



**DR. OLÁH  
JÓZSEF**

Élő Bolygó Kft.

**PRINCZ  
DÁNIEL**

BME Vegyész-  
mérnöki és  
Biomérnöki  
Kar, egyetemi  
hallgató

**DR. PRINCZ  
PÉTER**

Élő Bolygó Kft.

**RÁSA  
GÁBOR**

Fővárosi  
Csator-  
názási  
Művek Zrt.

olah39@t-online.hu

**KIVONAT** A tanulmány a gyógyszergyári szennyvizek kezelési technológiáit (nedves oxidáció; superkritikus oxidáció; biológiai és oxidációs eljárások) foglalja össze röviden. Kísérletek azt mutatták, hogy az átlagosított gyógyszergyári szennyvizet (KOI<sub>be</sub>: 1500 mg/L) eleveniszapos rendszerrel poralakú aktív-szén-adagolás mellett 88%-os határfokkal lehetett lebontani. A kommunális szennyvízzel hígított, 4500 mg KOI/L koncentrációjú anyalúgokat kétlépcsős biológiával (anaerob, majd aerob) eredményesen lehetett kezelni (92%-os határfok).

A biológiai tisztítással a gyógyszermaradékokat (PhAC) nem lehet teljesen lebontani. A tisztított szennyvíz elvezetésével a gyógyszermaradékok a befogadóba (folyó, tó) kerülnek. A befogadók nagyon gyakran az ivóvízellátást biztosítják, és így a gyógyszermaradékok az ivóvízben (5–200 ng/L) is megjelennek. A magyar tanulmány százhet, Dunából vett mintát öt mintavételi időszak alatt összehasonlított, és 52 PhAC vegyület jelenlétét detektálták a Dunának ezen a szakaszán.

**KULCSSZAVAK** superkritikus oxidációs; nedves oxidáció; eleveniszap+zeolit adagolás; eleveniszap+aktív-szén adagolás; kétlépcsős (anaerob - aerob) biológiai tisztítás; gyógyszermaradékok; gyógyszer-maradékok az ivóvízben; gyógyszer maradékok eltávolítása; parti szűrés hatékonysága

## VÍZ ÉS TUDOMÁNY

# Gyógyszergyári szennyvizek tisztítása és a tisztított szennyvízzel távozó gyógyszermaradékok eltávolítása

## BEVEZETÉS

A gyógyszergyári szennyvizek tisztítása, illetve kezelése fogalomkörébe az alábbi szennyvizek, illetve szennyezett vizek tisztítása tartozik:

- gyógyszergyári szennyvizek közcatornába bevezetés előtti előkezelése, önálló biológiai tisztítás, kommunális szennyvízzel történő közös tisztítás és a tisztított szennyvíz utókezelése;
- a tisztított szennyvízzel távozó gyógyszermaradékok eltávolítása, hogy megakadályozzuk a felszíni vizek, vízbázisok elszennyeződését. A maradvány fogalom alatt az emberi gyógyszerfogyasztásból, hulladéklerakókból, állatgyógyászatból és takarmányadalékokból származó gyógyszermaradékokat értjük.

Az elmúlt 30 év komoly fejlődést hozott mind a szennyvíztisztítási, mind a tisztított szennyvíz utókezelési technológiai esetében, de az esetek jó részében a költségek olyan tekintélyesek, hogy sok ország gazdaságilag nem tudja vállalni az új technológiák bevezetését. Ennek következtében a gyakorlatban a jól ismert, általánosan elterjedt eleveniszapos technológiai megoldásoknál kell maradni. A jól üzemelő eleveniszapos tisztítási technológiával a befogadók vízminőségi igénye (KOI; BOI5) általában kielégíthető, de a gyógyszermaradékokat és azok metabolit termékeit ezzel a technológiával nem lehet eltávolítani.

A gyógyszergyári szennyvizek tisztításával részletesebben, míg a tisztított szennyvízzel távozó gyógyszermaradékok eltávolításával kapcsolatban csak szakirodalmi szinten foglalkozunk. A gyógyszergyári szennyvíz tisztítási kísérleteit és vizsgálatait az Élő Bolygó Kft. 2016–2018 között végezte.

## 1. GYÓGYSZERGYÁRI SZENNYVIZEK KEZELÉSE 1.1 NAGY KONCENTRÁCIÓJÚ, TÖMÉNY GYÓGYSZERGYÁRI SZENNYVIZEK KEZELÉSE

Nagy koncentrációjú, tömény gyógyszergyári szennyvizek kezelésére Li et al. (2015) a nedves oxidációt (WAO), a superkritikus oxidációs technológiát (SCWO) és az égetést javasolja.

### Nedves oxidáció (WAO)

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

### Szuperkritikus oxidációs technológia (SCWO)

Az eljárás elve, hogy a vízhőmérsékletet és a nyomást a kritikus pontra emelik ( $T_c = 400\text{ °C}$ ;  $p_c = 24\text{ MPa}$ ). Ezen érték felett a víz szuperkritikussá válik, ezt követően a szuperkritikus vízhez oxigént vezetnek. Ilyen körülmények között a szerves anyagok oxidációja gyorsan végbemegy. A magas reakció-hőmérsékleten ( $400\text{--}600\text{ °C}$ ) az oxidáció sebessége felgyorsul, és a szennyvízben lévő szerves anyag néhány másodperc alatt oxidálódik. A szerves anyag  $\text{CO}_2$ -,  $\text{N}_2$ -,  $\text{H}_2$ - és  $\text{H}_2\text{O}$ -, kloridionokra bomlik, fém sók is képződnek, a nitro csoport  $\text{N}_2$ -né, a kén pedig szulfáttá alakul. Ez a módszer némileg hasonlít az egyszerű égési folyamathoz, amely sok hőt bocsát ki az oxidáció során. Az SCWO-módszernél a szerves anyagok eltávolítási hatásfoka kb. 99,99%. Az eljárás nagy hatékonyságú, energiatakarékos, és másodlagos szennyező anyagok nem keletkeznek. A nagyon szennyezett szennyvizek (anyalúg) kezelésénél az eljárás nagyon eredményes.

### Égetés

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

## 1.2 FIZIKOKÉMIAI KEZELÉS

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

## 1.3 GYÓGYSZERGYÁRI SZENNYVIZEK BIOLÓGIAI TISZTÍTÁSA

A biológiai tisztításokat és ezek kombinációját Gupta et al.

(2004) részletesen ismertetik. Az alábbiakban röviden bemutatjuk az irodalmi értékelést. A gyógyszergyári szennyvíz biológiai tisztítása mind az aerob, mind az anaerob kezelési rendszereket magában foglalja. Hagyományosan aerob kezelési rendszerek az eleveniszapos, a hosszú tartózkodási idejű, kis terhelésű rendszerek. Az eleveniszapos rendszer és hordozóanyag (aktív szén, biotöltet) kombinációt is alkalmaznak. Ezenkívül az aerob bioszűrők (csepegtetőtest, forgó tárcsás rendszerek) alkalmazása is általános. Az anaerob kezelés magában foglalja a membránreaktorokat, a folyamatos keverésű tartályreaktorokat, a feláramló szűrőket (anaerob szűrők) és a fluid ágyas reaktorokat.

### Eleveniszapos eljárás

A gyógyszergyári szennyvizek kezelésénél az eleveniszapos eljárás még ma is az egyik leghatékonyabb és leggazdaságosabb eljárás. Például az eljárás nagyon hatékonyan alkalmazható a terc-butanol eltávolítására, amely a gyógyszergyártásban szokásos oldószer, és amelyet anaerob kezeléssel nem lehet lebontani. Az  $1,05\text{ kg KOI/m}^3\text{d}$  terhelésnél, 17 órás HRT (hidraulikus tartózkodási idő) és  $1\text{ mg/L}$  oldotttoxigén-koncentráció mellett a terc-butanol az eleveniszapos eljárással teljesen eltávolítható. Megállapították, hogy eleveniszapos eljárással a gyógyszergyári szennyvizek kommunális szennyvizekkel közösen hatékonyabban kezelhetők. A vizsgálatot különféle iszapterhelésnél ( $0,14\text{--}0,16$ ;  $0,17\text{--}0,19$  és  $0,20\text{--}0,26\text{ kgBOI/kgMLVSS/d}$ ) végezték, és az elfolyó BOI  $50\text{ mg/L}$  érték alatt volt. Az átlagos TOC-, KOI- és BOI-csökkenés kb. 80, 80, illetve 99% körül mozgott. Az eleveniszap ülepitethetősége jónak mondható (SVI 65–72).

A Merck gyógyszergyártó cégnél a gyógyszergyári-kommunális szennyvízkeverék eleveniszapos tisztítása szintén eredményes volt. A tápanyag-mikroorganizmus arány (F/M)  $0,15\text{--}0,25$ , az iszapszervesanyag-koncentráció (MLVSS)  $3500\text{ mg/L}$ , HRT 4 nap, és a minimális DO (oldott oxigén)  $3\text{ mg/L}$  koncentrációértékénél a BOI5-eltávolítás hatékonysága 94, illetve 98% volt. Megállapították, hogy a TKN és az  $\text{NH}_4\text{-N}$  eltávolítása 65, illetve 59% volt. Megfigyelték azt is, hogy a rendszer működése a  $0,19$  és  $0,30$  közötti F/M aránynál stabil és hatékony, de  $0,15$ -nél kisebb F/M

arány esetében az eleveniszapos rendszerben gyakori a fonális baktériumok elszaporodása.

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

A gyógyszergyári szennyvíz az eleveniszapos rendszerbe adagolt porított aktív szén (PAC) adagolása mellett eredményesen tisztítható. Különböző tisztítóegységeket hasonlítottak össze, például az eleveniszap-eljárást (ASP), a PAC-ASP rendszert, a szemcsés aktív szént (GAC) és a gyantaoszlopot vizsgálták. Az üzemből származó szennyvíz 0-nitroanilint (0-NA), 2-nitrofenolt (2-NP), 4-nitrofenolt (4-NP), 1,1,2-triklór-etánt (TCE), 1,1-diklór-etilént (DCE) és fenolt tartalmazott. Az ASP-, a PAC-ASP és a GAC-rendszer mind hatékonyan távolította el a fenolt, a 2-NP-t és a 4-NP-t, míg a gyantaoszlop a fenolt nem kötötte meg. A TOC eltávolítását tekintve az ASP és a PAC-ASP hatékonyabbnak bizonyult, mint önmagában a GAC vagy a gyantaoszlop. Megállapították, hogy szervesanyag-eltávolításra a PAC-ASP rendszer a leghatékonyabb eljárás. A színeltávolítás szempontjából a PAC, a GAC és a gyanta alkalmazása a leghatékonyabb.

### Csepegtetőtest

A csepegtető szűrő teljesítményének vizsgálatánál kiderült, hogy egy nagy sebességű csepegtető szűrő képes a szennyvizek előtisztítására. Az elfolyó BOI szintje kevesebb, mint  $100\text{ mg/L}$ . A csepegtető szűrő KOI- és BOI-eltávolítási hatékonysága  $26,8\text{ g BOI/m}^2\text{d}$  átlagos OLR (szervesterhelés-sebesség) mellett  $43\text{--}88\%$ , illetve  $58\text{--}87\%$  volt. Egy biológiai szűrő önmagában nem tud olyan elfolyóvíz-minőséget biztosítani, amely kielégítené a felszíni vizek vízminőségi igényét, ezért a csepegtetőtest után eleveniszapos vagy egyéb utótisztítási eljárás (UV;  $\text{UV/O}_3$ ;  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  stb.) alkalmazása szükséges.

### Teljes oxidációs rendszer (oxidációs árok)

A teljes oxidációs eleveniszapos eljárás a biológiailag nehezen bontható szennyvizek kezelésére régóta ismert eljárás. Különböző típusú gyógyszereket előállító mumbai gyógyszergyár szennyvizeinek kezelhetőségét tanulmányozták egy oxidációs

árokban 1–3 nap HRT (hidraulikus tartózkodási idő) tartományban, ami 8–16 napos SRT-nek (szilárdanyag-tartózkodási időnek) felelt meg. A reaktor átlagos MLVSS-koncentrációja 3000 és 4800 mg/L között változott a vizsgálati időszak alatt. A tanulmány azt mutatta, hogy ezzel az eljárással átlagosan a befolyó KOI körülbelül 86–91%-a és a fenolok 50%-a távolítható el. Természetesen más kis terhelésű, aerob teljes oxidációs rendszerknél a tisztítási hatásfok szintén a fenti érték körül várható.

### Anaerob szűrő

Az anaerob szűrő (hordozóanyagra telepített biomassza) teljesítményét egy Missouri állambeli springfieldi gyógyszergyárban tanulmányozták. Kétnapos HRT, 0,37–3,52 kg KOI/m<sup>3</sup>d terhelés (OLR) és 1000–16 000 mg/L befolyó KOI-koncentráció esetén a KOI-eltávolítás hatásfoka 93,7–97,8% volt. Az anaerob szűrőknél a biomasszahozam jóval kisebb. Ez nagy előny az aerob rendszerrel összehasonlítva. Az eltávolított KOI-ra vonatkoztatott biomasszahozam értéke 0,027 gVSS/g KOI. A tanulmány feltárta, hogy 48 órás HRT és 1000 mg/L KOI-koncentráció esetén az anaerob kezelés legalább olyan hatásfokú, mint az aerob kezelés. 0,51 kg/m<sup>3</sup>d terhelésnél és 4,7 napos HRT esetén a mezofil reaktor KOI-eltávolítási hatásfoka nagyobb (97%), mint a termofil reaktoré (89%).

### Anaerob hibrid reaktor

Az anaerob hibrid reaktor általában a szuszpenziós (UASB) és a biomassza-hordozóanyagra telepített anaerob bioszűrő kombinációja. A reaktor kialakítása henger alakú, ahol a reaktor alján szuszpenziós rendszer, majd fölötte az anaerob bioszűrő helyezkedik el. A betáplálás a reaktor alján történik, a szennyvíz keresztülhalad a szuszpenziós részen, majd a szennyvíz bioszűrőn keresztül távozik a reaktorból. Az anaerob rendszerek közül jelenleg ez a leghatékonyabb reaktorkialakítás. A technológia népszerű a koncentrált ipari szennyvizek tisztításánál. Ez a reaktor életképes alternatívát jelent a folyamatosan elkevert reaktorokkal, az UASB-rendszerrel, az anaerob szűrőkkel és az anaerob fluidizált ágyas reaktorokkal szemben. A vizsgálat azt mutatta, hogy az izopropanol, az izobutanol és a 2-butanol szinte teljes mértékben lebontható, az anaerob hibrid reaktor segítségével

3,5–4,5 kg KOI/m<sup>3</sup>d terhelésnél és 2 napos HRT-tartományban a reaktor 97%-os KOI-eltávolítási hatásfokot ért el. A reaktor azonban a terc-butanolt csak 58%-os hatásfokkal tudta lebontani. A tapasztalat azt mutatja, hogy a gyógyszergyári szennyvizek tisztításánál az anaerob kezelést követően utókezelésre második fokozatként eleveniszapos rendszert célszerű alkalmazni.

### Kétlépcsős biológiai rendszer

A gyógyszergyári szennyvizek tisztításánál a kétlépcsős biológiai rendszer általában jobb minőségű elfolyó szennyvizet biztosít, mint az egylépcsős biológiai rendszer. Kétlépcsős biológiai rendszerrel az anaerob lépcsőt egy eleveniszapos fokozat követi. Az anaerob fokozattal 0,7 kg KOI/m<sup>3</sup>d napi optimális szerves terhelés és 30 napos HRT mellett 89 és 91%-os KOI- és BOI-eltávolítási hatékonyság érhető el. Az elfolyó szennyvíz KOI-értéke 2300 mg/L. Ezt követte az eleveniszapos lépcső, ahol 4 napos optimális HRT esetén a KOI- és a BOI-eltávolítás 96, illetve 97%-ra nőtt. A végső elfolyó szennyvíz KOI-értéke 290 mg/L, a BOI pedig 50 mg/L volt, ami megfelelt az öntözővíz minőségére vonatkozó előírásnak.

### 1.4 OXIDÁCIÓS RENDSZEREK

A fotokémiai oxidáció, más néven ultraibolya fotokatalitikus oxidáció az UV-sugárzás és az oxidálószer kombinációja. Az oxidálószerekből képződő szabad gyökök a nehezen bontható szerves anyagot képesek oxidálni. Az UV és az oxidálószerek típusai szerint a fotokémiai oxidáció lehet UV/O<sub>3</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> stb. Az ózon (O<sub>3</sub>) önmagában képes oxidálni, de a kombinált eljárások, az ózon és hidrogén-peroxid kombinációja (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) és a foto-Fenton-eljárás szintén hatékony oxidációs eljárások. Az oxidációs módszerek (fotokatalízis; ózon; UV/O<sub>3</sub>; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;) és ezek kombinációi széles körben elterjedtek, elő- és utókezelésre gyakran alkalmazzák őket. Vitathatatlan, hogy a felsorolt oxidációs eljárások az ellenálló szerves anyagok kezelésében meghatározóak lehetnek (Guo et al., 2017).

### 1.5 MEMBRÁN ÉS ULTRASZŰRÉS

A membránra ható erő hatására a vízben lévő komponens szelektíven elválasztható az anyagkeveréktől. Ily módon el kell érni

a célszert elválasztását a keveréktől. Számos membránválasztási technika ismeretes a szennyvízkezelésben. Mint például a mikroszűrés, az ultraszűrés, a fordított ozmózis és az elektrodialízis. A membrán- és ultraszűrés technológiák az elmúlt évtizedekben hallatlan gyors fejlődést mutattak, és ezeket több helyen alkalmazzák, de általánosan alkalmazott technológiáknak még nem tekinthetők (Gupta et al., 2004).

## 2. KÍSÉRLETI MUNKA

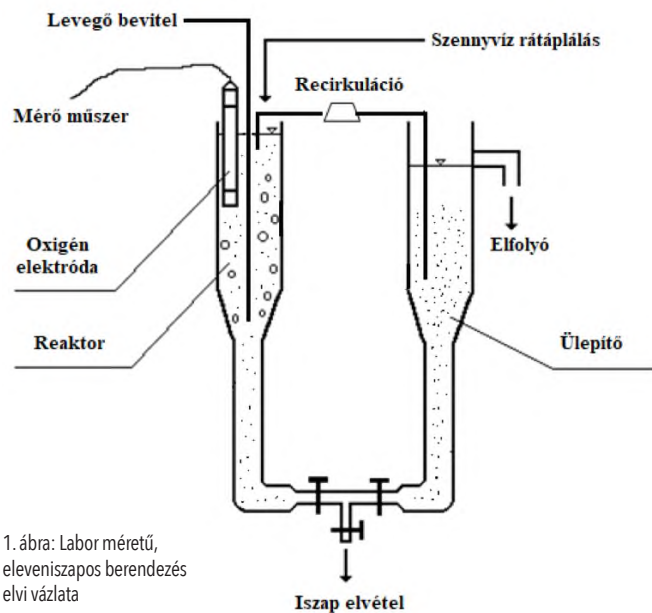
A biológiai lebonthatóság a szennyvíz egyik legkritikusabb minőségi paramétere. A bonthatóság meghatározó szerepet játszik nemcsak az alkalmazandó szennyvízkezelési technológia kiválasztásában, hanem a szennyvíz várható minőségének meghatározásában is. A gyógyszergyári szennyvízben a szerves anyagok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

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

A megfelelő BOI5/N/P arány a hatékony lebontás előfeltétele. A kommunális szennyvíz optimális értéke 150/5/1. A gyógyszergyári szennyvizek biológiai tisztításánál is a BOI5/N/P arány beállítása mértékadó.

### 2.1 LABORATÓRIUMI FELSZERELÉSEK

Folyamatos laboratóriumi méretű eleveniszapos berendezés A laboratóriumi szennyvíztisztító berendezést és annak vázlatos ábráját az 1. ábra szemlélteti. A készülék a gyakorlatból jól ismert eleveniszapos rendszer elvével és felépítésével azonos.



1. ábra: Labor méretű, eleveniszapos berendezés elvi vázlata

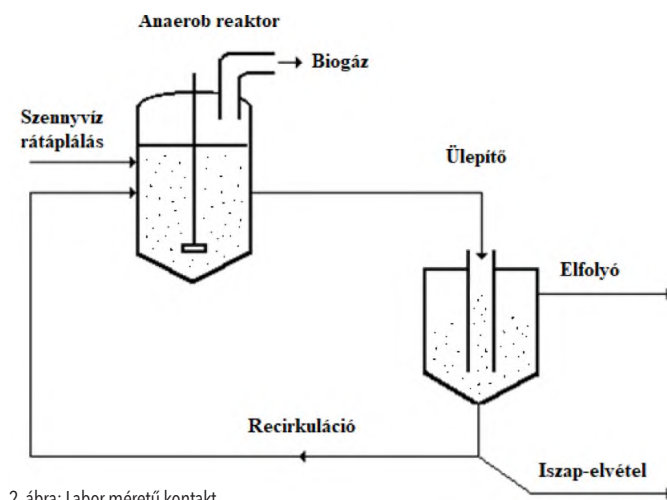
Levegőztetőből (V = 5 liter) és utóülepítőből (V = 3 liter) áll.

A nyers szennyvizet adagolószivattyú táplálta a levegőztető reaktorra. Az utóülepítőből az eleveniszapot a levegőztetőbe recirkuláltattuk (R = 0,6). A kísérleteket 5–48 órás tartózkodási idő mellett végeztük, módosított zeolit- (MZ) és aktív szén-adagolóanyagokkal és anélkül. Az MZ- és az aktív szén-adagolás célja a biológiai lebontás folyamatának felgyorsítása volt. Az MZ és az aktív szén szemcseméret-eloszlása 10–110 µm között volt. Az MZ-adagolás az iszapkoncentrációhoz viszonyítva 15%. Az aktív szén-adagolás a befolyó nyers szennyvízre vonatkoztatva 60 mg/L. Az oxigénszint ellenőrzése céljából oxigénmérő szondát alkalmaztunk.

### Folyamatos laboratóriumi méretű anaerob kísérleti berendezés

A folyamatos laboratóriumi méretű rothasztóberendezés vázlatos ábráját a 2. ábra szemlélteti. Az eljárás teljesen elkevert reaktorból (V = 20 liter), szilárd-folyadék elválasztó ülepítőből (V = 15 liter) és az iszaprecirkulációból (R = 0,7) épült fel. Tulajdonképpen a gyakorlatból ismert úgynevezett kontakt anaerob

rendszer („eleveniszapos-anaerob”) elvére épült fel a berendezés. A szilárd-folyadék elválasztást az elfolyó vízből a szilárd anyagok üleptetésével és sűrítésével végeztük, ami széles körben alkalmazott megoldás. Az anaerob kísérletek leírása a következő: Az anaerob berendezést 20 liter szennyvízzel töltöttük, amely anaerob aktív iszapot tartalmazott 5,0 g/L koncentrációban. A reaktorban 4 és 6 napos tartózkodási időt (HRT) állítottunk be. A kísérletekhez használt anaerob iszap az É-pesti szennyvíztisztító telepről származott. Az anaerob reaktor hőmérsékletét 35 °C-on tartottuk.



2. ábra: Labor méretű kontakt anaerob berendezés elvi vázlata

## 3. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 3.1 A SZENNYVÍZ JELLEMZÉSE

Egy nagy magyar gyógyszergyár átlagolt szennyvizét, a veratraldehidet, valamint a ciánmentesítő anyalúgjának biológiai lebonthatóságát vizsgáltuk. A szintetikus gyógyszerkészítmények gyártása során a szennyvíz nagy koncentrációban tartalmazott alkoholokat és ecetsavat, toluolt, xilolt és más benzoltermékeket, valamint klórozott szénhidrogéneket (klór-benzol, diklór-etán, benzol-klorid). Ezenkívül az összes szennyvíz vajsavat, formaldehidet, dimetil-amint, dimetil-formamidot, nátrium-tartarátot, szulfanilsavat, dimetil-szulfátot, ammóniumsókat, egyéb szerves sókat, savakat és lúgokat tartalmazott.

### 3.2 A HAGYOMÁNYOS PARAMÉTEREK VIZSGÁLATA

A szennyvíz összetételére jellemző hagyományos komponensek, nevezetesen a KOI, BOI5, NH<sub>4</sub>-N, összes P, összes sók, szuszpendált szilárd anyagok, szerves oldószeres extraktumok mérését a standard módszerekkel végeztük. A szennyvíz vízminőségi paramétereit az 1. táblázat foglalja össze.

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

1. táblázat: A szennyvizek vizsgálati eredményei

### 3.3 AZ ÁTLAGOLT SZENNYVÍZ MINŐSÉGE

Az átlagolt szennyvíz KOI-, BOI<sub>5</sub>-, összesség- és ammóniakoncentrációi, amelyek jellemzik a szennyeződés mértékét, viszonylag nagy értékűek voltak. A szervesnitrogén- és foszforkoncentrációk azonban rendkívül alacsonyak voltak. A KOI/BOI<sub>5</sub>/N/P átlagos aránya 1441/850/40/1 volt. Mivel a nyers szennyvíz foszfortartalma túl alacsony volt a hatékony biológiai lebomláshoz, a szennyvíz foszforkoncentrációját K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> hozzáadásával 20 mg/L-re emeltük. Ennek megfelelően az átlagos tápanyagarány 176/103/5/1 lett a szennyvízben. A BOI<sub>5</sub>/KOI arány viszonylag magas volt. Ez azt jelentette, hogy a szennyvíz jelentős mennyiségű bontható szerves vegyületet tartalmaz.

### 3.4 AZ ANYALÚGOK MINŐSÉGE

Az anyalúg mindkét típusa rendkívül szennyezett volt, ezt mutatja a nagy KOI-érték. A veratraldehid anyalúgnak 212 g/L, a ciánmentesítő anyalúgnak pedig 40 g/L KOI-értéke volt. A BOI<sub>5</sub>-értékek és a BOI<sub>5</sub>/KOI arányok alacsony értékek voltak, különösen a ciánmentesítő anyalúgnál. A foszforkoncentráció mindkét anyalúgban meglehetősen alacsony volt, ezért a biológiai kezelés biztosításához további foszforforrásra (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ada-

golás) volt szükség. Mindkét anyalúg sókoncentrációja magas volt. A magas sókoncentrációjú vizes oldatok közvetlen biológiai kezelése általában optimális szerveskoncentráció esetén is kétes a sók toxicitása miatt. Következésképpen hígított mintákat használtunk a biológiai bonthatóság vizsgálatához.

### 3.5 LABOR MÉRETŰ ELEVENISZAPOS KÍSÉRLETEK

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

#### 3.5.1 ÁTLAGOSÍTOTT SZENNYVÍZ ELEVENISZAPOS KEZELÉSE

A kezelt szennyvíz KOI-ját a HRT függvényében a 3. ábrán mutatjuk be. Alacsony, 38%-os tisztítási hatékonyság mutatkozott 10 órás HRT-nél. A szerves anyag lebontása a HRT növekedésével javult, majd 35 órás HRT-nél az elfolyó szennyvíz minősége romlott. Ez a romlás az eleveniszap endogén (nincs elég

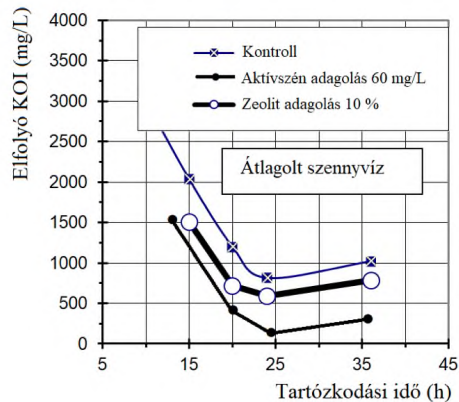
410, 180 és 270 mg/L. Tekintettel arra, hogy bizonytalan összetételű és erősen szennyezett szennyvízzel van dolgunk, a minimális KOI zeolitadagolás nélkül (kontroll) 817 mg KOI/L, zeolit (MZ) adagolásával 590 mg KOI/L és aktívszén-adagolás esetében 180 mg KOI/L érték volt.

A 4. ábra az átlagosított szennyvíz tisztításánál az elfolyó-KOI és a szervesanyag-terhelés összefüggését mutatja. Látható, hogy 0,53 kg KOI/kg-1d-1 terhelés tartozik a 24 órás HRT-időhöz. Az MZ-adalékanyag hatását az organikus vegyületek bomlására 15, 20, 24 és 36 órás HRT-értékeknél vizsgáltuk. Az elfolyó szennyvíz minősége a kontrollhoz képest az MZ-adagolás hatására 25–30%-kal, aktívszén-adagolás esetében pedig 78%-kal javult. Az aktívszén-adagolásnál az elfolyó szennyvíz KOI-koncentrációjának minimuma 180 mg KOI/L. Az elfolyó víz minősége nagymértékben javult, de ennek ellenére sem lehetett elérni a kommunális szennyvíztisztítók tisztítási hatásfokát (elf. 50–75 mg KOI/L).

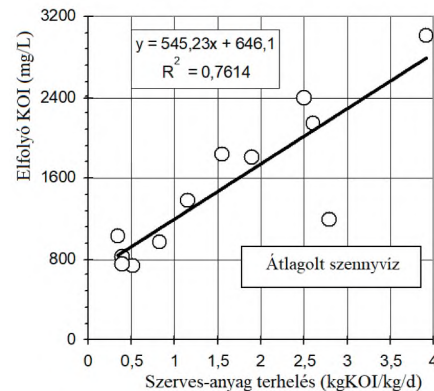
alacsony szubsztrátertelelés hatására az iszap endogén légzése lett a meghatározó. A biológiai kezelésnél a keletkezett eleve-niszapnál „fonalasadást” nem tapasztaltunk. Az iszapülepedést jellemző Mohlmann-index 80 ml/g és 110 ml/g között változott.

#### 3.5.2 KOMMUNÁLIS SZENNYVÍZZEL HÍGÍTOTT ANYALÚGOK ELEVENISZAPOS KEZELÉSE

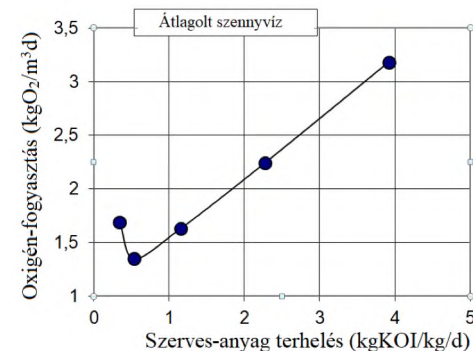
A veratraldehid anyalúg eleveniszapos kezelésére kommunális szennyvíz hozzáadásával került sor: 1 liter anyalúgot 59 liter kommunális szennyvízzel (KOI:1000 mg/L) hígítottunk. A hígított veratraldehid anyalúg KOI-koncentrációja 4500 mg/L volt. A ciánmentesítő anyalúgnál 1 liter anyalúghoz + 12 liter szennyvizet (KOI: 1000 mg/L) adtunk, és a hígított anyalúg KOI-koncentrációja 4020 mg/L volt. A hígítási arányokat ún. gyors BOI-tesztel (RBOI) mértük ki. A 4000–5000 mg KOI/L értékre hígított anyalúgok általában már biológiailag bonthatóak. Az ötórás HRT-idő mindössze 12%-os KOI-lebontási hatásfokot eredményezett. A



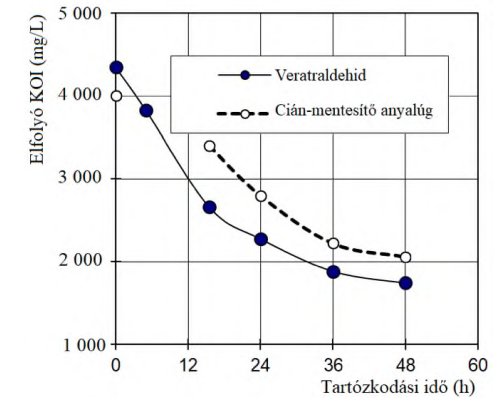
3. ábra: Az átlagosított szennyvíznél az elfolyó-KOI és a tartózkodási idő összefüggése



4. ábra: Az átlagosított szennyvíznél az elfolyó-KOI és a szervesanyag-terhelés összefüggése



5. ábra: Az átlagosított szennyvíznél az oxigénfogyasztás és a szervesanyag-terhelés összefüggése



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

bontható szubsztrát) oxidációjával magyarázható. Az elfolyó-folyadék-KOI és a HRT kapcsolata egy „optimumgörbét” mutat. A görbe minimuma adja az elérhető maradék-KOI-értéket. A maradék-KOI-értéket kb. 24 órás HRT-időnél kaptuk meg. Aktívszén-adagolás (60 mg/L) mellett 20, 24 és 36 óra tartózkodási időnél a következő elfolyó-KOI-koncentráció-értékeket mértük:

Az 5. ábra az eleveniszapos rendszer fajlagos oxigénfogyasztását mutatja a KOI-terhelés függvényében. Látható, hogy a terhelés 0,53 kg KOI/kg-1d-1 feletti növelése az oxigénfogyasztás lényeges növekedéséhez vezetett. Az alacsonyabb terheléseknél (0,34 kg KOI/kg-1d-1) nem számottevő mértékben, de az oxigénfogyasztás csökkent, ez azzal magyarázható, hogy az

lebontás hatásfoka javult a HRT növelésével, azonban a lebontás hatásfokának maximális értéke 58%-on maradt 48 órás HRT esetén is. A biológiai tisztítás területén ez a lebontási hatásfok gyengének tekinthető. A veratraldehid anyalúghoz hasonlóan a ciánmentesítő anyalúg kezelésére is eleveniszapos rendszerben kommunális szennyvíz hozzáadásával került sor. A KOI-lebon-

tás hatásfoka 48 órás HRT esetében 39% volt. A fentiek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy közvetlen eleveniszapos tisztítással a hígított anyalúgokat nem lehetett jó hatásfokkal tisztítani. A kezelt anyalúgok KOI-koncentrációja és a HRT-idő közötti kapcsolatot a 6. ábra szemlélteti.

A folyamatos eleveniszapos tisztítás eredményei alapján megállapítható:

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

### 3.5.3 KOMMUNÁLIS SZENNYVÍZZEL HÍGÍTOTT ANYALÚGOK KÉTLÉPCSŐS BIOLÓGIAI TISZTÍTÁSA

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

A hígított anyalúg megnevezése (25:1)	Anaerob 1. fokozat				Aerob (eleveniszap) 2. fokozat			
	HRT (nap)	Befolyó-KOI (mg/L)	Elfolyó-KOI (mg/L)	Lebontási hatásfok (%)	HRT (óra)	Befolyó-KOI (mg/L)	Elfolyó-KOI (mg/L)	Lebontási hatásfok (%)
Veratraldehid	4,0	4500	1600	64	24	1600	300	81
Veratraldehid	6,0	4500	1050	76	24	1050	205	80
Ciánmentesítő	4,0	4020	1400	65	24	1400	360	74
Ciánmentesítő	6,0	4020	1200	70	24	1200	250	79

2. táblázat: Kommunális szennyvízzel hígított anyalúgok kétlépcsős biológiai tisztításának eredményei

A kettő hígított anyalúg koncentrációja közel azonos, ennek megfelelően az anaerob reaktorban a 4 és 6 napos HRT-nél a terhelési értékek közel azonosak voltak. A 4 napos HRT-nél a terhelés értéke 0,21 kg KOI/kgd és 6 napos HRT-nél 0,14 kg KOI/kgd érték körül mozgott. A két anyalúg anaerob bonthatósága között nincs nagy különbség. A veratraldehid anyalúg valamivel jobban bontható, mint a ciánmentesítő anyalúgja. A második fokozatú eleveniszapos rendszer elfolyó szennyvizének koncent-

rációja a veratraldehidnél 200–300 mg KOI/L, ugyanakkor ciánmentesítő anyalúg kétlépcsős kezelésénél az elfolyó szennyvíz minősége 250–350 mg KOI/L érték között változott. A második fokozat elfolyó vizeinek minősége messze elmarad egy kommunális szennyvíztelep elfolyó vizének minősége mellett. Ha a kiindulási értékeket vesszük alapul, akkor a KOI-lebontási hatásfok a veratraldehidnél 93–95%, a ciánmentesítő anyalúgnál pedig 91–93%. A gyógyszergyári szennyvizeknél ezek a lebontásihatásfok-értékek már megfelelnek a kétfokozatú biológiai rendszer teljesítményét jellemző értékeknek. Meg kell jegyezni, hogy gyógyszergyári, vegyipari szennyvizek kétfokozatú biológiai tisztításánál a kommunális szennyvizek elfolyó értékeit csak a legkritikább esetben lehet elérni.

Az anaerob fokozat mindkét tartózkodási idejénél a lebontott-KOI-ra vonatkoztatott metántermelési érték közel azonos volt (0,15–0,17 dm<sup>3</sup> metán/g KOI). Ez az érték a kommunális hulladékok gáztermelési értékeihez képest viszonylag kicsinynek mondható. A rothasztást jellemző egyéb fontos paraméterek (pH; illósav- és lúgosságkoncentráció) a kísérlet üzemzavarára nem utaltak.

## 4. GYÓGYSZERMARADVÁNYOK A VÍZI KÖRNYEZETBEN

A betegségmegelőzési, gyógyászati szempontból felhasznált gyógyszerek az emberi és állati szervezetekben anyagcsere-folyamatokban vesznek részt, majd átalakult anyagcsere-

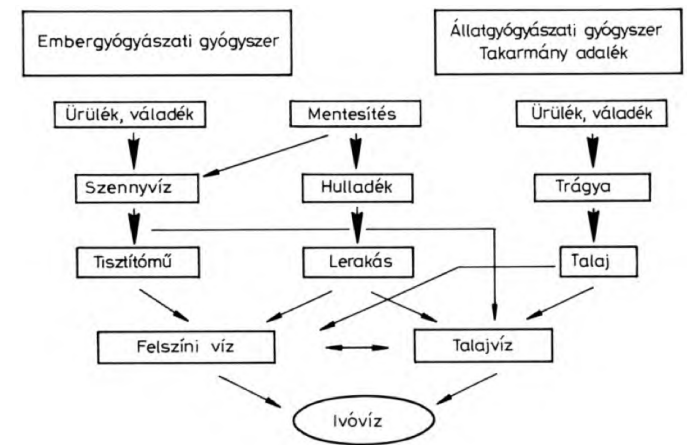
termék alakjában vagy lebonthatatlan formában elhagyják a szervezetet, kiürülnek, közvetlenül a szennyvízbe, illetve a vízi környezetbe kerülnek.

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

- hormonrendszer-megzavaró anyagok (endocrine disrupting compounds, EDC-k);
- gyógyszermaradványok;
- háztartásban használt tisztítószer, kozmetikumok és fertőtlenítőanyagok (household products).

### A gyógyszermaradvány-szennyezés terjedése

A tisztított szennyvíz elvezetésével a gyógyszermaradékok a befogadóba (folyó, tó) kerülnek. Ennek következtében a gyógyszerek a befogadó felszíni vizekben is kimutathatók. Az esetek többségében azonban nagyságrendi koncentrációcsökkenés a jellemző. A gyógyszermolekulák az emberi és állati szervezetekből ürítve (széklet, vi-zelet) kerülnek a szennyvízbe, illetve a trágyán keresztül a talajba és a talajvízbe (Daughton et al., 1999). A humán gyógyszerek zöme a szervezetből közvetlenül a vizekbe ürül. A szennyezés jellege diffúz. A gyógyszerek ki-sebb hányada (például a röntgenkontrasztanyagok, rákellenes gyógyszerek), melyet csak a kórházakban használnak, pontszennyező. Az állatgyógyászati szerek is diffúz szennyezők. Nagyon jellegzetes diffúzzszennyező-forrás a szántóterületeken elterített trágya. Szennyezőforrás lehet még a hulladéklerakók szivárgó vize is. Mindhárom szennyezés útvonala az esetek jó részében eléri az ivóvízbázisokat (7. ábra, Öllös, 2006).



7. ábra: Gyógyszermaradványok vándorlása a vízi környezetben

### A természetbe kerülő gyógyszerek mennyisége

Közülük jó pár biológiai szennyvíztisztítással, víztisztítással csak részlegesen vagy egyáltalán nem távolítható el (Daughton et al., 1999). Az elfogyasztott és a természetbe kikerülő gyógyszerek mennyisége rendkívül nehezen becsülhető. A recept nélkül eladható gyógyszereket számos országban nemcsak gyógyszer-

tárban árusítják, hanem az élelmiszerboltoktól a benzinkutakig sok helyen. Így az eladási adatok nehezen, bizonytalanul szerezhetők be. A beszedett gyógyszerek bizonyos hányada változatlan formában ürül ki az emberi és állati szervezetből, más részük a szervezetből átalakulva, metabolit formájában távozik. A világra jellemző tendenciát követve hazánkban is évről évre nő a gyógyszerfogyasztás, aminek oka a népesség életkorának folyamatos növekedése. Európai viszonylatban ugyan nem tekinthető kiemelkedőnek, de a kelet-európai régió átlagát jelentős mértékben meghaladja az egy főre jutó magyarországi gyógyszerfogyasztás.

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

A lejáratú időhöz kötött, tárolt és fel nem használt gyógyszerek is a vízi környezetbe kerülhetnek. Igen lényeges a vízi környezet védelme, a gyógyszerek szelektív hulladékként való gyűjtése, további sorsuk figyelemmel kísérése, veszélyes hulladékként történő gyűjtése, eltávolítása és környezetkímélő módon való megsemmisítése. A befolyó, nyers szennyvízben a gyógyszermaradvány-koncentráció széles tartományban, 500–6000 ng/L érték között ingadozik. Az eleveniszapos tisztítás után az elfolyó szennyvízben a koncentráció 100–1500 ng/L érték között változik. Az eleveniszapos tisztítás hatásfoka jó, de a teljes eltávolítás kérdését nem oldja meg (Juvancz, 2003).

Egyes gyógyszermaradványok az eleveniszapos biológiával rosszul bonthatók, a lebontási hatásfok például diklofenáknál (fájdalom és gyulladás ellen) 50% és a karbamazepinnél (epilepszia; szkizofrénia ellen) 20%. A diklofenák lebontása membrán-bioreaktorral is csak 60%-os, majd az ezt követő ózonos/

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utókezeléssel 99,5%-os hatásfokot értek el. Ugyanakkor az ibuprofén (gyulladáscsökkentő) membrán-bioreaktorral 100%-os hatásfokkal lebontható. A fenti néhány példa bizonyítja, hogy a befolyó- és az elfolyókoncentrációk az egyes gyógyszerhatóanyagoknál nagymértékben változik (Manfred et al., 2002).

### Gyógyszermaradékok hatása a környezetben

A gyógyszer-szennyezések legsúlyosabb következménye a mikrobális rezisztencia kialakulása, melyet elsősorban a természetes vizekből kimutatható antibiotikumok okoznak (Hirsch et al., 1999). A gyógyszer-szennyezések környezeti káros hatása egyes halfajok termékenységének csökkenésében és hermafrodita alakok megjelenésében jelentkezik. A gyógyszer-szennyezések egyes halfajokra azért jelentenek rendkívüli veszélyt, mert a vízi élőlények nem rendelkeznek a sokféle xenobiotikummal szembeni általános védekező mechanizmussal. De a magasabb rendű fajok esetében is blokkolni lehet a védekezőrendszert egyes vegyületek mikromoláris mennyiségével is. A környezetben leggyakrabban megtalálható tíz gyógyszermaradék a diklofenák, a karbamazepin, a klofibrinsav, az ibuprofén, a bezaifibrát, a szulfametoxazol, a trimetoprim, a femazon, a ketoprofén és a roxitromicin. A kórházi szennyvizekben más szennyező anyagok is gyakoriak, mint az antibiotikumok, kontrasztanyagok, rákellenes gyógyszerek. A gyógyszeranyagoknak a környezetből az emberbe való visszajutása két forrással magyarázható: az egyik az ivóvíz, a másik a vízben élő halak, illetve egyéb vízi élőlények fogyasztása (1. internet, Farkas, 2012). A víztisztító művek egyes lépéseinek a hatékonyságát vizsgálták, és eredményül azt kapták, hogy ózonkezeléssel pl. az ösztrogének, a karbamazepin és a diklofenák esetében >90%-os eltávolítást értek el. Az aktív-szén-adszorpció az ibuprofén, a diklofenák, a bezaifibrát, a klofibrinsav és hormonok, valamint a roxitromicin, a karbamazepin, a diazepam, az atrazin és az ösztrogénformulák esetén >90% az eltávolítási hatásfokot ért el.

### Emberi kockázatok

Pontos metodika még nincs arra vonatkozóan, hogy hogyan lehet megállapítani a gyógyszermaradványoknak az emberre

gyakorolt káros hatását. A rákellenes gyógyszerek és az antibiotikumok a két új fő kutatási terület. A rákellenes gyógyszereknek citotoxikus (sejtekre mérgező hatású) és genotoxikus (megváltoztatja a DNS által tárolt genetikai információt) hatása van, bár ezek kis mennyiségben (ng/L) találhatóak meg a szennyvízben. Mivel az emberek és állatok által elfogyasztott antibiotikumok a kiválasztás során kerülnek az ivóvízbe, így a természetes vizekben az antibiotikumokkal szemben ellenállókká válnak a mikrobális szervezetek. Az emberi szervezetben is genetikai ellenállás alakul ki idővel az antibiotikumokkal szemben, ami az emberek további gyógyítása területén hoz létre igen nehéz helyzetet.

### Környezeti kockázatok

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

## 4.1 ESETANULMÁNYOK. RÖVID SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

A gyógyszer-gyári maradványok ivóvízbázison való megjelenéséről Kondor et al. (2020) részletes tanulmánya számol be. A felszíni vizeket egyre inkább szennyezik a gyógyszerészeti aktív vegyületek (PhAC-k), ami az ivóvízminőség potenciális kockázati tényezője. A tanulmány a parti szűrésű kutaknak a PhAC-k eltávolítási hatékonyságát vizsgálta a Duna egy erősen urbanizált szakaszán. Százhet, Dunából vett mintát öt mintavételi periódus alatt összehasonlítottak 90, parti szűrésű kútból (DWA) vett vízmintával. 52 PhAC-vegyület jelenlétét detektálták a Dunában a folyó ezen szakaszán, és 10 PhAC volt jelen a minták >80%-ában. A leggyakoribb PhAC-k nagyobb koncentrációt mutattak télen, mint nyáron. A parti szűrésű kutakból vett mintákban 32

PhAC-t számszerűsítettek. A PhAC-k többségénél a parti szűrési hatékonyság >95% volt, és nem befolyásolta a folyóban mért koncentráció. A karbamazepin, a lidokain, a tramadol és a lamotrigin esetében alacsony (<50%) szűrési hatékonyságot figyeltek meg, azonban nem tapasztaltak összefüggést a Dunában és a kutakban kimutatott koncentrációk között. Ezek a felszíni vizekben gyakran előforduló PhAC-k viszonylag egyenletes eloszlásúak. Megjelenésük a kutakban mind a tér, mind az idő függvénye, amit a folyamatosan változó környezet és a mikrobiológiai paraméterek változása okozhat. A Duna vízében a magas vérnyomás kezelésére használt perindopril előfordulása is meghaladta a 90 százalékot (99 minta, 92,5 százalékos gyakoriság, átlagosan 5,16 ng/L).

Találtak a Duna vízében különböző hormonokat is. Messze a legtöbb közülük a női fogamzásgátló tablettákban használatos ösztrogén. Jelenlétét a minták 42 százalékában mutatták ki, átlagosan 0,32 ng/liter koncentrációban. A tanulmány szerint a parti szűrés rendkívül hatékony, mintegy 95 százalékos. Ennek köszönhető, hogy amíg magában a Dunában 52-féle hatóanyagra bukkantak a kutatók, az ivóvízmintákban már csupán 32 jelenlétét tudták kimutatni.

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

Couto et al. (2019) tanulmányukban áttekintik a gyógyszergyári aktív vegyületek (PhAC) előfordulását a vízben és a szennyvízben, különös tekintettel a hagyományos víz- és szennyvíztisztító telepek eltávolítási hatásfokára. A vizsgálatba különböző kapacitású 23 ivóvíztisztító és 30 települési szennyvíztisztító telepet vontak be. A PhAC-vegyületek eltávolítására szennyvíztisztító telepeken az adszorpció és a biodegradáció a leggyakrabban használt eltávolítási mód. A víztisztító telepeken (WTP) a klórozás és a granulált aktív szén alkalmazása a leggyakoribb

kezelési forma. Az említett módszerek alkalmazásával nagymértékben lehetett csökkenteni a gyógyszermaradványokat, de eltávolítani teljes mértékben nem lehetett. A karbamazepin, a gemfibrozil és a fenofibrát azok a PhAC-k, amelyek nem zárhatók ki az emberi egészséget fenyegető kockázatok köréből. Ez jelzi a víz- és a szennyvízkezelő telepeknél a jövőben a korszerű technológiai beruházások szükségességét.

Kårelid et al. (2017) a gyógyszermaradványok eltávolítására új kezelési rendszert dolgoztak ki. A kialakított technológia a szennyvízből képes eltávolítani a gyógyszerek legalább 95%-át. A szennyvíztisztító telepeken hiányzik a megoldás az összes PhAC-anyag költséghatékony eltávolítására anélkül, hogy nem kívánt bomlástermékek is keletkezzenek. A svéd vizsgálatot 2015-ben a stockholmi régió két szennyvíztisztító telepén végezték el. A kutatók 21 vegyületet választottak a szennyvízben előforduló leggyakoribb PhAC-k közül, beleértve a karbamazepint, a klaritromicint és a diklofenákot. A berendezés egy keverőtartályból állt, amelyben a tisztítótelepről elfolyó szennyvizet porított aktív szénrel (PAC) keverték (10–15 mg/L), majd a bekeverőtartályt három egymást követő, sorba kapcsolt kontaktartály követte (a PAC-adszorpció kapacitása jobb kihasználása végett). A reaktorokat ülepítőtartály (ahonnan a PAC visszavezethető a kontaktartályokhoz) és homokszűrő követte. A kutatók három, 30, 60 és 120 perces kontaktidőt teszteltek. A cél az volt, hogy mind a 21 PhAC koncentrációja 95%-kal csökkenjen, meghaladva a svájci szabályozók által jelenleg megkövetelt 80%-os szintet. Az eredmények azt mutatták, hogy a PAC recirkulációja jelentősen javította a PhAC-vegyületek eltávolítását – különösen akkor, ha a recirkulációt az első vagy a második kontaktartálynál alkalmazták. A legkisebb, 30 perces érintkezési idő már elegendő volt a PhAC-k 95%-ának eltávolításához, de az eltávolítás 60 perces kontaktidő mellett hatékonyabb volt. Néhány anyag esetében 120 perces tartózkodási időre vagy magasabb PAC-dózisra volt szükség. A PAC 68 mg/L-es adagolása a PhAC-k 99%-os általános csökkenését eredményezte. A kísérleti rendszer az indikátor PhAC-vegyületek közül a diklofenákot és a klaritromicint legalább 95%-os hatásfokkal eltávolította. A karbamazepin 95%-os eltávolítása recirkulációt vagy recirkuláció nélkül hosz-

szabb kontaktidőt igényelt. A klaritromicin eltávolítása nagyobb mértékű volt, mint az átlagos eltávolítás, míg a karbamazepin és a diklofenák eltávolítása az átlagosnál kisebb volt. A recirkulációval kialakított rendszerben a szennyvíztisztító elfolyó szennyvizéből a PhAC-vegyületek hatékonyan eltávolíthatók. A kísérleti berendezés telepíthető a szennyvíztisztító telepeken egy meglévő III. tisztítási fokozat elé vagy utána. A technológián recirkuláció, valamint homokszűrő használatával kiegészítve a PAC teljes mértékben visszatartható a rendszerben. A visszanyert PAC regenerálható és a rendszerben újra felhasználható. Valcárcel et al. (2011) a madridi régió ivóvízbázisában található gyógyszermaradványokat vizsgálta. Spanyolország az EU-ban a 8. helyet foglalja el a gyógyszerfogyasztásban. A tanulmány célja 33 gyógyszermaradvány aktív vegyületének meghatározása volt. A madridi régió fő folyóit meghatározott pontokon, valamint a madridi nagyvárosi terület ivóvízmintáit vizsgálták. A régió szennyvíztisztítótelep-kifolyóit követően a folyókban összesen 25 gyógyszervegyületet és metabolitot detektáltak a 10 fontos mintavételi pontban. A legnagyobb koncentrációt a görcsoldó karbamazepin és a stimuláns koffein esetében mutatták ki. A legtöbb elemzett vegyület koncentrációja meghaladja az irodalomban korábban közölt szintet. Ezenkívül beszámoltak a citosztatikus ifoszfamid nagy koncentrációjáról, amelyet először észleltek Spanyolországban a felszíni vizekben. Az előzetes kockázatjellemzés azt mutatja, hogy összesen 16 vegyület alacsony potenciális veszélyt jelent, közülük öt olyan koncentrációban van jelen, amely meghaladja az előre jelzett hatás nélküli koncentrációt. A kiválasztott mintavételi pontokon mért koncentrációk alapján magas kockázati tényezővel kell számolni, ha a toxikus egység  $TU > 10$ . Koffeint és kotinint detektáltak az összes (10) elemzett csapvízmintában. A karbamazepint és a nikotint hat, a venlafaxint két mintában detektálták. Ezek az eredmények egyértelműen rámutatnak a vízminőség-monitorozás és a folyók vizsgálatának, valamint a jobb vízkezelési technikáknak a szükségességére, amelyek képesek eltávolítani az ilyen típusú vegyületeket a szennyvízből.

Khan et al. (2015) Kanadában 20 gyógyszermaradvány aktív vegyületét (PhAC) detektáltak az ivóvízmintákban. Ezeknek a



PhAC-knak az ivóvízben való jelenléte fontos kérdéseket vet fel az emberi egészségügyi kockázat miatt. Azonban a következő 14 PhAC-t kell prioritásként kezelni a további vizsgálatok során: trijód-tironin, tiroxin, ramipril és metabolitja, ramiprilát, kan-dezartán, lisinopril, atorvasztatin, lorazepam, fentanil, atenolol, metformin, enalaprilát, morfin és irbezartán.

Záray (2016) professzor nyilatkozata alapján a tisztított szennyvízben a gyógyszermaradékok koncentrációja a gyógyszermaradványoktól függően ng/L koncentrációtartományban mozog. A hazai mintázást követően különösen a fájdalomcsillapítók és a gyulladásgátló szerek jelenléte mutatható ki az elfolyó, tisztított szennyvízben. A felszíni vízbázisokban, az ivóvízben megjelenő gyógyszermaradványok egészségügyi hatása nem tisztázott. A hosszú távú hatások nem tisztázottak, hiszen a rendkívül kis koncentrációban jelen lévő különböző molekulák integrált hatását kellene figyelembe venni és értékelni. Az erre vonatkozó mai ismereteink még nagymértékben hiányosak. A cél: a felszíni vizeinkbe mint befogadóba jutó gyógyszermaradványok számát és mennyiségét a lehető legkisebb szintre kell csökkenteni, amihez a szennyvíztisztítási technológiák hatásfokát kell megnövelni. Erre az utóbbi célra elsődlegesen porított vagy granulált aktív szén alkalmas. Az adszorpciós tulajdonságú anyagok (aktív szén) biztosítják a különböző polaritású szerves mikroszennyezők jó hatásfokú megkötését. A biológiai szennyvíztisztítók a gyógyszermaradékok tekintélyes részét (70–80%) lebontják, de a maradék rész eltávolítására az aktív szén tűnik a legalkalmasabbnak. Sajnálatos módon a szennyvizekben a gyógyszermaradékok koncentrációja a világméretű gyógyszerfogyasztás következtében növekszik.

## ÖSSZEFOGLALÁS

A tömény gyógyszergyári szennyvizek (anyalúgok) kezelésére a nedves oxidáció (WAO), a szuperkritikus oxidációs technológia (SCWO) és az égetés a legmegfelelőbb módszer. A gyógyszergyári szennyvizek tisztításánál a fizikokémiai módszereket (kiegyenlítést, semlegesítést, pH beállítását, koagulációt stb.) és a biológiai tisztítás valamennyi módszerét (csepegtetőtest; eleveniszap; eleveniszap + aktív szén; anaerob stb.) alkalmazzák.

A felsorolt módszerek kombinációit is elterjedten alkalmazzák. Az oxidációs módszereket (ózon; UV/O<sub>3</sub>; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) és ezek kombinációit az elő- és utókezelésben gyakran alkalmazzák.

Az átlagosított gyógyszergyári szennyvíz közvetlen eleveniszapos kezelése után az elfolyó-KOI koncentrációja 817 mg/L, zeolitadagolással 590 mg KOI/L, poralakú aktív szén adagolásával pedig 180 mg KOI/L érték volt. Az elfolyó szennyvíz minősége a kontrollhoz képest a zeolitadagolás hatására 25–30%-kal, az aktív szén-adagolás esetében pedig 78%-kal javult.

Az anyalúgokat a biológiai lebontásuk javítása céljából kommunális szennyvízzel olyan mértékben hígítottuk, hogy KOI-értékük 4000–5000 mg/L érték között legyen. Egylépcsős eleveniszapos kezeléssel a hígított anyalúgokat (ciánmentesítő; veratraldehid) 39%-os és 58%-os hatásfokkal lehetett lebontani.

A kétlépcsős (anaerob, majd aerob) biológiai tisztítással a hígított anyalúgok kezelhetők. A kétlépcsős kezelés után az elfolyó szennyvíz koncentrációja a veratraldehidnél 200–300 mg KOI/L, a ciánmentesítő anyalúgnál pedig 250–350 mg KOI/L érték között változott.

Az anyalúgok kiindulási KOI-koncentrációjához viszonyítva a kétlépcsős (anaerob – aerob) biológiával a lebontási hatásfok a veratraldehidnél 93–95%, a ciánmentesítő anyalúgnál pedig 91–93% érték volt.

A biológiai tisztítással a gyógyszermaradékokat nem lehet teljesen lebontani. A tisztított szennyvíz elvezetésével a gyógyszermaradékok a befogadóba (folyó, tó) kerülnek. A befogadók nagyon gyakran az ivóvízellátást biztosítják, és így a gyógyszermaradványok az ivóvízben (5–200 ng/L) is megjelennek.

A tisztított szennyvízből a gyógyszermaradványok (PhAC) eltávolítását a svéd kísérletek alapján porított aktív szén bekeverésével sikeresen oldották meg. A tisztítótelepről elfolyó szennyvízhez poralakú aktív szén (PAC: 10–15 mg/L) adagoltak. A legkisebb, 30 perces tartózkodási idő már elegendő volt a PhAC-k 95%-os eltávolításához.

A magyar tanulmányban százhét, Dunából vett mintát öt mintavételi időszak alatt összehasonlítottak 90, parti szűrésű kútból (DWA) vett vízmintával, és 52 PhAC-vegyület jelenlétét detektálták a Dunában a folyó ezen szakaszán. A Duna vízében

különböző hormonokat is találtak. Messze a legtöbb közülük a női fogamzásgátló tablettákban használatos ösztrogén (0,32 ng/liter). A tanulmány szerint a parti szűrés rendkívül hatékony, mintegy 95 százalékos. Ennek köszönhető, hogy amíg magában a Dunában 52-féle hatóanyagra bukkantak a kutatók, az ivóvíz-mintákban már csupán 32 PhAC-vegyület jelenlétét tudták kimutatni.

## SUMMARY

Wet oxidation (WAO), supercritical oxidation technology (SCWO) and incineration are the most appropriate methods for the treatment of concentrated pharmaceutical effluents (mother liquors). Physico-chemical methods (equalization, neutralization, pH adjustment, coagulation, etc.) and all methods of biological treatment (trickling filter; activated sludge; activated sludge + activated carbon; anaerobic, etc.) are used in the treatment of pharmaceutical effluents. Combinations of the listed methods are also widely used. Oxidation methods (ozone; UV/O<sub>3</sub>; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and their combination are often used in pre- and post-treatment.

After direct treatment of the average pharmaceutical wastewater with activated sludge, the effluent COD concentration was 817 mg/L, with zeolite dosing 590 mgCOD/L and with powdered activated carbon dosing 180 mgCOD/L. Compared to the control, the quality of effluent was improved by 25–30% with zeolite dosing and by 78% with activated carbon dosing.

To improve the biodegradation, the mother liquors were diluted with municipal wastewater to a COD value between 4000 and 5000 mg/L. With a one-step activated sludge treatment, the diluted mother liquors (cyanide; veratraldehyde) could be decomposed with efficiencies of 39% and 58%.

Diluted mother liquors can be treated by two-step (anaerobic and then aerobic) biological treatment. The effluent concentration after the two-stage treatment varied between 200 and 300 mgCOD/L for veratraldehyde and between 250 and 350 mgCOD/L for cyanide mother liquor. Compared to the initial COD concentration of the mother liquors, the degradation efficiency with two-stage (anaerobic - aerobic) biology was 93–95% for veratraldehyde and 91–93% for cyanide mother liquor.

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

Removal of drug residues (PhAC) from treated wastewater was successfully solved by mixing powdered activated carbon with Swedish experiments. Powdered activated carbon (PAC: 10-15 mg/L) was added to the effluent from the treatment plant. A minimum residence time of 30 minutes was already sufficient to remove 95% of the PhACs.

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

## IRODALOMJEGYZÉK

1. internet. Farkas Márta, Zsófia. V. évfolyam TDK-dolgozat (2012)

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

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

Daughton C. G. (2003): Non-regulated contaminants: emerging research-Existing and future pollutants in water supplies-old pollutants, new concern-new pollutants, unknown issues. <http://www.epa.gov/esd/chemistry/ppcp/images/iom-2003.pdf>

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

Guo, Y., Qi, P. S. and Liu, Y. Z. (2017): A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang, China. *International Conference on Environmental and Energy Engineering (IC3E 2017)* IOP Publishing IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 63 (2017) [https://www.researchgate.net/publication/316832507\\_A\\_Review\\_on\\_Advanced\\_Treatment\\_of\\_Pharmaceutical\\_Wastewater](https://www.researchgate.net/publication/316832507_A_Review_on_Advanced_Treatment_of_Pharmaceutical_Wastewater)

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

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

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

[https://eletestudomany.hu/gyogyszermaradvanyok\\_a\\_dunaban](https://eletestudomany.hu/gyogyszermaradvanyok_a_dunaban)

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

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

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

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

193, pp.163–171. DOI: 10.1016/j.jenvman. 2017. 01. 07

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

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

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

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

Manfred C., Strenn, B., Kreuzinger, N. (2002): Zum Verhalten ausgewählter pharmaceutica in der

Öllös Géza: Természetes és antropogén szerves anyagok. Kiadó: Közlekedési Dokumentációs Kft. 2006, 394–399.

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

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

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