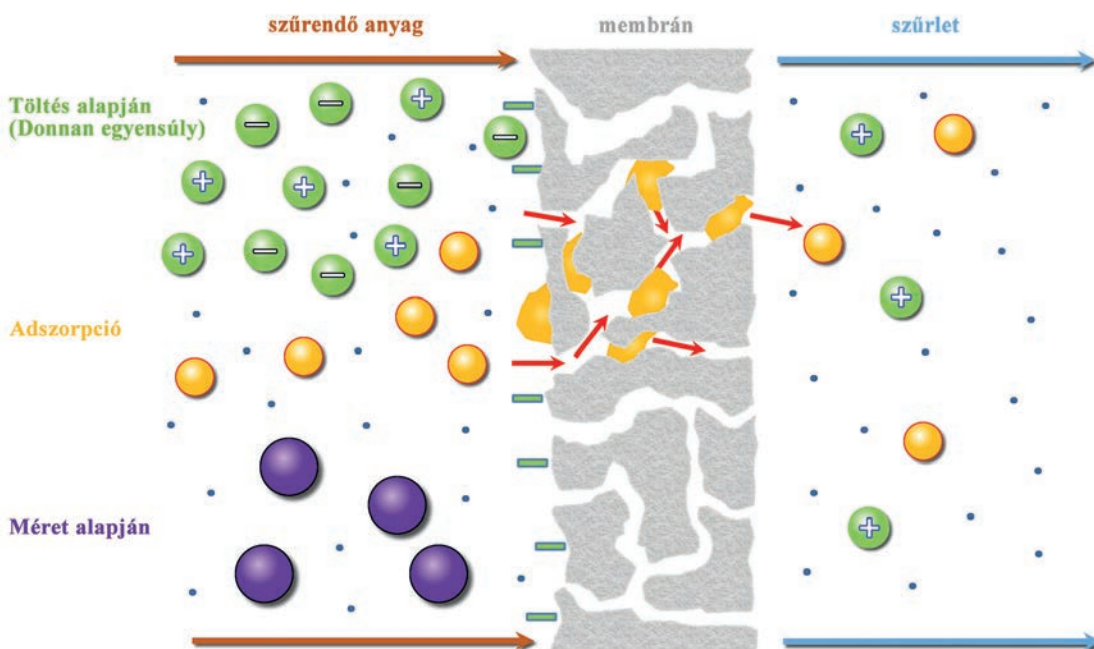
4.1.1. Fizikai eltávolítás

A szennyvíztisztítás előmechanikai részében a durva rács eltávolítja (visszatartja) a 10 mm-nél nagyobb szennyezőket, a finomrács a 2-3 mm-nél nagyobbakat. A homokfogó leválasztja a 0,1 mm-nél nagyobb diszkrét szemcséket, a homokot és a zsírokat, majd az előülepítő a partikulált anyag (*lebegőanyag* – **TSS**) mintegy 60%-át távolítja el. Azonban a hagyományos technológiába integrálni kell szofisztikáltabb fizikai elven működő módszereket, amelyek gyakran utótisztítási lépésben alkalmazandók.

Aktív szén felületén a szerves szennyező anyagok adszorpciójával a legtöbb alacsony és közepes molekulású szerves anyag hatékonyan eltávolítható a folyadékfázisból. Mind a granulált (**GAC**) és a por alakú (**PAC**) aktív szén elterjedt erre a célra. A por alakú aktív szenet igen hatékony megoldásnak tekinthetjük a legtöbb perzisztens szennyező eltávolítására. Az aktív szén előnye, hogy megfizethető, és mind folyamatosan, mind szezonálisan vagy alkalmasszerűen is használható. A PAC előnye, hogy nagyobb összfelületet biztosít a megkötéshez. Hátránya, hogy könnyen telítődik, így a hatékonyság növelése szempontjából fontos jól megválasztani az alkalmazás helyét. Az aktív szén működését részletesebben az **5. fejezetben** mutatjuk be.

A **membránszűrés** olyan elválasztási folyamat, amely a membránok féláteresztő tulajdonságán alapul, a vizet átereszt, és a membrán típusától függően visszatartja az oldott vagy szuszpendált anyagokat. A membránszűrés négy fő típusát különböztetjük meg: 1. mikroszűrés (**MF**), 2. ultra-szűrés (**UF**), 3. nanoszűrés (**NF**) és 4. reverz ozmózis (**RO**). Bár a mikro- és ultraszűrők hatékonyan csökkentik a turbiditást, nem hatékonyak a szerves mikroszennyezők eltávolításában, mivel a pórusméretek jóval nagyobbak, mint a szennyezők molekulaméretei. A szerves mikroszennyezők mérete jellemzően 1000 Da alatti, néhány kivételtől eltekintve (például makrolid antibiotikumok)

jellemzően 100–400 Da közötti. Ezzel szemben a mikro- és ultraszűrő membránok pórusmérete 10–500 ezer Da közötti, vagyis méret alapján ezek nem képesek visszatartani a szerves szennyezőket. Az NF- és RO-membránok esetében a méret alapján történő szűrés már hatékony eltávolítási mód, az NF-membránok a > 200 Da molekulaméretű, míg az RO-membránok a 100–150 Da molekulaméretű szennyező anyagokat távolítják el jó hatékonysággal [4]. A molekula mérete alapján történő eltávolítás mellett két másik eltávolítási mechanizmus, a töltés alapján történő eltávolítás és az adszorpció is hozzájárul a szerves mikroszennyezők eltávolításához. A membrán felületén található polimerek megkötik a szerves mikroszennyezőket, így azok kivonhatók a tisztítás során. A membránok szerves mikroszennyező eltávolítási mechanizmusait a 4.2. ábra mutatja be.



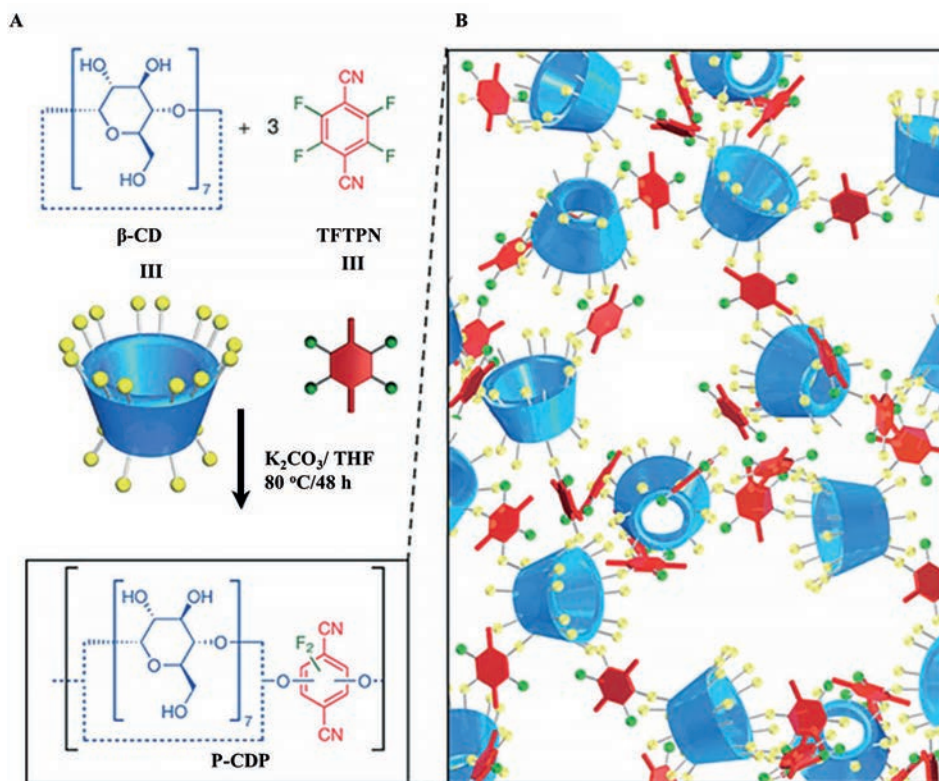
4.2. ábra

Az NF- és RO-membránok szervesmikroszennyező-eltávolítási mechanizmusa méret alapján, felületi adszorpcióval és töltés alapján (Goda Zoltán készítette [4] alapján)

Fontos hangsúlyozni, hogy akármilyen hatékonyak a membránok, a megszárt szerves mikroszeny-
nevezőket csak visszatartják, esetleg koncentrálnak, így azok további kezeléséről is gondoskodni kell.

A szerves mikroszennyezők eltávolítására ígéretesnek bizonyulnak a ciklodextrin-alapú anyagok. A ciklodextrinek hat, hét vagy nyolc α -D-glükopiranoz egységből álló ciklikus oligoszacharidok. Felépítésüknek köszönhetően képesek növelni az oldhatóságot. Külső felületük poláris, így vízben oldódnak. Úgynevezett zárványkomplexeket képesek képezni, ezáltal növelik a hidrofób molekulák vízzoldékonyságát [5]. A β -ciklodextrin (β -CD) (a glükóz ciklikus makromolekulája, amely 7 glükopiranoz egységből áll) önmagában is képes a vízből szerves mikroszennyezőket abszorpcióval megkötöni, azonban kis felszíne és alacsony eltávolítási hatékonysága miatt elmarad az aktív széntől. A β -CD és aromás csoportok összekapcsolásával létrehozták a P-CDP (β -CD-containing polymer; β -CD-t tartalmazó polimer) molekulát, amely nagy felülettel és porózus tulajdonsággal rendelkezik, és hatékonyan képes a szerves mikroszennyezők eltávolítására akár átfolyásos rendszerű reaktorokban is (4.3. ábra). A polimer többször regenerálható anélkül, hogy

hatékonyságából veszítene, és hatékonyságában sokszorosa az aktív szénnek, számos szerves mikroszennyezőt (pesticid, gyógyszermaradványok, biszfenol) hatékonyan távolított el környezeti koncentrációban [6]. A ciklodextrán alkalmazása még nem terjedt el, de ígéretesnek bizonyul a szerves mikroszennyezők eltávolításában.



4.3. ábra

A: Porózus ciklodexin (P-CDP) kialakítása β -ciklodexinből ($\beta\text{-CD}$) és tetrafluor-tereftalonitrilből (TFTPN).

B: A P-CDP sematikus ábrázolása [6]

4.1.2. Biológiai lebontás

A biológiai szennyvíztisztítás során a *biodegradáció* a domináns szerves mikroszennyező eltávolítási mód, különösen a PPCP -k, EDC -k, műanyag lágyítók és a felületaktív anyagok eltávolításában. A mikroszennyezők biodegradációja két fő mechanizmussal mehet végbe, ezek a metabolizmus és a kometabolizmus (lásd 3. fejezet). A szennyvíztisztító rendszerekben a legtöbb szerves mikroszennyező nem a mikrobák anabolikus vagy katabolikus útjába lép be, hanem a mikrobák a környezetben megtalálható növekedési szubsztrátum felhasználásával építik fel sejtjeiket, mellékesen pedig enzimatikusan átalakítják a mikroszennyezőt olyan molekulává, amelyet a mikrobiális konzorcium másik tagja már képes metabolizálni és növekedési szubsztrátumként felhasználni (kometabolizmus). A szerves mikroszennyezők biodegradációval történő eltávolítása a szennyvíztisztítóknak pozitív összefüggést mutatott a magas ammóniumoxidációs aktivitással, feltehetően a nitrifikáló baktériumok széles metabolikus spektruma miatt.

A hagyományos *eleveniszapos* rendszerek nem biztosítanak hatékony eltávolítást a szerves mikroszennyezők nagy részének. A *kötött biomasszát* tartalmazó, például fix és úszóágyas rendszerek jobb alternatívák a hagyományos eleveniszapos rendszerhez képest, ahol a felületen a mikroorganizmusokból, törmelékekből, illetve a mikrobák által termelt extracelluláris polimerekből (EPS) álló biofilm alakul ki. Ez a rendszer több szempontból is hatékonyabb szerves mikroszennyező eltávolítást tesz lehetővé:

- javítja az oxigéntranszportot a szennyvízkezelés során, nagyobb nitrifikációs rátát és nagyobb biomassza-koncentrációt lehet elérni;
- hatékonyabb a szervesanyag-eltávolításban, viszonylag rövid HRT esetén is hosszú SRT (iszapkor) érhető el;
- lehetővé teszik a kis fajlagos mikrobaszaporulati sebességgel rendelkező mikroorganizmusok túlélését is;
- kevésbé érzékenyek a változó vagy szakaszos befolyásokra;
- kisebb reaktorméret és kisebb tér szükséges, mivel a biomassza koncentráltan van jelen.

A *biofiltráció* a szerves szennyezők eltávolításának hatékony módja, amelynek során az előkezelt szennyvizet szűrőn vagy oszlopon juttatják át, amelynek belsejében felszínhez kötődve találhatók a mikroorganizmusok. Specifikus baktériumtörzsek használhatók specifikus anyagok lebontásához. Az aktív szénszűrőkhöz képest előnyösebbek, mert a szerves szennyezőt nem csupán fizikai úton távolítják el, hanem a lebontását is elvégzik, és sokkal tovább megtartják adszorpciós kapacitásokat [7].

A biodegradációban legtöbbet a baktériumok hatását vizsgálták, azonban a figyelem a gombák irányába is elmozdult. A ligninbontó gombákat vizsgálták laboratóriumi körülmények között, és hatékonyak bizonyultak több típusú szerves mikroszennyező lebontásában. Bár a lignin a cellulóz mellett a második leggyakoribb biopolimer, a legtöbb élőlény nem képes bontani. Bontását elsősorban gombák és egyes baktériumok végzik. Az ligninbontó mikrobákkal végzett vizsgálatok egyes mikroszennyezők bontásában is biztatóak, a *Trametes versicolor* (lepketapló) 48 órás inkubációt követően teljesen képes volt eltávolítani a diklofenákot, naproxént, ibuprofent és fenoprofent, míg a ketoprofen >95%-os, a karbamazepint, klorfibrátot, propifenazont és gemfibrozilt 98–81%-os hatékonysággal távolította el. Használatuk a szennyvíztisztító telepeken még sok kérdést felvet, és további kutatást igényel [8].

4.1.3. Kémiai elimináció

A legjellemzőbb szennyvíztisztítási folyamatok során a tisztított szennyvízben szerves anyagok és patogének maradhatnak, amelyek eltávolításához és a víz fertőtlenítéséhez oxidálószerket alkalmaznak. A leggyakrabban használt vegyszerek, illetve oxidációs módszerek a klórozás, az ózonizálás, a hidrogén-peroxid és a klór-dioxid alkalmazása.

A *korszerű oxidációs folyamatok* (Advanced Oxidation Processes – AOP-k) a toxikus szerves szennyező anyagok eltávolítását hatékonyabban végzik, mint a hagyományos fertőtlenítőszer, azonban ezek sem egyformán hatékonyak minden mikroszennyezőre. Az AOP-k jellemzően erős oxidálószerket használnak önmagukban vagy különböző kombinációban, például hidrogén-peroxidot (H_2O_2), ózont (O_3), katalizátort (vasion, elektródok, fém oxidok), sugárzást (UV, napfény, ultrahang). Ezeket a folyamatokat a biológiai kezelés előtt és után is alkalmazzák az eltávolítandó szennyező anyagok típusától függően.

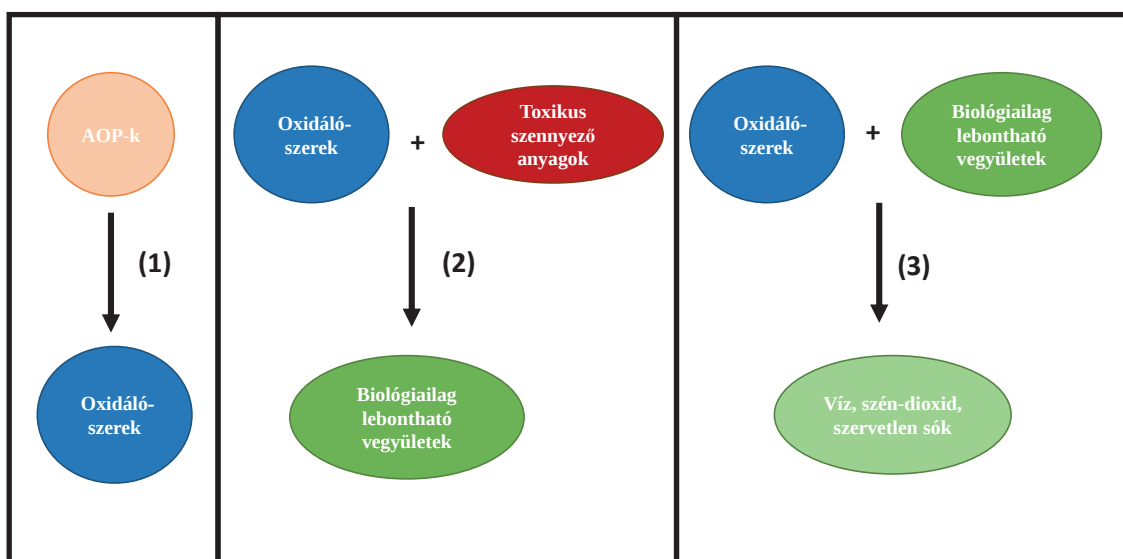
A korszerű oxidációs folyamatok néhány példáját és csoportosítását a 4.1. táblázat mutatja be.

4.1. táblázat

Példák korszerű oxidációs folyamatokra [9]

Fény nélküli AOP-k	Fényt igénylő AOP-k
Ózon (O_3)	Fotolízis ($UV + H_2O_2$)
Hidrogén-peroxid (H_2O_2)	Fotokatalízis (fény + katalizátor)
Elektrolízis (elektród + áram)	Foto-Fenton (napfény + vasionok+ H_2O_2)
Szonolízis (ultrahang)	

Az AOP-k több lépésből állnak össze, amelyeket a 4.4. ábra foglal össze. Az AOP-folyamatok első lépésében reaktív oxigénformák (1), például hidroxilgyökök ($OH\cdot$) képződik. Ezek az erős oxidálószerke reakcióba lépnek a vízben oldott, nehezen lebontható szerves szennyező anyagokkal (2), majd azok oxidációját és viszonylag gyors lebomlását eredményezhetik (3).



4.4. ábra

Az AOP-k működési mechanizmusa a szerves szennyező anyagok eltávolításában [10]

Az O_3 közvetlenül, illetve közvetve, $OH\cdot$ gyök keletkezésével képes a szennyező anyagok kémiai degradációjára. A kémiai átalakulás során előfordul, hogy a molekula nem bomlik, hanem toxikusabb átalakulási terméké alakul. Az ózonizálás gyakran eredményez oxidációs vagy fertőtlenítési mellékterméket, például N-nitroso-dimetil-amint (NDMA) és bromátot [4].

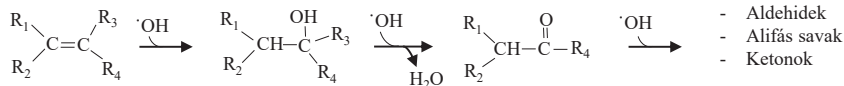
Egyes szerves mikroszennyezők hatékonyan bomlanak le mind O_3 , mind $OH\cdot$ gyökök jelenlétében, például a naproxén, karbamazepin, az atrazin és a meprobamat csak a reaktív $OH\cdot$ gyökre érzékeny, míg mások, például a TCEP lágyítószer, égéskésleltető mind az ózonnak, mind az $OH\cdot$ gyököknek ellenáll [7].

Az UV/H_2O_2 reakciók során a H_2O_2 katalízise történik UV-irradiáció hatására, amelynek hatására szintén $OH\cdot$ gyökök képződik.

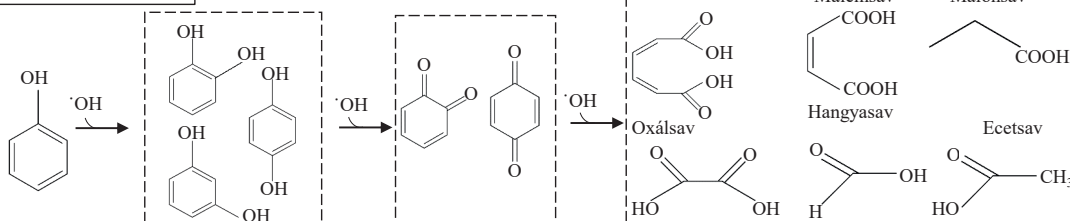
A 4.5. ábra néhány $OH\cdot$ gyök által katalizált reakciót mutat be szerves mikroszennyezők UV / H_2O_2 oxidációja és UV-fotokatalízise során.

a) Hidroxilezés

Olefin oxidációja

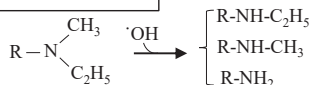


Fenolcsoport oxidációja

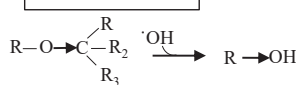


b) Dealkiláció

N-C kötés hasadás

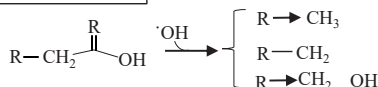


O-C kötés hasadás

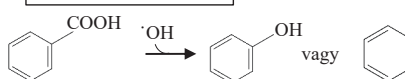


c) Dekarboxileződés

Alkil-lánc hasadás

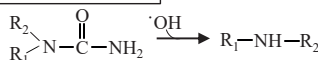


Aromás gyűrű hasadás



d) Dezaminálás

Alkil-lánc hasadás



4.5. ábra

Néhány szerves mikroszennyező UV / H₂O₂ oxidációja és UV-fotokatalízise során lejátszódó OH• gyök által katalizált reakció [11]

A katalitikus folyamatok közül mind a homogén, mind a heterogén katalitikus reakciók hatékonyak lehetnek a szerves mikroszennyezők eltávolításában. A *homogén katalízis* során a katalizátor és a reaktáns ugyanabban a fázisban vannak. A foto-Fenton-reakció a H₂O₂ katalitikus lebomlását jelenti ferro vassal savas pH-n és UV-Vis vagy napfény hatására, amelynek eredményeként OH• gyök képződik. A foto-Fenton-reakció igen hatékonyan képes eltávolítani az ellenálló szerves mikroszennyezőket komplex vizes környezetből [4]. A folyamat hátrányai közé tartozik a pH beállítása, az iszap elhelyezése, valamint a H₂O₂ és a katalizátor magas költsége.

A *heterogén katalízis* során a katalizátor és a reaktáns külön fázisban vannak, a reakció a határfelületen, a szilárd anyag felületén játszódik le. A folyamat lejátszódásához a reaktánsnak meg kell kötődnie a felületen, mint például az UV/TiO₂ heterogén fotokatalízis során, amelynek során a szerves mikroszennyező lebomlik a fény által gerjesztett reaktív gyökök vagy a katalizátor felületén történő direkt oxidáció során [4]. Rizzo és munkatársai összehasonlították a szakirodalomban fellelhető AOP-eket, amelyek előnyeit és hátrányait a 4.2. táblázat foglalja össze [4].

4.2. táblázat

A korszerű oxidációs folyamatok előnyei és hátrányai a szerves mikroszennyezők szennyvíztisztítókból való eltávolítása során [4]

Korszerű kezelés	Előnyök	Hátrányok	Javaslatok
UV/H ₂ O ₂	Közepes-jó CEC-eltávolítás laborban/pilot berendezésben. Hatékony fertőtlenítő is.	Relatív nagy energiaigény. Nincs még üzemelő telepen végzett mérési tapasztalat.	Toxicitási teszt elvégzése javasolt.
Foto-Fenton	Hatékony CEC-eltávolítás. Napsugárzást használ fel. Hatékony fertőtlenítő is.	Nagy területigény. Nincs még üzemelő telepen végzett mérési tapasztalat.	Toxicitási teszt elvégzése javasolt.
UV/tio ₂	Hatékony CEC-eltávolítás. Napsugárzást használ fel. Hatékony fertőtlenítő is.	Nagy területigény. Nincs még üzemelő telepen végzett mérési tapasztalat.	Akkor éri meg az alkalmazása, ha a fotokatalízis hatásfoka egy nagyságrenddel javul.
Ózonizálás	Hatékony CEC-eltávolítás. Részleges fertőtlenítés.	Melléktermékek képződése, utókezelést igényel (lassú homokszűrés).	Melléktermékek monitorozása szükséges.
PAC (por alakú aktív szén)	Hatékony CEC-eltávolítás. Nincs melléktermék.	Előállítása energiaigényes. Utókezelés szükséges (membrán, homokszűrő). Eltávolítási hatásfoka időben változik.	
GAC (granulált aktív szén)	Hatékony CEC-eltávolítás. Nincs melléktermék.	Előállítása energiaigényes. A PAC-hoz képest kevésbé flexibilis technológia. Eltávolítási hatásfoka időben változik.	További tesztek szükségesek különböző típusú GAC-ok alkalmazásával.
NF és RO	Teljes visszatartás. Hatékony fertőtlenítés. RO a szalinitást csökkenti.	Drága beruházás és fenntartás. Nagy energiaigény. Előkezelés szükséges.	

4.2. A szerves mikroszennyezők eltávolítási hatékonysága a különböző szennyvíztisztító rendszerekben

A 4.3. táblázat néhány globálisan előforduló szerves mikroszennyező jellemző koncentrációját mutatja kommunális szennyvíztisztítókból kezelés előtt és után.

4.3. táblázat

Jellemző CEC-koncentrációk kommunális szennyvíztisztítókból

Kiválasztott CEC-k	Ázsia		Észak-Amerika		Európa	
	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)
Antibiotikumok						
Amoxicillin	<MQL–6516	<MQL–1670	n. r.	<MQL	<MQL	<MQL–190
Azitromicin	1537–303500	60,1–980	61–2500	57–1300	77–1139	38–784
Ceftazidim	<MQL	<MQL	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Klóramfenikol	<MQL–2430	<MQL–1050	n. a.	n. a.	<MQL–319	<MQL–190
Klór-tetraciklin	2333–15911	<MQL–1986	<MQL–310	<MQL–420	n. r.	<MQL–190
Ciprofloxacín	15,5–6453	<MQL–524,1	<MQL–246 100	<MQL–620	<MQL–13 625	<MQL–5692
Klaritromicin	26–1854	4,79–637,1	<MQL–8000	130–7000	0,4–647	25–359
Klindamicin	23,8–26,6	2,94–4,24	n. a.	n. a.	<MQL–101	10–180
Enrofloxacin	<MQL	<MQL	5,9–250	3,5–270	<MQL–18	<MQL–636
Eritromicin	111,4–403,3	70–186,6	n. a.	n. a.	<MQL–2130	<MQL–290
Eritromicin-H ₂ O	226–20600	194,5–14 400	<MQL–3900	<MQL–838	24–6755	15–2841
Linkomicin	<MQL–19,401	3,92–21 278	<MQL–360	4,9–510	<MQL–281	<MQL
Meropenem	264,8–433,6	27–67,9	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Minociklin	730,9–3808	<MQL	<MGL	<MQL	n. a.	n. a.
Ofloxacin	54,8–1274	13,3–7870	470–1000	<MQL–506	n. r.	71–8637

Kiválasztott CEC-k	Ázsia		Észak-Amerika		Európa	
	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)
Oxitetraciklin	<MQL–30049	<MQL–2014	<MQL–47 000	<MQL–4200	<MQL–7	<MQL–5
Szulfadimidin	<MQL–1814	<MQL–260,8	<MQL–300	<MGL–363	<MQL–680	<MQL
Szulfametoxazol	3,0–1389	<MQL–562	<MQL–4200	<MQL–1800	<MGQL–11 555	<MQL–544
Tetraciklin	<MQL–12340	<MQL–1536	<MQL–48000	<MQL–3600	<MQL–790	<MQL–850
Trimetoprim	19,5–570	3,7–772	<MQL–6796	<MQL–37000	<MQL–4342	<MQL–3052
Tylosin	<MQL	<MQL	<MQL–1500	21–720	<MQL	<MQL–173
Vankomicin	962–43740	<MQL	n. a.	n. a.	n. r.	<MQL–8514
Antimikrobiális szerek						
Mikonazol	<MQL–597	<MQL	5,2–43	1,6–27	<MQL–337,9	<MQL–35,7
Tiabendazol	<MQL–1,29	<MQL	6,8–220	6,2–140	n. a.	n. a.
Triklorkarbán	341,1–8880	8,4–5860	340–4644	64–617	97–140	n. r.
Triklozán	1,3–2500	49,1–263,9	14–6817	3,1–360	<MQL–5260	<MQL–430
Nemszteroid gyulladáscsökkentők						
Paracetamol	67–147 7000	<MQL–2568	21000–500000	<MQL–62000	<MQL–482687	<MQL–24525
Kodein	<MQL–242	<MQL–208	77–5700	80–3300	150–32295	9,7–15593
Diklofenák	13–445	<MQL–69,2	140–2450	<MQL–359	<MQL–4869	<MQL–5164
Fenoprofén	<MQL–2260	<MQL–23,4	<MQL	<MQL–405	n. r.	<MQL–280
Ibuprofen	34,8–55975	<MQL–1890	2500–45000	16–14 600	<MQL–83500	<MQL–24600
Indometacin	<MQL–449,4	<MQL–61,4	<MQL–640	<MQL–507	<MQL–297	<MQL
Ketoprofén	<MQL–286	<MQL–183	60–150	40–90	<MQL–5700	<MQL–1620
Naproxén	<MQL–7762	<MQL–159	1700–25000	<MQL–3500	<MQL–611000	<MQL–33 900
Szalicilsav	167–16 900	<MQL–1426	2820–27800	<MQL–320	<MQL–164400	<MQL–10100
Szív- és érrendszerre ható szerek						
Atenolol	<MQL–294700	<MQL–518,6	500–2642	<MQL–14200	<MQL–33106	<MQL–7602
Metoprolol	<MQL–79500	<MQL–268	16–154	15–212	<MQL–4148	<MQL–5762
Propranolol	<MQL–9,56	<MQL–8,3	n. a.	n. a.	<MQL–1962	<MQL–615
Görcsoldók						
Karbamazepin	<MQL–185000	<MQL–900	<MQL–440	28–551	<MQL–3110	<MQL–4596
Gabapentin	4825,5–15359	213–8855	n. r.	1000±900	6442–25079	7651–56810
Szulpirid	64,9–15 358,8	70,7–322,4	n. r.	33–137	113–1100	110–294
Mesterséges édesítőszer						
Aceszulfám	560–13400	5840–9147	90–2270	600–4330	12000–43000	15000–46000
Ciklaminsav	<MQL–66400	<MQL–160	n. a.	n. a.	10000–65000	<MQL–450
Szacharin	9310–389000	<MQL–2370	1860–25 100	220–700	7100–18000	<MQL–1800
Szukralóz	1100–6520	1300–5490	17500–46100	18700–48900	2000–9100	2000–8800
Lipidszabályozók						
Bezafibrát	16,8–159	<MQL–51,4	n. a.	65–359	100–7600	<MQL–4800
Klofibrinsav	<MQL–65	<MQL–44,9	<MQL	<MQL–44	<MQL–265,9	<MQL–91
Gemfibrozil	<MQL–453,4	<MQL–535,2	<MQL–36 530	<MQL–1493	<MQL–17055	<MQL–5233
Hormonok						
Esztron	<MQL–132,5	<MQL–51,2	8–52	<MQL–56	2,4–670	<MQL–95
Ösztriol	<MQL–802	<MQL–30,2	<MQL–217	<MQL	<MQL–660	<MQL–275
17 α -etinilösztadiol	<MQL–26,1	<MQL–13,1	<MQL–242	<MQL	0,4–70	0,5–106
Röntgen kontrasztanyag						
Iohexol	63,8–124966	2100–8700	n. r.	8623–9237	18 000±2000	1200±100
Iopromide	47,7–12200	<MQL–7140	n. a.	n. a.	<MQL–7500	<MQL–9300
Iopamidol	82,8–45611	<MQL–6520	n. a.	n. a.	4300±900	4700±1000
UV-szűrők						
Oktokrilén	<MQL	<MQL–153	n. a.	n. a.	100–1200	<MQL–300
Oxibenzon	<MQL–2616,8	<MQL–772	n. a.	n. a.	<MQL–7800	<MQL–700
Stimuláló						
Koffein	759–60500	13–51700	5809–82882	<MQL–37200	102–113200	30–13900
Viszketés elleni szer						
Krotamiton	<MQL–1500	<MQL–1000	n. a.	n. a.	<MQL–140	<MQL–100

Kiválasztott CEC-k	Ázsia		Észak-Amerika		Európa	
	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)	Befolyó (ng/l)	Elfolyó (ng/l)
Rovarriasztó						
DEET	124–2341,9	21,6–324,8	200–42334	13–1663	<MQL–6900	n. r.
Lágyító						
Biszfenol A	55,6–5850	<MQL–123	595–2469	2–450	<MQL–2376	16–1840

Megjegyzés: n. r.: nem jelentették; n. a.: nem áll rendelkezésre az irodalomban; **MQL**: módszer mennyiségi meghatározási határértéke [1]

Léteznek olyan megoldások, amelyek segítségével növelhető a szerves szennyező anyagok eltávolítási hatékonysága, de nincs egyetlen olyan megoldás, amely az összes szerves mikroszennyező eltávolítására megoldást nyújt.

Az alábbiakban a különböző szennyvíztisztítási technológiák CEC-eltávolítási hatékonyságát mutatjuk be.

4.2.1. CAS- és MBR-rendszerek

A hagyományos eleveniszapos (*Conventional Activated Sludge* – **CAS**) rendszerekben a fő eliminációs mechanizmus a biodegradáció és a bioszorpció. A mikroszennyezők lebontási hatékonysága számos tényezőtől függ, például az iszapkortól (**SRT**), az **F/M** tápanyag/mikroorganizmus tömegarányától (**F/M**, a levegőztetett, nem levegőztetett zónák elhelyezkedésétől, pH-tól és hőmérséklettől. A hosszabb SRT előnyt jelent a mikroszennyezők lebontásában, különösen a hormonok, antibiotikumok esetében, amelyek eltávolítása a szennyvízből elsősorban biodegradációval történik. Ennek egyik oka az lehet, hogy a hosszabb SRT segíti a növekedését azoknak a lassabban növekvő, különböző enzimeket termelő mikroorganizmusoknak is, amelyek növelik számos aggodalomra okot adó mikroszenyező, például az eritromicin, a 17 α -etinil-ösztadiol lebontásának hatékonyságát [12], ellenben például a diklofenák lebontására nincs hatásuk. Az SRT növelése viszonylag egyszerűen, a fölösizap-eltétel csökkentésével érhető el. Az alacsony **F/M** arány növeli a mikrobiális diverzitást, a magas biomassza-koncentráció pedig nagyobb stabilitást és a lökészerű terhelésekkel szembeni jobb ellenállást biztosít, elősegíti a jobb mikroorganizmus-szerves szennyező kapcsolatot, ami segíti a lebomlást. Továbbá a szennyvíz hőmérséklete és a szezonális hőmérsékletváltozások is fontos szerepet játszanak a szerves mikroszennyezők lebontásában. 15–20 °C között jobb eltávolítás jellemző, mint 10 °C alatt, illetve 45 °C felett [8] [12].

A hagyományos eleveniszapos kommunális szennyvíztisztító telepek jellemző szerves mikroszennyező-eltávolítási hatékonyságát a 4.4. táblázat mutatja be.

A szerves szennyező eltávolításának hatékonysága nagyban függ a hidraulikai tartózkodási idő **HRT**- és **SRT**-értékektől. A legrosszabb teljesítményt $HRT \leq 7$ óra és $SRT \leq 1,9$ nap esetén figyelték meg [12].

Negatív elimináció olyan esetekben fordulhat elő, amikor a befolyó szennyvízben az adott mikroszennyező alacsonyabb mennyiségben van jelen, mint a tisztított szennyvízben. Ennek egyik oka, hogy a sok mikroszennyező konjugátum, például glükuronidkonjugátumok formájában ürül a szervezetből, amelyeket a mikroorganizmusok a szennyvízkezelés során visszaalakítanak kiindulási vegyületté, így a befolyó szennyvízben nem, de a szennyvízkifolyóban megjelenik (egyes **EDC**-k).

A *membrán bioreaktorok* (MBR) kombinálják a biológiai tisztítást és a membránszűrést (általában mikro- és/vagy ultraszűrés), jellemzően hatékonyabbak a mikroszennyezők eltávolításában, mint a hagyományos eleveniszapos rendszerek.

Az MBR esetében is a biodegradáció és a szorpció a fő eltávolítási mechanizmus, nem a szűrés, azonban az eleveniszapos rendszerekhez képest a magasabb biotömegtartalom, a hosszabb iszapkor elősegíti a mikrobaközösség olyan összetételét, amely sikeresebben bontja le a biodegradációra kevésbé érzékeny szerves mikroszennyezőket. Azonban nem bizonyul hatékonyabbnak az eleveniszapos rendszerekhez képest például a hidrofób vegyületek esetében, amelyek a CAS-rendszerben is viszonylag jól bomlanak, illetve a biodegradációnak erősen ellenálló szerves szennyezőkkel szemben sem jelent előnyt. Az MBR előnye a hidrofób vegyületek ($\log K_{ow} > 3$) eltávolításában van, például diklofenák, EE2, E2, EHMC, azitromicin, triallát, oxadiazon, amelyek szorpciója és rendszerben töltött ideje növeli az eltávolítási hatékonyságot [12]. Nem hidrofób esetekben a szorpció limitált, és elsősorban a biodegradáció a fő eltávolítási mechanizmus.

Mindkét rendszer hatékonyságának növelése érdekében különféle módosításokat teszteltek, amelyekkel növelhető a szerves mikroszennyezők lebontásának hatékonysága. A hibrid rendszerek a CAS- és MBR-rendszereket kombinálják más technológiákkal, például biofilmhordozókkal, fix- vagy úszóágyas növekedési rendszerekkel, keresztlinkált enzimaggregátumokkal. Más esetekben a biológiai üzemeltetési körülmények (oxikus, anoxikus környezet) változtatásával próbálják növelni a biodegradáció hatékonyságát, illetve nem eleveniszap- vagy MBR-alapú kezelési módokat alkalmaznak. Az alábbiakban ezekből mutatunk be néhányat, a teljesség igénye nélkül [8].

4.2.2. Módosított és hibrid CAS-rendszerek

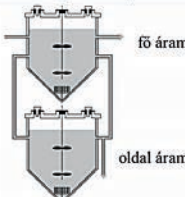
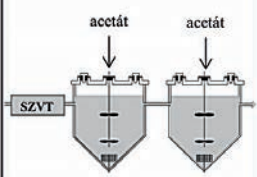
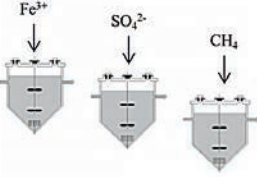
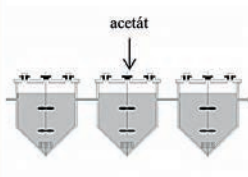
Falasi négy módosított CAS-rendszert vizsgált, 15 különböző biológiai reaktort több mint 10 éves teljes üzemeléssel, amelynek során több száz szennyvízmintában vizsgálták a szerves mikroszennyezők lebontási hatékonyságát [13]. A 4 fő CAS-rendszert a 4.6. ábra mutatja be:

- aerob hagyományos eleveniszapos keverőreaktorok,
- hagyományos eleveniszapos kezelést követően oxikus utókezelés (egy anoxikus és két oxikus szakasz),
- szakaszos (sequencing) anaerob reaktor (hat reaktor),
- hagyományos eleveniszapos reaktor anaerob utókezeléssel.

A vizsgálat eredményeként az alábbi konklúziókat vonták le [13]:

- a mikroszennyezők degradációs rátáját nem befolyásolja jelentősen az iszapkor 25 napról 80 napra történő emelése;
- biológiai szennyvízkezelés során a szerves mikroszennyezők lebontásának beindításához nem szükséges az azt megelőző hosszú távon fennálló mikroszennyező expozíció;
- a mikroorganizmusok növekedéséhez szükséges szubsztrátumok jelenléte jellemzően nem a mikroszennyezők lebontását kiváltó erős hatás vagy erős gátlás eredménye, bár kivételek léteznek;
- egyes szerves mikroszennyezők szinte minden biológiai szennyvíztisztítóban lebomlanak, például aciklovir, bezafibrát, atenolol, míg más anyagok igen specifikus aerob kezelést igényelnek az átalakulásukhoz, például trimetoprim, diuron, diklofenák;
- egyes, aerob kezelésnek erősen ellenálló mikroszennyezők lebonthatók demetilációval és dehidroxilációval anaerob körülmények között (például venlafaxin demetilációja, diatrizoát dehidroxilációja);

- a biológiai degradációra érzékeny szerves mikroszennyezők spektrumát szélesíteni lehet különböző aerob és anaerob körülmények kombinálásával. Ez azonban nem működik minden mikroszennyezőre, vannak olyanok, amelyek ellenállnak a biológiai folyamatoknak (például karbamazepin, 3-OH-karbamazepin);
- bizonyos változások nem teljesen ismertek a szerves mikroszennyezők szennyvízből történő biológiai eltávolításával kapcsolatban, és valószínűleg nem magyarázhatók meg egyetlen technológiai paraméterrel.

	Eleveniszap (AS) Szintetikus szennyvíz (Reaktorok száma 3x2)			Eleveniszap (AS) oxikus utókezeléssel (Reaktorok száma 3)			Anaerob önálló reaktorok (Reaktorok száma 6, két különböző HRT)			Eleveniszap (AS) anaerob utókezeléssel (Reaktorok száma 3)		
	25 nap SRT	40 nap SRT	80 nap SRT	AS Ox/anox	Utó- kezelés 1 Ox/anox	Utókezelés 2 Oxíc	Vas adagolás	Szulfát adagolás	Metanogén	AS Ox/ anox	Utókezelés 1 Anox/anaerob	Utó- kezelés 2 Anaerob
Konfigurációk												
Retenciósi idő	HRT: Fő áram 15 óra Oldal áram 12-20 nap			HRT: 1 nap; 1 nap; 1 nap			HRT: 1 nap vagy 12 nap			HRT: 12 óra; 7 nap; 7 nap		
	SRT: 25 nap, 40 nap, 80 nap			SRT: ~ 25 nap; Biofilm; Biofilm			SRT: Biofilm (rövid HRT) Hibrid biofilm (hosszú HRT)			SRT: 10 nap; Biofilm; Biofilm		
Mintavétel	Hogyan: Különálló szakaszos kísérletek			Hogyan: térfogatáram-arányos mintavétel 3 héten keresztül			Rövid HRT: Eleveniszap oxikus utókezeléssel			Hogyan: Folyamatos átlagminta és pontminta vétel 6 hónapon keresztül		
	Mikor: 12 & 15 hónappal az indulás után			Mikor: 6 hónappal az indulás után			Hosszú HRT: Eleveniszap anaerob utókezeléssel			Mikor: 3 hónappal az indulás után		
Tápvíz	Szintetikus szennyvíz			Kommunális szennyvíz Eredet: Dübendorf			Kommunális szennyvíz Eredet: Dübendorf (Rövid HRT) Eredet: Koblenz (Hosszú HRT)			Kommunális szennyvíz Eredet: Koblenz		

AS-Eleven iszap; HRT – Hidraulikus tartózkodási idő; SRT – Iszap tartózkodási ideje; SZVT – Szennyvíztisztító telep

4.6. ábra

A Falas és munkatársai által vizsgált reaktorok felépítése és mintázása [13]

Más módosított eleveniszapos rendszerekben adszorpciós és ko-precipitációs komponenseket adnak a rendszerhez, például FeCl_3 , GAC). Szintetikus szennyvízzel végzett vizsgálatoknál a FeCl_3 koaguláns adása nem növelte szignifikánsan a mikroszennyező-eltávolítást, azonban közvetlenül a levegőztetett medencébe helyezett GAC növelte az ellenállóbb mikroszennyezők lebontását, például karbamazepin, diazepam, diklofenak. A vizsgálat során a savas mikroszennyezőket biodegradációval távolították el, míg például a pézsmanyagokat (galaxoid, tonalid, celesztolid) főként GAC-adszorpcióval vonják ki a szennyvízből [14].

4.2.3. Módosított és hibrid MBR-rendszerek

Az oxikus és anaerob körülmények alkalmazásával hatékonyabbá tehető a membrán bioreaktor szerves mikroszennyező eltávolítása. Anaerob MBR működésekor a karbamazepin eltávolítása jelentősebb volt (68%), mint aerob körülmények között (12%). A peszticidek és a poliaromás szén-hidrogének eltávolítása is hatékonyabbnak bizonyult anaerob MBR-ban az aerob körülményekhez képest [8].

Keresztkötött enzimaggregátumos hibrid bioreaktorban a *T. versicolor*-ból kivont lakkázt és poliszulfon üreges szálú membránt használtak, ami az 50–90%-os eltávolítási hatékonyságot 85–100%-osra növelte az enzim nélküli rendszerhez képest.

Számos egyéb módosítást teszteltek, például redox ágens hozzáadását biostimulusként vagy membrán desztilláció-termofil bioreaktor rendszereket [8]. A vizsgált mikroszennyezők egy részénél minden esetben elértek hatékonyságnövekedést az eliminációban, azonban teljes eltávolítást az összes vizsgált mikroszennyezőre egyik megoldás sem nyújtott.

Az új lépcsők beépítése a hagyományos eleveniszapos rendszerbe, illetve az MBR-rendszerekbe minden esetben bizonyos szintű hatékonyságnövekedést jelentett a szerves mikroszennyezők eltávolításában, azonban az újabb lépcsők beépítése jellemzően csökkenti a folyamat hatékonyságát, így új lépcsők beépítésekor figyelembe kell venni a műszaki és anyagi következményeket is.

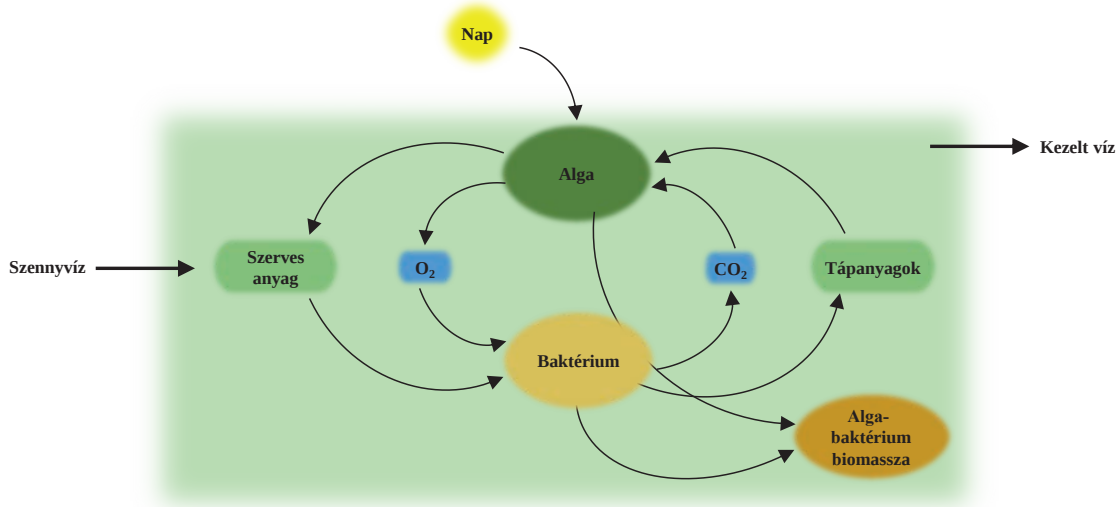
4.2.4. Úszóágyas biofilm reaktorok (MMBR)

A fő eliminációs mechanizmus a biodegradáció. Mivel alacsony szervesanyag-terheléssel működik, sokkal kevesebb fölös iszap keletkezik, így a fölös iszappal sem jut ki annyi szerves szennyező, mint a CAS- és MBR-rendszerek esetében. A mikroorganizmusok biofilm formájában növekednek, és a felszínként szolgáló hordozó közeg a rendszerben marad, így az SRT jelentősen megnő, ami fontos tényező a szerves mikroszennyezők eltávolításánál. A hordozó közeg geometriája és a környezeti körülmények (hidrodinamikai nyírás, tápanyag-ellátottság) vékony (~50 µm) vagy vastag (>200 µm) biofilm kialakulását is lehetővé teszi, különböző diverzitással, mikrobasűrűséggel különböző redox körülményeket lehet létrehozni. A vékony biofilm magas nitrifikáló aktivitást eredményez, ez elősegíti a diklofenák, szulfametoxazol, eritromicin, atenolol biotranszformációját, míg a vastag biofilm nagyobb mikrobadiverzitást eredményez, ami a vizsgált mikroszennyezők >60%-ánál növelte az eltávolítási hatékonyságot. A megfelelő töltet használatával és a megfelelő üzemeltetési paraméterek kombinálásával növelhető a szerves mikroszennyező eltávolítási hatékonyság [12].

4.2.5. Algatavak

Az algák felhasználása a szennyvíztisztításban több évtizedre nyúlik vissza, azonban mégsem terjedt el széles körben. Az algák jellemzően nem önmagukban, hanem baktériumokkal együtt alkotott konzorciumokban léteznek, és egymást segítve végzik a szennyvíz tisztítását. A kezelt szennyvíz utótisztítását végzi, vagy olyan ipari szennyvizek kezelésére alkalmas, amelyek alacsony szerves-, illetve növényitápanyag-tartalmúak.

A tisztítás alapvetően aerob környezetet igényel. Ugyanúgy, mint a hagyományos rendszereknél, a fázissztválasztás (algák üleptése) külön térben történik, majd vissza kell juttatni az így leválasztott biomassza nagy részét a biológiai térbe. A mechanizmus egyszerűsített rajzát a 4.7. ábra mutatja be.



4.7. ábra

Alga-baktérium együttműködés a szennyvíztisztításban [15]

Az algatavakra jellemző hosszú HRT (4–20 nap) előnyös lehet az alacsony kinetikájú CEC-eltávolítási mechanizmusok szempontjából, például elegendő időt biztosít a hidrolízishez vagy a dekonjugációt követő biodegradációhoz. Az algatavak esetében a fotodegradációs mechanizmusok is jelentősek a nagy vízfelület miatt [16], továbbá a jelentős napi pH (pH 7–11), oldott oxigén (2–25 O₂ mg/l) és a hőmérséklet- (klímától függő) változás kedvez a CEC-eltávolítási mechanizmusoknak. Továbbá az algatavak esetében a szorpció is említésre méltó eltávolítási mechanizmus, amelynek során a biomassza felületén tapadhatnak meg a szerves mikroszennyezők.

Több tanulmány vizsgálta kezeletlen, illetve kezelt szennyvízből a CEC-eltávolítási hatékonyságot különböző méretű (14–1000 literes) algatavaknál: 48%-os eltávolítási hatékonyságot 17 PCP esetében, teljes ciprofloxacín-eltávolítást és hatékony tetraciklin-csökkentést (93, illetve 69% két különböző kísérletben) tapasztaltak [17]. Alga-baktérium közösséget felhasználó fotobioreaktorok szerves mikroszennyező eltávolítási hatékonyságának vizsgálatakor megállapították, hogy a hagyományos, egylépcsős algatavakhoz képest az anaerob-anoxikus-aerob lépcsős algatavak nagyobb CEC-eltávolítási hatékonyságot biztosítottak [17].

4.2.6. Természetközeli szennyvíztisztítók

A természetközeli szennyvíztisztítók esetében a fizikai, kémiai és biológiai folyamatok kombinálása történik egymással párhuzamosan, ami segíti a szerves mikroszennyező eltávolítást. A fő eltávolítási mechanizmusok [12]:

1. *fotodegradáció* – a nagy vízfelületek lehetővé teszik a fény által történő lebomlást, azonban a szezonális változások, az alacsonyabb fényintenzitás, illetve a nagyobb vízmélységek csökkentik a fotodegradáció hatékonyságát;

2. *volatilizáció* – az előbb említett paraméterek szintén befolyásolhatják az illékony anyagok eltávolítását;
3. *fitoremediáció* – a növények diffúzióval közvetlenül felveszik a mikroszennyezőket, és beépítik szöveteikbe, illetve metabolizálják azokat, sok esetben kevésbé toxikus anyagokká;
4. *adszorpció* – a természetközeli szennyvíztisztítók kialakításánál használt közeg (töltet) segíti a mikroorganizmusok megtapadását és a növények növekedését, valamint elősegíti a szerves mikroszennyezők adszorpcióját;
5. *ülededés*,
6. *biodegradáció* [18].

4.4. táblázat

A különböző szennyvíztisztító rendszerek hatékonysága néhány kiválasztott CEC eltávolításában

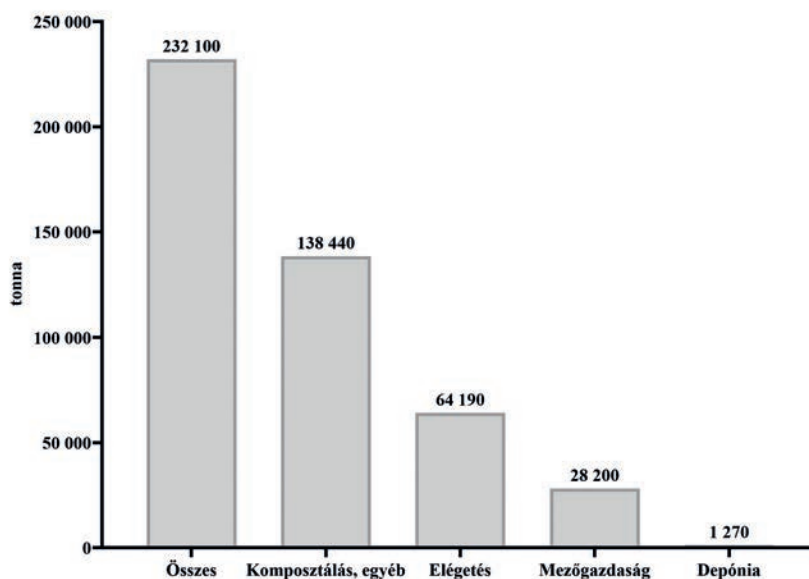
CEC	CAS	MBR	Természetközeli szennyvíztisztítók
	Eltávolítási hatékonyság %	Eltávolítási hatékonyság %	Eltávolítási hatékonyság %
Antibiotikumok			
Trimetoprim	31	<0–99	0–100
Eritromicin	(–14)–100	4–99	0–92
Claritromicin	37	<0–99	11–98
Azitromicin	11–44	5–90	n. a.
Szulfametoxazol	35–84	0–90	0–75
Enrofloxacin	–0	<LOQ–56	n. a.
Ciprofloxacin	63–90	15–94	n. a.
Egyéb gyógyszerek/ antimikrobiális szerek			
Diklofenák	<0–81	<0–87	0–75
Metformin	78–99	94–99	99±1
Karbamazepin	(–901)–(–3)	<0–96	0–50
Lamotrigin	(–361)–(–38)	0–84	n. a.
Triklozán	34–99	41–96	2–88
Ipari vegyszerek			
2,6- Ditert-butil- 4-metilfenol (BHT)	89	n. a.	n. a.
Tris (2-kloroetil) foszfát (TCEP)	(–106)–0	<0–37	n. a.
Tetra-bromo-biszfenol A	10–100	62–90	n. a.
Hexabromociklododekán (HBCD)	0–86	n. a.	n. a.
Benzotriazol (BTA)	30–91	15–74	8–100
N-nitrozo-dimetil-amin (dimetil-nitrozoamin) (NDMA)	5–84	70–94	n. a.
Perfluor-butánsav (PFBA)	(–108)–65	11	n. a.
Perfluor-pentánsav (PFPeA)	(–400)–50	<0	n. a.
Perfluor-hexánsav (PFHxA)	(–226)–39	<0	n. a.
Ösztrogének			
Esztron (E1)	58–81	58–100	0–90
17β-ösztradiol (E2)	91–96	39–100	0–100
17α-etinil-ösztradiol (EE2)	>18–94	20–100	8–100
Kozmetikai termékek			
2-etil-hexil-4-metoxi-fahéjsav (EHMC)	30–55	n. a.	n. a.
Neonikotinoidok			
Imidakloprid	11	n. a.	n. a.
Tiakloprid	BDL in/out	n. a.	n. a.
Tiametoxám	BDL in/out	n. a.	n. a.
Klotianidin	13	n. a.	n. a.
Acetamiprid	18	n. a.	n. a.

CEC	CAS	MBR	Természetközeli szennyvíztisztítók
	Eltávolítási hatékonyság %	Eltávolítási hatékonyság %	Eltávolítási hatékonyság %
Peszticidek			
Metiokarb	n. a.	n. a.	n. a.
Oxadiazon	n. a.	n. a.	n. a.
Triallát	n. a.	n. a.	n. a.

Megjegyzés: n. a.: nem áll rendelkezésre adat [12]

4.2.7. Mikroszennyezők eltávolítása a szennyvíziszapból

A szennyvíztisztító telepek jelentős mennyiségű iszapot termelnek a tisztítás során, amely az összes lebegő anyag (TSS) és a biológiai tisztítás során keletkezett biomassza eltávolításából adódik. Franciaországban 1174, Csehországban 223, Magyarországon 215 ezer tonna volt az összes, települési szennyvízből származó szennyvíziszap mennyisége (szárazanyag) 2017-ben [19]. A keletkezett szennyvíziszap eltávolítására különböző megoldások léteznek, a mezőgazdaságban a termőföldek trágyázására használhatják fel (ez Magyarországon 28 200 tonna volt 2017-ben), elégetik, komposztálják, biogáztermelésre használják, illetve depóniákba helyezhetik. A magyarországi megoldásokat és különböző elhelyezési módok mennyiségi megoszlását a 4.8. ábra mutatja be.



4.8. ábra

A magyarországi szennyvíziszap-elhelyezések megoszlása 2017-ben [19]

A szennyvíztisztítás során keletkezett híg iszap magas víztartalmú (99%), a nyers iszapok szárazanyag-tartalma szárítást megelőzően 1–2%, a főlösiszap szárazanyag-tartalma 0,7–1%. Az iszap szervesanyag-tartalma 55–85% körüli, tápanyagtartalma >8 mgP/kg, >30 mgN/kg, >3 mgK/kg, továbbá jelentős mennyiségű patogént is tartalmaz (10⁹ fekál koliform/100 ml, 2500–70000 vírus/100 ml, 200–1000 féreg/100 ml). Egészségügyi és egyéb okokból a kezeletlen iszap

víz tartalmát jelentősen csökkenteni kell, valamint a rothadékonyságát is meg kell szüntetni, vagyis stabilizálni kell [20]. Az iszap kezelésének módjai:

- térfogatcsökkentés (sűrítés, víztelenítés),
- kondicionálás (fizikai, kémiai, biokémiai),
- stabilizálás (fertőtlenítés; aerob, anaerob, vegyszeres),
- elhelyezés.

A *térfogatcsökkentési eljárások* az iszap könnyebb szállítását célozzák meg a víztartalom csökkentésével. A sűrítés lehet gravitációs, flotációs, dinamikus sűrítés centrifugával, dob-, csigás, tárcsás, szalagos sűrítéssel, akár polielektrolitadagolással intenzifikálva. A víztelenítési technológiák szűrővel, gépekkel (dinamikus vagy statikus) végzik az iszap kezelését.

A *kondicionálás* előkészíti az iszap felhasználását a víztartalom további csökkentésével és a patogének számának csökkentésével. A *fizikai kondicionálás* történhet pasztörizálással, termikus kondicionálással, iszapmosatással. A termikus kondicionálás a sejtfalat feltárja, így a sejten belüli iszapvíz is eltávolítható. A magas hőmérséklet és nyomás miatt (200 °C, 20 atm) a patogén redukció jelentős. A kondicionálást költségigénye miatt ritkán használják. Az ultrahangos kondicionálás nyomásingadozásokat hoz létre (mikro kavitáció), amelynek segítségével a sejtfal roncsolódik, így a szerves anyag könnyen felvehetővé válik, és a hidrolízis hosszú időt igénylő része kiküszöbölhető, ami műtárgytérfogati csökkentést jelent. *Kémiai kondicionálás* során különféle vegyszereket adagolnak a patogének eliminálására, amelyek lehetnek polielektrolitok, szervetlen anyagok (vas-szulfát, vas-klorid, alumínium-szulfát stb.). A *biokémiai kondicionálás* során a szerves anyagok ásványosítása történik meg, amivel egyidejűleg a patogénszám is csökkenthető.

Az iszapstabilizáció fő célja a biológiailag bontható szerves anyagok mennyiségének drasztikus csökkentése. Az *aerob iszapstabilizálás* két lépcsőben történhet; a szerves anyag hidrolízise és mikroorganizmussá alakulása után a sejanyag endogén lebontása történik meg. A folyamat mintegy 15 napot vesz igénybe, levegő bejuttatása szükséges. A kondicionálás másik módja az *anaerob stabilizálás (rothasztás)*, amellyel nemcsak a patogénstabilizáció érhető el, hanem energianyagra is alkalmazható. Az alkalmazott hőmérséklet-tartományok alapján elkülönítünk pszichrofil (15–20 °C), mezofil (32–38 °C) és termofil (50–55 °C) rothasztást. A rothasztás folyamatai a hidrolízis, savképződés, ecetsavképzés és a metánképződés. A folyamatok végbemenetele termofil esetben gyorsabb, tehát kisebb műtárgytérfogat elegendő, a gázkihozatal is mintegy 30%-kal több, viszont a hőmérséklet fenntartására fordított energia a többlethozamot felemésztheti. A metántermelő baktériumok hőmérséklet-ingadozással szemben érzékenyek, így a termofil rendszerek instabilabbak. Vegyszeres iszapstabilizálás során a mikroorganizmusok aktivitását szüntetik meg vegyszerek, például mésztej adagolásával, hátránya, hogy a biológiailag lebontható szerves anyag nem csökken jelentős mértékben, így a stabilizálás csak átmeneti.

Az iszap víztartalmának csökkentése és stabilizálása történhet még *száritással*, amely az iszap elhelyezhetőségét is elősegíti. A száritás lehet gépi vagy természetes úton megvalósított. A gépi száritás 80–400 °C-ot használ, a végén szemcsés (por) anyag kerülhet forgalomba. A természetes száritáshoz sorolható a *komposztálás* és a nap energiáját használó szolár száritás, amelynek során a mikrobiológiai lebontó folyamatokhoz ideális (30 °C) hőmérsékleten a szerves anyagok nagy része lebomlik, majd a 60–70 °C-ra megemelt hőmérséklet hatására a patogének jelentős része elpusztul.

A kezelt szennyvíziszap lehet a továbbiakban komposztalapanyag vagy depóniába helyezhető. A keletkező termék granulátum jellegű, könnyen kezelhető, a mezőgazdaságban talajjavításra és tápanyagforrásként használható, vagy eltüzelésével energia nyerhető. A granulátum mérete 0,1–2 cm között van, az elért szárazanyag-tartalom 40–70%-os átlagosan, de jelentősen függ a hőmérséklettől és a száritásra rendelkezésre álló időtől.

A szennyvíztisztítás során a mikrobák által nem hasznosított, hidrofób mikroszennyezők jelentős része a szennyvíziszapban akkumulálódik, és jelentős része nem kerül lebontásra az iszapsztabilizáció során sem, így a szennyvíziszap felhasználása potenciális mikroszennyező forrás. Több tanulmány összegyűjtötte az irodalomban fellelhető adatokat a szennyvíziszapban található szerves mikroszennyezőkről, a 4.5. táblázat néhány kiválasztott CEC koncentrációját mutatja be kezeletlen és kezelt szennyvíziszapban [1].

4.5. táblázat

Új szennyezők koncentrációja (ng/g sz.a.) szennyvíziszapban és kezelt iszapban

CEC	Szennyvíziszap [ng/g SZÁA]	Kezelt iszap [ng/g SZÁA]
Antibiotikumok		
Amoxicillin	<MQL	n. a.
Azitromicin	<MQL–666	81–1220
Ceftazidim	n. a.	n. a.
Klóramfenikol	<MQL	<MQL
Klór-tetraciklin	<MQL–1908	<MQL–28260
Ciprofloxacin	1400–4800	1780–160000
Klaritromicin	<MQL–537	4,6–580
Klindamicin	<MQL–6,54	n. a.
Enrofloxacin	7,6–11560	<MQL–4247
Eritromicin	6–79	13–50
Eritromicin-H ₂ O	n. a.	1,6–183
Linkomicin	<MQL–4967	8,3–8,7
Meropenem	n. a.	n. a.
Minociklin	1000–2000	121–2630
Ofloxacin	1480–5760	150–8140
Oxitetraciklin	<MQL–3790	8,3–114
Szulfadimidin	<MQL–54,58	<10
Szulfametoxazol	<MQL–84,4	1,5–51
Tetraciklin	<MQL–466	<MQL–2790
Trimetoprim	<MQL–13	1,4–140
Tilozin	31–139	<12
Vankomicin	<MQL	<MQL
Antimikrobiális szerek		
Mikonazol	<MQL–2609	1,4–1100
Tiabendazol	<MQL–10,6	7,9–370
Triklokarbán	362–8460	1200–48100
Triklozán	354–15600	2000–19700
Nem szteroid fájdalomcsillapítók		
Paracetamol	<MQL–586	<MQL–370
Kodein	<MQL–79	<MQL–110
Diklofenák	<MGL–133	<MQL–34
Fenoprofén	<MQL	n. a.
Ibuprofen	<MQL–3988	<MQL–490
Indometacin	<MQL–77	32–44
Ketoprofén	<MQL–58,4	5–12
Naproxén	<MQL–1022	2,9–273
Szalicilsav	<MQL–13743	n. a.
Szív- és érrendszerre ható szerek		
Atenolol	<MQL–86	<MQL
Metoprolol	<MQL–226	<MQL
Propranolol	<MQL–849	<MQL–5

Görsoldók		
Karbamazepin	<MQL–50	163–238
Gabapentin	n. a.	n. a.
Szulpirid	n. a.	n. a.
Mesterséges édesítőszer		
Aceszulfám	<MQL–166	n. a.
Ciklaminsav	66,6–544	n. a.
Szacharin	<MQL–19200	n. a.
Szukralóz	<MQL–1980	n. a.
Lipidszabályozók		
Bezafibrát	17–64	n. a.
Klofibrinsav	<MQL	<MQL
Gemfibrozil	<MQL–1192	152–159
Hormonok		
Esztron	<MQL–17,5	70–280
Ösztriol	<MQL–49	n. a.
17 α -etinil-ösztadiol	<MQL–17	n. a.
Röntgen kontrasztanyag		
Iohexol	n. a.	n. a.
Iopromide	80 $\pm$ 4	n. a.
Iopamidol	n. a.	n. a.
UV-szűrők		
Oktokrilén	1060–9170	n. a.
Oxibenzon	<MQL–790	n. a.
Viszketés elleni szerek		
Krotamiton	<MQL–62	21–64
Rovarriasztók		
DEET	2–6	3–15
Stimulálószer		
Koffein	<MQL–805	18–643
Lágyítók		
Bisfenol A	<MQL–4700	n. a.

Megjegyzés: n. a.: nem áll rendelkezésre az irodalomban; MQL: módszer mennyiségi meghatározási határértéke [1]

Mailler és munkatársai [21] különböző mikroszennyezők eltávolítási hatékonyságát vizsgálták eltérő iszapkezelési módok során. Az iszapfogácsát találták a leginkább szennyezett terméknek, készítése során az iszap koncentrációjával a szennyező anyagok koncentrációja is együtt jár. A kezelések tekintetében a szerves mikroszennyezők jelentős része (például tributil-ón, DBT, tributil-foszfát, DEHP) nem volt eltávolítható a víztelenítési eljárások, centrifugálás és termikus kondicionálás során. A termikus kondicionálás során 10–40%-os eltávolítási hatékonyságot értek el a PAH- és MBT-vegyületek esetében, és 20–90% között változott az alkil-fenolok eltávolítási hatékonysága. A BDE 209 50%-a eltávolítható volt a centrifugálással, míg a termikus kondicionálásnak ellenállt [21].

Az anaerob rothasztás során a szerves mikroszennyezők 20–50%-a eliminálódott, azonban az egyes CEC-k nem egyformán reagáltak a mezofil anaerob rothasztásra: a) ellenálltak a lebomlásnak a rothasztás során, például DBT; b) az eltávolított száraz anyaggal arányos volt az eliminációjuk, például nonilfenol, TBT, MBT; c) a száraz anyag eltávolításánál nagyobb arányban eliminálódtak az iszaptól, például alkil-fenolok (NP kivételével), DEHP, BDE 209 [21].

Malmborg és Magnér hat különböző iszapkezelési módszert hasonlított össze gyógyszermaradványok eltávolítási hatékonysága szempontjából, mivel számos PCP ellenáll a szennyvíztisztításnak, és megtalálható az iszapban is. Vizsgálataik során azt találták, hogy az ösztrogének (96–98%-ban) és az SSRI-k (szelektív szerotonininviszavétel-gátlók 90–99%-ban) elsősorban

a szilárd fázisban találhatók meg, az ibuprofen jellemzően a vízfázisban, míg a diklofenák és karbamazepin egyenletesen oszlik el a vízfázis és a szilárd fázis között. Az anaerob rothasztás volt a leghatékonyabb eliminációs mód sok szerves mikroszennyező esetében, azonban az anaerob rothasztás hőmérséklete (mezofil vagy termofil) nem volt hatással a gyógyszermaradványok eltávolítására. Az anaerob rothasztásnak ellenálló gyógyszermaradványok jellemzően lipofil vegyületek voltak. Az ösztrogének ellenálltak a legtöbb kezelésnek, de a termofil hidrolízis hatékonyan eltávolította az iszapból, míg a Fenton-reakció a lebomlásnak ellenálló karbamazepin, propranolol és sertralin eltávolításában volt hatékony. Az ibuprofen mindegyik vizsgált kezelésnek ellenállt. A pasztörizálás, ammóniakezelés, termofil kondicionálás nem eredményeztek jelentős gyógyszermaradvány-eltávolítást [22]. Összességében, az iszap víztelenítése során nem történik számottevő CEC-eltávolítás, azonban az anaerob iszapkezelés képes eltávolítani a szerves mikroszennyezők egy részét, különösen, ha egyéb kezelésekkel együttesen használják. Reyes-Contreras és munkatársai (2018) vizsgálták, hogy az anaerob rothasztást megelőző különböző előkezelések (ultrahangos, termális kezelés) milyen mértékben képesek növelni az ellenálló CEC-k lebontását. A vizsgálatok kimutatták, hogy az előkezelések és az anaerob rothasztás együttes alkalmazása hatékonyabban képes eltávolítani a 9 vizsgált CEC-ből 7-et, a triklozánt minden kombináció hatékonyan eltávolította, azonban a BPA és a terc-oktilfenol esetében megnövekedett koncentrációt tapasztaltak. Az előkezelések segíthetnek az erősen hidrofób anyagok szolubilizálásában, és jobban hozzáférhetővé tehetik a mikrobák számára [23].

A termofil komposztálás is hatékonynak bizonyul egyes CEC-k esetében, például triklozán, triklokarbán, azonban ez sem jelent megoldást minden CEC számára [24].

Jelenleg nem ismerünk olyan eljárást, illetve eljárások kombinációját, amely hatékony lenne az összes ismert szerves mikroszennyező eltávolítására a szennyvíziszapból.

Bibliográfia

1. Tran NH, Reinhard M, Gin KY. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res.* 2018;133:182–207.
2. Abdel-Raouf N, Al-Homaidan AA, Ibraheem IBM. Microalgae and wastewater treatment. *Saudi Journal of Biological Sciences.* 2012;19(3):257–275.
3. Plouff PE, editor. Basic Drinking Water Treatment. Southeast Energy/Water Interdependence Exercise; 2007.
4. Rizzo L, Malato S, Antakyali D, Beretsou VG, Đolić MB, Gernjak W, et al. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment.* 2019;655:986–1008.
5. Dévay A. A gyógyszerkezelés alapjai. Pécs: Pécsi Tudományegyetem Gyógyszerkezelési és Biofarmáciai Intézet; 2013.
6. Alsbaiee A, Smith BJ, Xiao L, Ling Y, Helbling DE, Dichtel WR. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. *Nature.* 2015;529:190.
7. Calvo-Flores FG, Isac-García J, Dobado JA. Emerging Pollutants Origin, Structure and Properties. Germany: Wiley-VCH; 2018.
8. Garcia-Becerra F, Ortiz I. Biodegradation of Emerging Organic Micropollutants in Nonconventional Biological Wastewater Treatment. A Critical Review. 2018;35(10):1012–1036.
9. Stasinakis A, editor. Use of selected advanced oxidation processes (AOPS) for wastewater treatment – A mini review. *Global NEST Journal*; Greece: GLOBAL NEST; 2008.

10. Mazille F, Spuhler D. Advanced Oxidation Processes 2011. [cited 2019 Oct 10]. Elérhető: <https://sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/advanced-oxidation-processes>
11. Wang WL, Wu QY, Huang N, Xu ZB, Lee MY, Hu HY. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. *Water Res.* 2018;141:109–125.
12. Krzeminski P, Tomei MC, Karaolia P, Langenhoff A, Almeida CMR, Felis E, et al. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *The Science of the total environment.* 2019;648:1052–1081.
13. Falas P, Wick A, Castronovo S, Habermacher J, Ternes TA, Joss A. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Res.* 2016;95:240–249.
14. Serrano D, Lema JM, Omil F. Influence of the employment of adsorption and coprecipitation agents for the removal of PPCPs in conventional activated sludge (CAS) systems. *Water Sci Technol.* 2010;62(3):728–735.
15. AlgaeBioGas Project. Algal-bacterial (ALBA) wastewater treatment 2018. [cited 2019 Sept 10]. Elérhető: https://algaebiogas.eu/algae_bacterial_wwt.
16. Varjani SJ. Treatment Technologies for Emerging Organic Contaminants Removal from Wastewater. In: Bhattacharya S, Gupta A, Gupta AB, Pandey A, editors. *Water Remediation Energy, Environment, and Sustainability* Singapore. Springer; 2018.
17. López-Serna R, Posadas E, García-Encina PA, Muñoz R. Removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater in novel algal-bacterial photobioreactors. *Science of The Total Environment.* 2019;662:32–40.
18. Antakyali D, Morgenschweis C, Kort D, Sasse R, Schulz J, Herbst H. Micropollutants in the aquatic environment and their removal in wastewater treatment works. 2015.
19. KSH. Települési szennyvízből származó teljes szennyvíziszap mennyisége (2006–2017) [letöltve: 2019. 10. 23.]. Elérhető: www.ksh.hu/docs/hun/eurostat_tablak/tabl/ten00030.html
20. Patziger M. Közepes és kis szennyvíztisztító telepek hatékony üzemeltetése. Budapest: Magyar Víziközmű Szövetség; 2018.
21. Mailler R, Gasperi J, Chebbo G, Rocher V. Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. *Waste Management.* 2014;34(7):1217–1226.
22. Malmborg J, Magner J. Pharmaceutical residues in sewage sludge: effect of sanitization and anaerobic digestion. *Journal of Environmental Management.* 2015;153:1–10.
23. Reyes-Contreras C, Neumann P, Barriga F, Venegas M, Dominguez C, Bayona JM, et al. Organic micropollutants in sewage sludge: influence of thermal and ultrasound hydrolysis processes prior to anaerobic stabilization. *Environmental Technology.* 2018:1–8.
24. Yu B, Zheng G, Wang X, Wang M, Chen T. Biodegradation of triclosan and triclocarban in sewage sludge during composting under three ventilation strategies. *Front Environ Sci Eng.* 2019;13(41).