



Rekomendācijas dėl saugaus vaistinių medžiagų šalinimo nuotekų valymo įrenginiais ir vaistinių medžiagų, kurias reikia stebėti, sąrašas

D.T3.3.1. ataskaita

2023





Projekto Nr. LLI-527

Farmacinės medžiagos nuotekose - kiekiai, poveikiai ir mažinimas MEDWwater

Projektu siekiama padidinti farmacinių medžiagų taršos valdymo efektyvumą ir sustiprinti valstybinių institucijų ir nuotekų valymo įrenginių (NVI) operatorių bendradarbiavimą.

Projekto biudžetas
673 773 EUR

Europos regioninės plėtros fondo bendrasis
finansavimas
572 707 EUR

Projekto pradžia ir pabaiga
2021-02-01 - 2022-12-31

PROJEKTO PARTNERIAI:

- Daugpilio universiteto agentūros Latvijos vandens ekologijos institutas, www.lhei.lv
- Kurzemės planavimo regionas, www.kurzemesregions.lv
- Latvijos aplinkos, geologijos ir meteorologijos centras, www.videscentrs.lv/gmc.lv
- Klaipėdos universitetas, www.ku.lt
- Latvijos Respublikos Valstybinė vaistų agentūra, www.zva.gov.lv
- Valstybinė vaistų kontrolės tarnyba prie Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerijos, www.vvkt.lt

Projektą iš dalies finansuoja

2014–2020 m. Interreg V-A Latvijos ir Lietuvos bendradarbiavimo per sieną programa www.latlit.eu

Gamtai
Vaistų
Nereikia



Autorius: Erki Lember, „ME Water Consult OÜ“ (pagrindinis tekstas)

Anete Kubliņa¹⁾, Ilga Kokorīte¹⁾, Ieva Putna²⁾, Sergej Suzdalev³⁾ (priedas Nr. 1)

- 1) Latvijas aplinkos, geologijas ir meteorologijas centras
- 2) Latvijas vandens ekoloģijas institūtas
- 3) Klaipēdas universitetas

Ši publikacija finansuojama Europos Sąjungos lėšomis. Už šio dokumento turinį visapusiškai atsako Latvijos aplinkos, geologijos ir meteorologijos centras, Latvijos vandens ekoloģijos institūtas ir Klaipėdos universitetas, ir jį jokiū būdu nėra laikoma Europos Sąjungos oficialia pozicija.

Turinys

Žodynas	5
Jžanga	6
Dabartinė nuotekų valymo būklė	6
1. VFM nuotekose	9
1.1. Teisinės iniciatyvos dėl VFM šalinimo	9
2. Mikroteršalų šalinimo būklė ir analizė	11
3. VFM miesto nuotekų valymo įrenginiuose	12
3.1. VFM šalinimo efektyvumas miesto nuotekų valymo įrenginiuose	14
4 VFM šalinimo technologijos planavimas	17
4.1 Tretinio nuotekų valymo technologijos pasirinkimas	20
5 Aktyvintųjų anglių procesas	23
5.1 Valymo naudojant MAA planavimas	24
5.1.1 MAA laikymas	28
5.1.2 Tolesnis MAA tvarkymas.....	28
5.2 Valymo naudojant GAA planavimas	28
5.2.1 GAA regeneravimas	32
5.3 Aktyvintųjų anglių proceso kontrolė	33
6 Ozonavimas	33
6.1 Mikroteršalų šalinimo ozonavimo būdu planavimas	35
6.2 VFM šalinimas naudojant ozoną	36
6.3 Ozonavimo proceso kontrolė	38
7 Pažangusis oksidavimas	39
8 Feratas	40
9 Membraninis filtravimas	41
10 Kiti technologiniai mikroteršalų šalinimo sprendimai	42
11 Mikroteršalų šalinimo sąnaudos	43
12 VFM nuotekų dumblių	44
13 Rekomendacijų dėl mikroteršalų šalinimo Latvijoje ir Lietuvoje santrauka	47
Bibliografija	49

Žodynas

VFM – veiklioji farmacinė medžiaga

BAA – biologinis aktyvintos anglies filtravimas

BDS – Biocheminis deguonies suvartojimas

ChDS – Cheminis deguonies suvartojimas

IOA – Ištirpusi organinė anglis

GAA – Granuluota aktyvintoji anglis

SD – skystas deguonis

KJR – Kiekybinio įvertinimo riba; parodo mažiausią galimą cheminės medžiagos koncentraciją, kurią galima patikimai kiekybiškai įvertinti analizės metodu

MAA - Miltelių pavidalo aktyvintoji anglis

GE – gyventojų ekvivalentas

BSKM – Bendrosios suspenduotos kietosios medžiagos

NV – Nuotekų valymo įrenginiai/nuotekų valykla

Ižanga

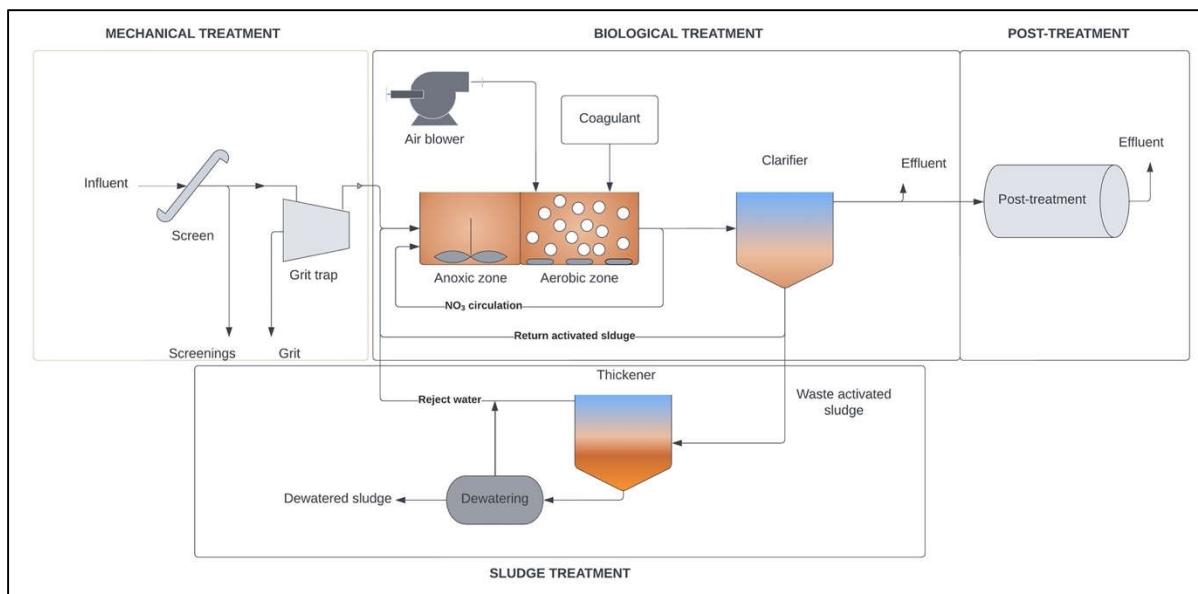
Nuotekos įvairiose pasaulio dalyse valomos jau daugiau kaip šimtmetį. Nuotekų valymo tikslas – apsaugoti paviršinius vandenius nuo taršos, dažniausiai sumažinant organinių medžiagų, fosforo ir azoto kieki. Dėl šių teršalų paviršiniuose vandenyse mažėja ištirpusio deguonies koncentracija ir vandens telkiniuose sukeliama eutrofikacija. Miesto nuotekų valymo įrenginiai Baltijos šalyse dar nėra pritaikyti šalinti pavojingas medžiagas, pvz., sunkiuosius metalus, mikroplastiką ir mikroteršalus, įskaitant vaistinių medžiagų likučius. Tačiau sunkieji metalai ir tam tikros pavojingos medžiagos šalinamos kai kuriose gamybos vietose.

ES yra patvirtinusi daugiau kaip 100 tūkst. skirtingų cheminių junginių (įskaitant daugiau kaip 3 600 skirtingų veikliųjų vaistinių medžiagų arba VFM (*veiklioji farmacinė medžiaga*)), trečdalis kurių pagaminama daugiau kaip po toną per metus. Per gamybos vietas ir vartotojus šių junginių likučiai gali patekti į nuotekų valymo įrenginius, kur su dabartinėmis technologijomis jų neįmanoma pašalinti. Nors mikroteršalų koncentracijos matuojamos $\mu\text{g/l}$ bei ng/l ir daugeliu atveju nėra pavojingos, mokslininkams vis tiek kelia susirūpinimą kai kurių iš šių junginių gyvavimo ciklas. Jei šie junginiai nėra biologiškai skaidūs, jie kaupiasi aplinkoje ir gali pasiekti pavojingą lygį. Be to, bendras mikroteršalų poveikis nėra visiškai aiškus. Todėl ES yra įsipareigojusi mažinti dėl mikroteršalų, įskaitant VFM, aplinkai tenkančią naštą. Geriausias būdas tai pasiekti – užkirsti kelią taršai pačiame šaltinyje, pakeisti kai kuriuos produktus aplinkai mažiau kenksmingais ar imtis panašių priemonių, tačiau tai ne visada įmanoma. Todėl manoma, kad mikroteršalai turėtų būti šalinami ir miesto nuotekų valymo įrenginiuose.

Šioje rekomendacinėje medžiagoje apžvelgiama dabartinė nuotekų valymo būklė ir pristatomi technologinių sprendimų, skirtų tretiniam nuotekų valymui įdiegti, tipai. Vis griežtesni taršos apribojimai ir kylančios problemos, pvz., nuotekose esantys mikroteršalai, skatina imtis tretinio nuotekų valymo sprendimų. Kadangi daugelio tipų technologiniai sprendimai leidžia spręsti kelias problemas viename nuotekų valymo etape, taip pat aptariama sinergija, kuri leistų sumažinti nereikalingas investicines sąnaudas.

Dabartinė nuotekų valymo būklė

Įprastame nuotekų valymo įrenginyje procesas pradedamas nuo mechaninio valymo etapo, per kurį pašalinamos plūduriuojančiosios ir skendinčiosios medžiagos. Taip užtikrinama, kad siurbliai neužsikimštų plūduriuojančiomis kietosiomis medžiagomis ir kad būtų pašalintos nenusėdančiosios dalelės, pvz., plastikas, kurių negalima pašalinti tolesniuose nuotekų valymo etapuose, per kuriuos kietosioms medžiagoms iš nuotekų pašalinti dažniausiai pasitelkiama gravitacija. Tokios skendinčiosios medžiagos kaip smėlis yra abrazyvios ir nusėda ant dugno, todėl dėvėsi siurbliai ir nuotekų aktyviojo dumblo centrifugos, be to, dėl nusėdimo tokios medžiagos kaupiasi, pvz., bioreaktoriaus dugne. Todėl didelės apimties plūduriuojančiosios ir skendinčiosios medžiagos dažnai pašalinamos praleidžiant nuotekas per sietus, o mažos apimties skendinčiosios medžiagos, pvz., smėlis, pašalinamos naudojant smėlio gaudyklės.



1 pav. Įprasto nuotekų valymo įrenginio tipinė proceso schema.

Po mechaninio valymo eina biologinio valymo etapas, per kurį iš nuotekų pašalinami ištirpę teršalai. Dažniausiai pasitaikantys biologinio valymo tipai yra valymas aktyvioju dumbliu ir valymas naudojant biologinę plėvelę. Baltijos šalyse dažniausiai pasitelkiamas valymas aktyvioju dumbliu, geriau veikiantis esant palyginti šaltam klimatui. Per biologinio valymo etapą ištirpusius teršalus, pvz., organines medžiagas (matuojamas kaip ChDS ir BDS), azotą ir fosforą suvartoja mikroorganizmai. Todėl daugėja biomasės, t. y. ištirpę teršalai iš skystos būsenos virsta kietos būsenos medžiaga arba netirpiomis dalelėmis, kurios periodiškai pašalinamos kaip nuotekų aktyvūs dumblas. Be to, į biomasę patenka skendinčiosios kietosios medžiagos (bendrosios suspenduotos kietosios medžiagos, BSKM), kurias sudaro organinės medžiagos, azotas ir fosforas. Teršalų santykis, laikomas idealiu biologiniam valymui, yra 100-5-1, t. y. šimtui sunaudotų BDS₅ dalių sunaudojamos penkios dalys azoto ir viena dalis fosforo (pusantros dalies, jei naudojama ir denitrifikacija).

1 pavyzdys

Naudojamas valymo įrenginys su toliau pateiktomis įtekančių nuotekų charakteristikomis.

BDS₅ 350 mg/l

N_{bendras} 55 mg/l

P_{bendras} 15 mg/l

Šiame pavyzdyje, kad būtų sunaudotas visas BDS₅, mikroorganizmai suvartoja $350 \text{ mg/l} * 0,05 = 17,5 \text{ mg/l}$ azoto, t. y. bendra azoto koncentracija ištekančiose nuotekose būtų $55 \text{ mg/l} - 17,5 \text{ mg/l} = 37,5 \text{ mg/l}$, ir atitinkamai $350 \text{ mg/l} * 0,01 = 3,5 \text{ mg/l}$ fosforo, kai fosforo koncentracija ištekančiose nuotekose yra $15 \text{ mg/l} - 3,5 \text{ mg/l} = 11,5 \text{ mg/l}$.

1 pavyzdyje matyti, kad didelė dalis teršalų jau sunaudojama mikroorganizmams augti, tačiau to nepakanka norint palaikyti ar gerinti paviršinio vandens būklę. Todėl daugumoje didelių nuotekų valymo įrenginių pasitelkiami pagerintas azoto šalinimas arba nitrifikacija ir denitrifikacija. Kadangi į nuotekų valymo įrenginį azotas patenka amonio ir organinio azoto forma, amonis ($\text{NH}_4\text{-N}$) pirmiausia turi būti oksiduojamas iki nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$). Šis procesas vadinamas nitrifikacija ir vyksta esant ištirpusio deguonies, t. y. aerobinėmis sąlygomis. Nitratams pašalinti pasitelkiamas denitrifikacijos procesas, kurio metu anoksinėmis sąlygomis (t. y. kai nėra ištirpusio deguonies, bet yra chemiškai susijungusio deguonies) mikroorganizmai vartodami susijungusį deguonį šalina organines medžiagas, t. y. paima jį iš $\text{NO}_3\text{-N}$. Vykstant šiam procesui N_2 išsiskiria dujų forma.

Fosforas iš nuotekų šalinamas ir biologiniu, ir cheminiu būdu. Dažniausias technologinis sprendimas yra cheminė koaguliacija: biologinio valymo etape pridedama, pvz., FeCl_3 ir $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pagrindo cheminių medžiagų, kurios vandenyje hidrolizuojasi ir reaguodamos su fosfatais ($\text{PO}_4\text{-P}$) sudaro netirpius junginius (druskas), kurios kaupiasi nuotekų aktyviajame dumble. Biologinio fosforo šalinimo procese naudojami mikroorganizmai, gebantys ląstelėse sukaupti daugiau fosforo, nei jiems reikia, kad išgyventų, t. y. 1 pavyzdyje vietoje 1 % BDS skaičiuojama 2,5 %.

Per paskutinį biologinio valymo etapą paprastai iš valomų nuotekų pašalinama biomasė naudojant antrinius nusodintuvus (galutinius skaidrintuvus) (nusėdimo etapas periodinio valymo įrenginiuose) arba membraninius filtrus membraniniame bioreaktoriuje. Kadangi biologiniam valymui reikalinga biomasė (toliau – aktyvusis dumblas) auga gana lėtai (vasarą procesui prasidėti prireikia 2–3 savaitių, o žiemą net kelių mėnesių), didelę dalį aktyviojo dumblo reikia perpumpuoti atgal į proceso pradžią. Tik nedidelė dalis aktyviojo dumblo pašalinama kaip nuotekų aktyvusis dumblas, kuris, atsižvelgiant į nuotekų valymo įrenginį, būna tirštinamas, sausinamas ir stabilizuojamas.

Nors daugumoje nuotekų valymo įrenginių Baltijos šalyse yra įrengta tretinio nuotekų valymo įranga, daugeliu atvejų ji pritaikyta ne šalinti mikroteršalus, o tik toliau šalinti maistines medžiagas, pvz., azotą ir fosforą. Dažniausiai naudojama tretinio nuotekų valymo technologija yra diskinis filtras, kuris pašalina BSKM ir sumažina aplinkai tenkančią fosforo naštą. Tolesniuose skyriuose išsamiau aptariamas VFM šalinimas nuotekų valymo įrenginiuose ir analizuojamos galimos sinergijos, kurios leistų per vieną valymo etapą išspręsti kelias problemas.

- Kaip sumažinti mikroteršalų, įskaitant VFM, koncentraciją?
- Kaip sumažinti maistinių medžiagų, pvz., azoto ir fosforo, koncentraciją?

1. VFM nuotekose

VFM yra gana siaura sąvoka, todėl aptariant technologinių sprendimų tipus nuo šiol bus vartojama sąvoka mikroteršalai. Taip bus daroma todėl, kad technologiniai sprendimai, skirti šalinti VFM ir daugelį mikroteršalų, pvz., biocidus, pesticidus ir kt., yra tokie patys. Mikroteršalai yra pavojingi junginiai, kurių koncentracija yra keli μ /l arba mažesnė. Dažniausiai tai yra antropogeniniai junginiai, pvz.:

- VFM (skirtos vartoti žmonėms ir gyvūnams);
- pramoninės cheminės medžiagos;
- higienos produktai;
- hormonai (pagaminti ir natūralūs);
- augalų apsaugos produktai (pesticidai, herbicidai).

Pagrindinė mikroteršalų problema yra maža įgerties geba, t. y. daugelis medžiagų praeina per miesto nuotekų valymo įrenginius ir patenka į aplinką. Nors kai kurie junginiai kaupiasi, pvz., aktyviajame dumble, dėl to taip pat kyla problemų, nes nuotekų dumblas pakartotinai naudojamas žemės ūkyje. Aplinkoje mikroteršalai patenka į hidrologinį ciklą, todėl bėgant laikui didėja mikroteršalų koncentracija geriamajame vandenyje (Vokietijoje požeminiame vandenyje rasta 60 VFM; Šveicarijoje VFM rasta 15 % požeminio vandens matavimo punktu¹). Tačiau mikroteršalai dar greičiau daro tiesioginį poveikį paviršinio vandens organizmams, kurie gali atsidurti ir mūsų pietų lėkštėje.

1.1. Teisinės iniciatyvos dėl VFM šalinimo

Ateityje bus atlikti Miesto nuotekų valymo direktyvos (MNVD) pakeitimai, atsižvelgiant į Europos Komisijos pasiūlymus dėl su vandeniu susijusio būsimos nulinės taršos paketo. Nors šalinti kai kurias medžiagas nuotekų valymo įrenginiais būtų neekonomiška, vis tiek siūloma pradėti naudoti tretinį nuotekų valymą, siekiant sumažinti aplinkai tenkančią mikroteršalų naštą. Pirmiausia daugiausia dėmesio bus skiriama mikroteršalų šalinimui nuotekų valymo įrenginiais, kurių gyventojų ekvivalentas (GE) yra > 100 000. Siūlomas reikalavimas – pašalinti 80 % į sąrašą įtrauktų medžiagų. Vėliau tas pats reikalavimas bus taikomas nuotekų valymo įrenginiams, kurių GE yra > 10 000 arba kurie yra įsikūrę mikroteršalų taršai jautriose teritorijose, nebent valstybės narės įvertinusios riziką įrodys, kad pavojaus aplinkai ar visuomenės sveikatai nėra. Taip pat bus padidinta vaistų gamintojų atsakomybė, kuri aptariama *ES vaistų strategijoje*.

¹ Federalinis aplinkos apsaugos biuras (angl. *Federal Office for the Environment, FOEN*), 2022. Pasiikiama adresu: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/fachinformationen/zustand-der-gewaesser/zustand-des-grundwassers/grundwasser-qualitaet/arsneimittel-im-grundwasser.html>

Pagal siūlomą naująją Miesto nuotekų valymo direktyvą reikalaujama, kad vandens tiekimo įmonės pradėtų stebėti toliau nurodytus organinius teršalus, įskaitant kai kurias VFM, ir šešių iš jų pašalintų ne mažiau kaip po 80 %². Nors Direktyvoje nenurodoma, ar šie reikalavimai bus laikomi įvykdytais, jei medžiagos bus pašalintos nepasitelkus tretinio nuotekų valymo, daroma prielaida, kad tretinis nuotekų valymas bus įrengtas.

1 kategorija (labai lengvai išvalomos medžiagos)³:

- amisulpridas (CAS No 71675-85-9);
- karbamazepinas* (CAS No 298-46-4);
- citalopramas (CAS No 59729-33-8);
- klaritromicinas* (CAS No 81103-11-9);
- diklofenakas* (CAS No 15307-86-5);
- hidrochlortiazidas* (CAS No 58-93-5);
- metoprololis* (CAS No 37350-58-6);
- venlafaksinas* (CAS No 93413-69-5).

2 kategorija (lengvai pašalinamos medžiagos):

- benzotriazolas (CAS No 95-14-7);
- kandesartanas (CAS No 139481-59-7);
- irbesartanas (CAS No 138402-11-6);
- 4-metilbenzotriazolo (CAS No 29878-31-7) ir 6-metil-benzotriazolo (CAS No 136-85-6) mišinys.

** Žvaigždute (*) pažymėtos VFM taip pat buvo tirtos 16 skirtingų NVĮ Latvijoje ir Lietuvoje vykdant projektą „MEDWwater“.*

Tolesnio VFM stebėjimo reikalavimai apibendrinti 1 priede. Į priedą įtrauktos VFM, kurias reikalaujama stebėti aplinkoje, kaip siūloma naujojoje Miesto nuotekų valymo direktyvoje, Europos Parlamento ir

² Turi būti skaičiuojama bent šešių medžiagų pašalinamo kiekio procentinė dalis. 1 kategorijos medžiagų skaičius turi būti dukart didesnis už 2 kategorijos medžiagų skaičių. Jei galima išmatuoti mažiau nei šešių medžiagų pakankamą koncentraciją, kompetentinga institucija prireikus paskiria kitas medžiagas, kurių mažiausią pašalinimo procentinę dalį reikia apskaičiuoti. Siekiant įvertinti, ar pasiekta reikalaujama 80 % minimali pašalinimo procentinė dalis, naudojamas visų apskaičiuojant naudotų medžiagų pašalinimo procentinių dalių vidurkis.

³ Europos Parlamento ir Tarybos direktyva dėl komunalinių nuotekų valymo (nauja redakcija). Briuselis, 2022 10 26 COM(2022) 541 final, 1–8 PRIEDAI.

Tarybos direktyvoje, kuria pakeičiamas direktyvų 2000/60/EC, 2006/118/EC, 2008/105/EC⁴ sprendimas dėl paviršinio vandens stebėjimo sąrašo, ir Baltijos jūros aplinkos apsaugos komisijos (HELCOM) reikalavimuose, ir kurios, remiantis projekto „MEDWwater“ rezultatais, kėlė problemų vandens aplinkai.

2. Mikroteršalų ėminiai ir analizė

Šiuo metu nuotekų valymo įrenginiuose mikroteršalai jau yra testuojami, bet toliau vis tiek pateikiama pagrindinė informacija, į kurią reikėtų atkreipti dėmesį imant ėminius. Pagal naująją siūlomą Miesto nuotekų valymo direktyvą, mikroteršalų ėminius reikia imti, kaip nurodyta toliau.

- Nuotekų valymo įrenginiai, kurių GE yra 10 000–49 000: 1 ėminys per mėnesį.
- Nuotekų valymo įrenginiai, kurių GE yra >50 000: 2 ėminiai per mėnesį.

Imant mikroteršalų ėminius reikia atkreipti dėmesį į tai, kad mikroteršalų koncentracija yra labai maža, todėl ėminių ėmimo metodai skiriasi nuo įprastų. Deja, nėra nustatyta standartinių mikroteršalų ėminių ėmimo metodų, tačiau mokslininkai jau kurį laiką dirba šioje srityje, todėl yra žinomi tam tikri principai, kurių reikėtų laikytis.

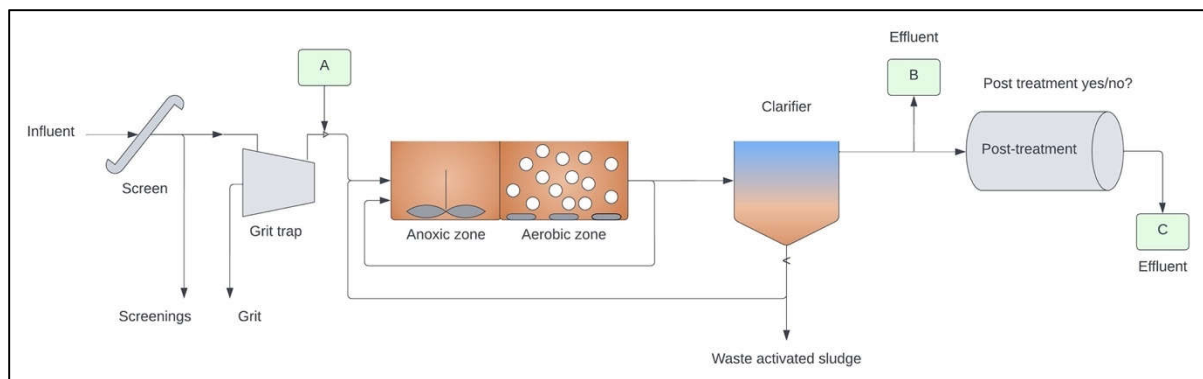
Ėminio tipas turi tiesioginę įtaką analizės rezultatams. Natūralu, kad rezultatai visų pirma priklauso nuo ėminio tipo: gali būti imamas vietinis ėminys arba sudėtinis ėminys, kuris savo ruožtu dar gali būti lygiatarpis arba proporcinis. Pirmenybę reikėtų teikti 24 val. sudėtiniais (kai kuriais atvejais 48 val. arba 72 val. sudėtiniais), o ne vietiniams ėminiams. Rezultatams gali turėti įtakos ir naudojami prietaisai. Kai kurie mikroteršalai gali susigerti į automatinį ėminių ėmimo prietaisų vamzdelius, sandariklius ar talpas ir pasikeitus tam tikroms sąlygoms vėl išsiskirti. Tai turi tiesioginės įtakos teršalo koncentracijai ėminyje. Todėl didesnius nei įprasta rezultatus reikėtų vertinti kritiškai. Koncentracija taip pat priklauso nuo metų laiko. Pavyzdžiui, žiemą suvartojama daugiau antibiotikų nei vasarą. Kadangi kai kurie mikroteršalai yra biologiškai skaidūs, jų koncentracijos sumažėjimo ėminyje galima išvengti visiškai pripildžius ėminio buteliuką, kad ėminys per daug nepripildytų deguonies, ir ėminį iš karto padėjus į šaltą, maždaug 4 °C temperatūros vietą; ėminių užšaldyti nerekomenduojama^{5, 6}.

Norint įvertinti mikroteršalų kiekį nuotekų valymo įrenginiuose ir valymo įrenginių efektyvumą, įtekančių nuotekų ėminius patartina imti iš mechaniškai išvalytų nuotekų. Taip ėminyje bus mažiau plūduriuojančiųjų ir skendinčiųjų medžiagų, kurios atliekant analizę vis tiek išfiltruojamos. Nuotekų valymo įrenginiuose, kuriuose nėra tretinio nuotekų valymo įrangos, ištekančių nuotekų ėminys imamas išvalius galutiniais skaidrintuvais. Jei tretinio nuotekų valymo įranga yra, ėminiai imami ir išvalius galutiniais skaidrintuvais, ir atlikus tretinį nuotekų valymą.

⁴ Europos Parlamento ir Tarybos direktyva, kuria iš dalies keičiama Direktyva 2000/60/EB, nustatanti Bendrijos veiksmų vandens politikos srityje pagrindus, Direktyva 2006/118/EB dėl požeminio vandens apsaugos nuo taršos ir jo būklės blogėjimo ir Direktyva 2008/105/EB dėl aplinkos kokybės standartų vandens politikos srityje.

⁵ Spurenstoffe im Abwasser, eine Handlungsempfehlung für Kommunen, Kompetenzzentrums Spurenstoffe, Oktober 2020.

⁶ Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen, DWA T3/2015, April 2015.



2 pav. Mikroteršalų ėminių ėmimo vietos: A – įtekančios nuotekos, B – ištekančios nuotekos ir, jei atliekamas tretinis valymas, papildomas ėminys iš C taško.

Kalbant apie ėminių talpas, dalis ėminio neišvengiamai įsigeria į talpos sienelės. Tačiau rudo stiklo buteliukai (kurie VFM apsaugo ir nuo susiskaidymo dėl šviesos) yra tinkamiausi ėminiams imti ir laikyti. Buteliuką reikėtų užsukti paprastu kamščeliu arba kamščeliu su sandarikliu, padengtu teflonu.

Kurį laiką ėminius galima laikyti 4 °C temperatūroje arba užšaldytus. Vertėtų atkreipti dėmesį, kad užšaldžius gali pakisti VFM koncentracija, nes užšaldant ir atšildant ėminį vyksta kristalizacijos procesas. Naudojant kitus laikymo metodus, pvz., rūgštinimą, reikėtų turėti omenyje, kad tai taip pat gali paveikti teršalų koncentraciją. Tai ypač veikia kai kurių mikroteršalų įgertį, t. y. į ėminių talpos sienelės gali įsigerti daugiau mikroteršalų. Pavyzdžiui, ėminį rūgštinant fenolio pagrindo medžiagomis sumažėja ėminio pH, o tai padidina kai kurių VFM įgertį. Reikėtų vengti saugojimo metodų, kai pasitelkiami biocidai, vario druskos ir natrio azidas.

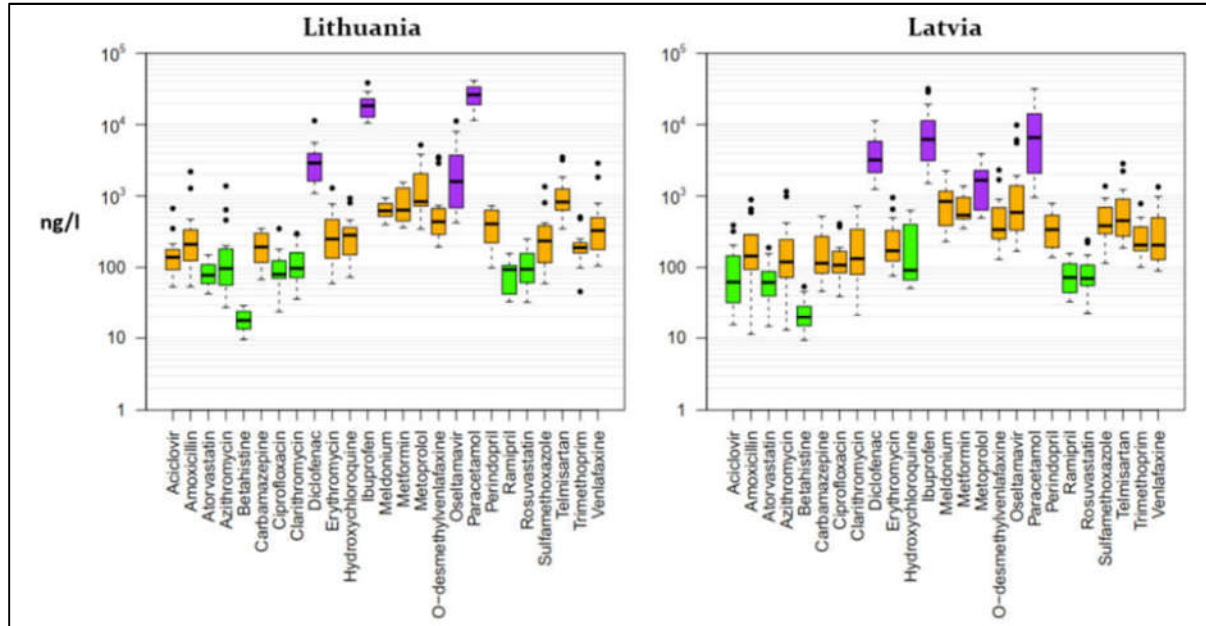
Prieš matuojant mikroteršalų koncentraciją, ėminys dažnai turi būti sukonzentruojamas. Įprastai ėminys paruošiamas pakeičiant jo pH. Pavyzdžiui, norint nustatyti diklofenako ir ibuprofeno kiekį ėminys rūgštinamas, o karbamazepinas ir propifenazonas išgaunami naudojant, pvz., neutralų arba šarminį ėminį. Panašiai pašalinamos ir matricos, trukdančios ėminio analizei, pvz., BSKM, tačiau dėl to taip pat gali pasikeisti analizės rezultatai.

Didelės dalies mikroteršalų koncentracijas galima išmatuoti pasitelkus chromatografiją. Šiam tikslui naudojami dujų (GC/MS) arba skysčių (HPLC/MC/MS) chromatografai. Kadangi ėminių rezultatai priklauso nuo daugelio veiksnių, reikia atsižvelgti į tai, kad ėminių, viršijančių kiekybinio įvertinimo ribą (KJR), variacija gali būti 20–30 %, o ėminių, esančių arti LOQ, variacija – net 50 %.

3. VFM miesto nuotekų valymo įrenginiuose

Iš NVJ ištekančios nuotekos yra vienas iš svarbių VFM sutelktosios taršos šaltinių, į kurį patenka tiek nereceptinių vaistų, tiek ligoninėse naudojamų vaistų preparatų likučiai. Tačiau tikrai negalima teigti, kad VFM į aplinką patenka dėl NVJ. Tai yra vienas iš taškų, kuriame būtų galima pašalinti VFM. Tinkamiausias būdas šiai problemai spręsti būtų nebenaudoti aplinkai pavojingų vaistų arba pakeisti juos mažiau pavojingais, tačiau tai ne visada įmanoma.

Latvijoje ir Lietuvoje VFM nuotekų valymo įrenginiuose buvo tirtos vykdamt kelis projektus, išsamiau – projektuose „CWPharma“ ir „MEDWwater“. Buvo apskaičiuotas ne tik įtekančių ir ištekančių nuotekų kiekis, bet ir VFM koncentracija nuotekų aktyviajame dumble – tai svarbu, kai dumblas naudojamas žiedinėje ekonomikoje.



3 pav. VFM koncentracija įtekančiose nuotekose, išmatuota Lietuvos (kairėje) ir Latvijos (dešinėje) nuotekų valymo įrenginiuose. Po du ėminius iš kiekvieno nuotekų valymo įrenginio, po aštuonis nuotekų valymo įrenginius abiejose šalyse (n = 16 vienoje šalyje; C < KJR = KJR2). Spalvomis išskirti skirtingi koncentracijos lygiai, atsižvelgiant į koncentracijos medianą: >1000 ng/l (violetinė), 100–1000 ng/l (gintarinė) ir <100 ng/l (žalia).

3 pav. vaizduojamos VFM koncentracijos, išmatuotos vykdamt projektą „MEDWwater“ Latvijos ir Lietuvos nuotekų valymo įrenginiuose (po 8 nuotekų valymo įrenginius kiekvienoje šalyje). Analizuotų 25 skirtingų VFM koncentracijos svyravo nuo 10 iki 40 000 ng/l. Didžiausios buvo diklofenako, ibuprofeno ir paracetamolio (NVNU ir analgetikų), metoprololio ir oseltamiviro koncentracijos. Tačiau nustatyta, kad bendra VFM koncentracija abiejose šalyse išlieka maždaug tokia pati. Panašūs rezultatai gauti ir kitose šalyse bei vykdamt kitus projektus, nes vaistų naudojimo gairės visoje Europos Sąjungoje yra panašios. Tačiau nustatyta regioninių skirtumų, pvz., miestuose, kuriuose yra daugiau sveikatos priežiūros įstaigų ir ligoninių, VFM koncentracijos neišvengiamai yra didesnės. Nustatyta, kad vasarą ir žiemą iš ligoninių į nuotekų valymo įrenginius vaistinių medžiagų patenka atitinkamai 2 % ir 4 % Turkijoje, nuo <0,1 % iki 14,8 % Japonijoje, o Švedijoje bendras VFM kiekis, aptiktas iš ligoninių ištekančiose nuotekose, neviršijo

3,2 % viso VFM kiekio⁷. Reikia atsižvelgti į tai, kad iš ligoninių patenka kai kurios medžiagos, kurios gali patekti tik iš sveikatos priežiūros įstaigų^{8,9}.

3.1. VFM šalinimo efektyvumas miesto nuotekų valymo įrenginiuose

Nors šiandien Baltijos šalyse veikiančios nuotekų valymo įrenginiai nėra skirti šalinti VFM, jie vis tiek sėkmingai sumažina daugelio medžiagų koncentraciją. Nuotekų valymo efektyvumas priklauso nuo konkrečios medžiagos biologinio skaidumo ir įgerties savybių. Biologiškai skaidžias VFM skaido mikroorganizmai, o įgeriantieji junginiai kaupiasi aktyviajame dumble. Aptariant VFM valymo nuotekų valymo įrenginiuose efektyvumą, daugiausia dėmesio galima skirti šiems procesams:

- šalinimas: lakieji junginiai iš nuotekų šalinami taikant aeravimo procesą;
- biologinis skaidymasis: išskiriami du biologinio skaidymosi procesai – pirmu atveju mikroorganizmai patys turi reikiamus fermentus, kad galėtų suskaidyti dalį teršalų ir panaudoti juos ląstelėms gaminti ir (arba) energijai kaupti; antru atveju organinė medžiaga suskaidoma kartu su koku nors kitu junginiu (pvz., dėl vaistų sudėtyje esančios pagalbinės medžiagos) be specialių fermentų;
- įgertis į aktyvųjį dumblą ir (arba) bioplėvelę: daugelis VFM lengvai įgeriamos dėl savo paviršiaus savybių, todėl VFM koncentracija aktyviojoje medžiagoje didėja, o nuotekose mažėja.

Biologinis skaidymasis taip pat siejasi su rizika, kad susidarys naujų virsmo produktų, kurie gali daryti dar didesnę neigiamą poveikį aplinkai nei pradinė VFM. Tad esamuose nuotekų valymo įrenginiuose sudėtinga pašalinti VFM, kurios nėra lakios, biologiškai skaidžios ar negali įgerti.

Atidžiau pažvelgus į įvairius nuotekų valymo procesus, pvz., mechaninį valymą, biologinį valymą ir tretinį valymą, skirtą pašalinti BSKM ir fosforą, matyti, kad efektyviausias yra biologinis valymas.

VFM šalinimo efektyvumas valant biologiniu būdu taip pat tirtas keliuose projektuose, įskaitant „MEDWwater“. Tačiau vis dar sudėtinga šį procesą tikslingai kontroliuoti. Kadangi VFM koncentracijos yra labai mažos, mikroorganizmai jas metabolizuoja veikiau atsitiktinai ir negalima teigti, kad jie tikslingai ar optimaliai pašalina VFM. Dabar žinoma, kad valymo efektyvumas iš dalies priklauso nuo dumblo amžiaus.

⁷ Henning, H.E., Putna-Nīmane, I. et al. *Pharmaceuticals in the Baltic Sea Region – emissions, consumption and environmental risks*, 2020.

Pasiekiamas adresu: <https://www.lansstyrelsen.se/ostergotland/om-oss/vara-tjanster/publikationer/2020/pharmaceuticals-in-the-baltic-sea-region---emissions-consumption-and-environmental-risks.html>

⁸ Ulvi, A., Aydın, S. & Aydın, M. E. *Fate of selected pharmaceuticals in hospital and municipal wastewater effluent: occurrence, removal, and environmental risk assessment*. „Environmental Science and Pollution Research“, 29 tomas, 75609–75625 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21131-y>

⁹ Takashi Azuma, Natsumi Arima, Ai Tsukada, Satoru Hirami, Rie Matsuoka, Ryogo Moriwake, Hirotaka Ishiuchi, Tomomi Inoyama, Yusuke Teranishi, Misato Yamaoka, Yoshiki Mino, Tetsuya Hayashi, Yoshikazu Fujita, Mikio Masada; *Detection of pharmaceuticals and phytochemicals together with their metabolites in hospital effluents in Japan, and their contribution to sewage treatment plant influents*, „Science of The Total Environment“, 548–549 tomas, 2016, 189–197 p., ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.157>.

Jauname dumblyje medžiagos pašalinamos daugiausia dėl įgerties. Senesniame dumblyje per tą patį laiką, kuris reikalingas azotui pašalinti, kur kas daugiau medžiagos pašalinama biologiniu būdu. Taip pat labiau tikėtina, kad nuotekų aktyviajame dumblyje padidės VFM koncentracija.

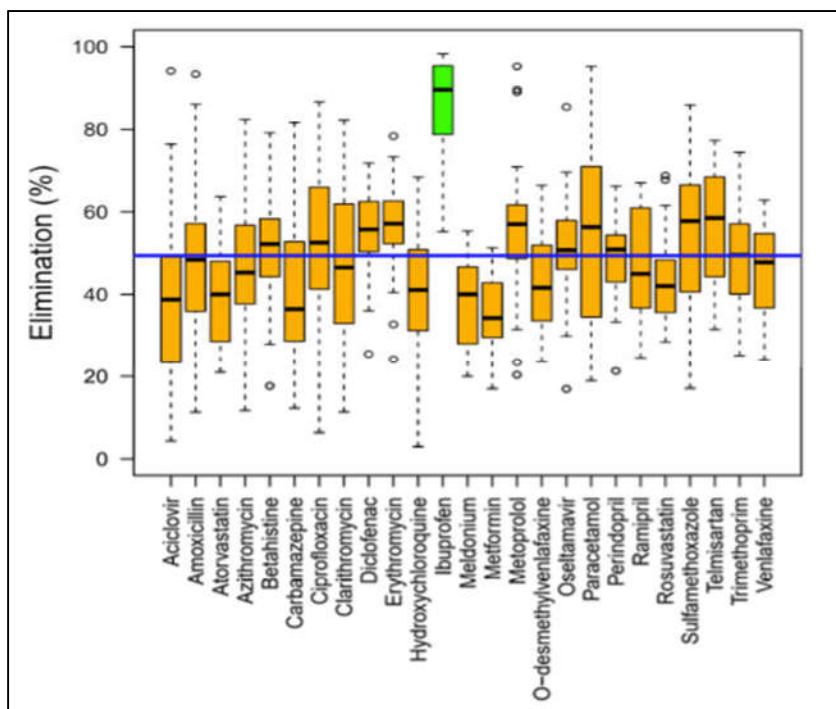
Aktyviajame dumblyje buvo pastebėti geri toliau nurodytų VFM biologinio skaidymosi rezultatai¹⁰:

- ibuprofenas (dumblo amžius >2 dienos);
- bezafibratas (dumblo amžius >2 dienos);
- etinilestradiolis (dumblo amžius >10 dienų);
- jopromidas (kontrastinė medžiaga, dumblo amžius >10 dienų).

Tačiau kai kurie junginiai, pvz., karbamazepinas ir diazepamai, nepašalinami net ir senesniame dumblyje, ir tam tikro lygio pašalinimo efektyvumas pasiekiamas tik įgerties būdu.

Galutinių filtrų, pvz., diskinių arba smėlio filtrų, naudojimas neturi didelės įtakos VFM šalinimui. Įvairių tyrimų duomenimis, valymo efektyvumas yra maždaug 5–15 %, tačiau tai daugiausia lemia BSKM pašalinimas ir filtravimo terpės įgertis⁷.

Nustatyta, kad vykdant projektą „MEDWwater“ analizuotų nuotekų valymo įrenginių bendras valymo efektyvumas yra toks, kaip parodyta 4 pav.



4 pav. Bendras VFM pašalinimas, neatsižvelgiant į ėminių kampanijų (vasaros, žiemos) ir šalį (Lietuva, Latvija). 32 duomenų punktai vienai VFM ($C < KJR = KJR$). Mėlyna linija žymi medianos verčių vidurkį.

¹⁰ Spurenstoffe im Abwasser, eine Handlungsempfehlung for Kommunen, Kompetenzzentrums Spurenstoffe, Oktober 2020.

4 pav. matyti, kad visų VFM vidutinė pašalinimo lygio mediana svyruoja nuo 40 % iki 60 %, o vidutiniškai pašalinama beveik 50 %. Vykdamt šį projektą taip pat buvo apskaičiuotos VFM koncentracijos nuotekų aktyviajame dumble ir iš gautų rezultatų matyti, kad didelė dalis VFM iš tiesų atsiduria nuotekų dumble. Jei dumblas naudojamas, pvz., žemės ūkyje ar kaip sodo dirvožemis, VFM gali vėl atsidurti aplinkoje. Todėl analizuojant VFM kelių ir renkantis valymo technologijas būtina atsižvelgti į visą galimą tokių medžiagų ratą. Daugiau informacijos apie VFM koncentracijas Latvijos ir Lietuvos nuotekų valymo įrenginiuose galima rasti „MEDWwater“ ataskaitose „Consultation for selected wastewater treatment plants with suggestions for better treatment of pharmaceuticals“ (liet. *Pasirinktų nuotekų valyklų konsultavimas su pasiūlymais dėl geresnio farmacinių medžiagų išvalymo*) ir „Data interpretation regarding consumption, WWTPs loads, discharges to water bodies and impact on water environment“ (liet. *Duomenų apie vartojimą, nuotekų valymo įrenginių apkrovą, į vandens telkinius išleidžiamus teršalus ir poveikį vandens aplinkai interpretavimas*).

1 lentelėje pateikiami vidutiniai VFM pašalinimo lygiai nuotekų valymo įrenginiuose, analizuotuose vykdamt projektą „MEDWwater“. VFM, kurių kiekis iš valymo įrenginių ištekančiose nuotekose turi būti sumažintas ne mažiau kaip 80 %, kaip siūloma naujoje siūlomoje ES Miesto nuotekų valymo direktyvoje, išskirtos pusjuodžiu šriftu.

1 lentelė. Vidutinis VFM pašalinimo kiekis nuotekų valymo įrenginiuose, analizuotuose vykdamt projektą „MEDWwater“.

VFM	Vidutinis pašalinimo kiekis įprastame nuotekų valymo įrenginyje, %
Acikloviras	40
Amoksicilinas	46
Atorvastatinas	38
Azitromicinas	45
Betahistinas	49
Karbamazepinas	41
Ciprofloksacinas	54
Klaritromicinas	48
Diklofenakas	53
Eritromicinas	56
Hidroksichlorokvinas	43
Ibuprofenas	86
Meldoniumas	37

Metforminas	32
Metoprololis	55
O-desmetilvenlafaksinas	44
Oseltamiviras	48
Paracetamolis	50
Perindoprilis	47
Ramiprilis	44
Rosuvastatinas	45
Sulfametoksazolas	54
Telmisartanas	52
Trimetoprimas	49
Venlafaksinas	44

4 VFM šalinimo technologijos planavimas

Nuotekų valymo įrenginio valdytojas, planuojantis pradėti šalinti mikroteršalus, įskaitant VFM, pirmiausia turėtų išsiaiškinti galimus būdus, kaip sumažinti taršos kiekį jos kaupimosi šaltinyje. Pavyzdžiui, galima atlikti masės balanso analizę ir nustatyti pagrindinius taršos šaltinius, pvz., liginines ir slaugos namus. Kadangi nuotekų srautai nuotekų valymo įrenginiuose yra šimtus ar net tūkstančius kartų didesni nei, pvz., ligininėse, investicijos, reikalingos VFM pašalinti nuotekų valymo įrenginiuose, taip pat yra didesnės. Svarbus privalumas mažinant teršalų koncentraciją pradinėje grandyje yra tai, kad sumažinamas teršalų kiekis nuotekų dumble, nes visi šiandien nuotekų valymo įrenginiuose naudojami technologiniai sprendimai VFM šalina iš ištekančių nuotekų.

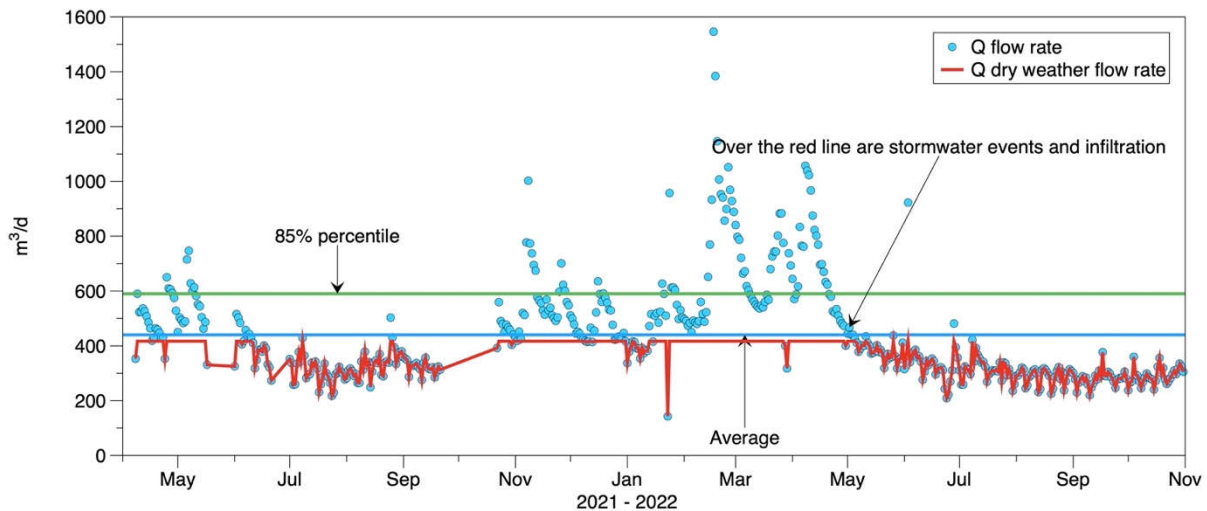
Be pradinės grandies analizės, reikia stebėti ir nuotekų valymo įrenginio įtekančias ir ištekančias nuotekas. Tai būtina, norint įvertinti esamą padėtį ir atitinkamai apskaičiuoti reikiamą mikroteršalų valymo efektyvumą. Paprastai kuo daugiau pirminių duomenų turime, tuo tiksliau galime suplanuoti tretinio valymo technologiją. Jei mikroteršalai anksčiau nebuvo matuoti, reikėtų vadovautis šiais principais:

- mažiausiai 2 ėminių ėmimo kampanijos nuotekų valymo įrenginiuose, kurių GE < 50 000¹¹;
- mažiausiai 3 ėminių ėmimo kampanijos nuotekų valymo įrenginiuose, kurių GE > 50 000.

¹¹ Vienos ėminių ėmimo kampanijos laikotarpis yra mažiausiai viena savaitė, t. y. iš viso paimama 7 * 24 val. sudėtinių ėminių.

Per ėminių ėmimo kampaniją svarbu, kad į nuotekų valymo įrenginį patektų kuo mažiau ne nuotekų (pvz., per infiltraciją, lietaus vandens). Nustatant tretinio nuotekų valymo mastą, labai svarbu nustatyti didžiausią mikroteršalų koncentraciją.

Planuojant taip pat svarbu nustatyti siūlomo tretinio nuotekų valymo hidraulinį pajėgumą. Mikroteršalų šalinimo technologija veiksminga tik tada, kai ji skirta sausų orų sąlygomis esančiam srautui, o ne didžiausiam į nuotekų valymo įrenginį galinčiam patekti srautui. Yra įvairių skaičiavimo metodų, tačiau vienas iš galimų būdų – išanalizuoti pastarųjų trejų metų srauto ir kritulių duomenis, atsižvelgiant tik į srautą tomis dienomis, kai iškrito mažiau nei 1 mm kritulių. Kiti veiksmingi analizės metodai pateikti ATV-DVWK-A 198E (*Nuotekų valymo įrenginių matmenų nustatymo verčių standartizavimas ir išvedimas*).



5 pav. Nuotekų valymo įrenginių srauto analizė, parengta apskaičiuoti hidraulinę apkrovą, nuo kurios priklauso tretinio nuotekų valymo mastas.

Pasibaigus stebėjimo laikotarpiui reikia suformuluoti siūlomo tretinio nuotekų valymo tikslus, atsakant į toliau pateiktus klausimus.

- Kokias VFM reikia pašalinti?
- Kokio valymo efektyvumo tikimasi?
- Kokiomis hidraulinėmis sąlygomis tikimasi po tretinio valymo pasiekti tokį valymo efektyvumą (pvz., esant didžiausiam, vidutiniam ir sausų oro sąlygų srautui)?
- Ar pašalinimo lygis visada turi atitikti numatytus efektyvumo tikslus, ar technologijos efektyvumas vertinamas pagal vidutinius metinius rezultatus?

Atsakius į pateiktus pagrindinius klausimus galima pereiti prie kito žingsnio – išanalizuoti įvairias šiandien pasiekiamas mikroteršalų šalinimo technologijas. Šiame etape svarbu rasti galimą sinergiją su bet kurių kitų teršalų šalinimu. Pavyzdžiui, pasitelkus ozonavimo metodą daugiausia sumažinama organinių

medžiagų, o įgerties būdu sumažinama ir sunkiųjų metalų, ir VFM. Be to, smėlio filtrai, naudojami kartu su aktyvintųjų anglių filtrais, padeda sumažinti ne tik BSKM ir fosforo, bet ir VFM bei sunkiųjų metalų koncentraciją. Jei nuotekų dumblą ketinama dar kartą panaudoti, svarbu išsiaiškinti, ar yra technologinių sprendimų, galinčių padėti sumažinti VFM kaupimąsi aktyviajame dumble. Pavyzdžiui, į bioreaktorių pilant aktyvintųjų anglių miltelius (*Miltelių pavidalo aktyvintoji anglis, MAA*) didelė dalis pavojingų medžiagų atsiduria aktyviajame dumble, todėl dumblas dažnai turi būti sudeginamas. Tačiau jei nuotekų valymo įrenginyje dumblas vis tiek deginamas dėl kitų priežasčių, tokiu atveju MAA yra geras ir nebrangus būdas sumažinti mikroteršalų kiekį. Šiandien Latvijoje nėra galimybės deginti nuotekų dumblą.

Technologiniai sprendimai, šiandien laikomi turinčiais didžiausią potencialą šalinti mikroteršalus, nėra nauji ir daugiausia yra perimti iš geriamojo vandens valymo srities. Dažniausi valymo procesai apima šiuos:

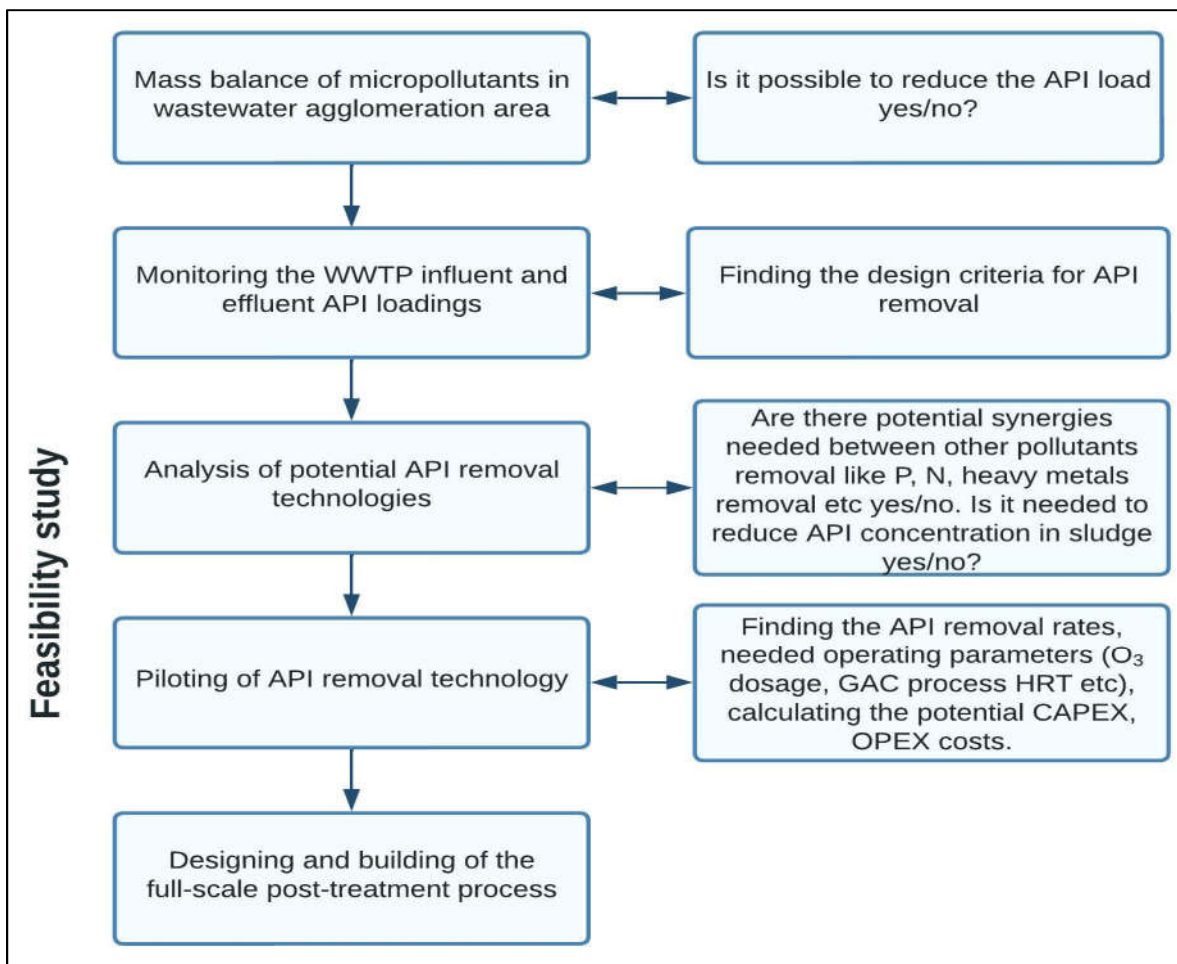
- įgertis naudojant aktyvintąsias anglias: aktyvintųjų anglių granules (granuluota aktyvintoji anglis, GAA) arba aktyvintųjų anglių miltelius (miltelių pavidalo aktyvintoji anglis, MAA);
- pažangusis oksidavimas, pvz., su ozonu arba vandenilio peroksidu;
- membraninis filtravimas (nanofiltravimas ir atvirkštinio osmoso filtravimas).

Naudojami ir šių technologijų deriniai. Kiekvienas šių sprendimų turi privalumų ir trūkumų. Deja, vis dar neturime veiksmingiausios mikroteršalų šalinimo technologijos. Tačiau tyrimų ir praktinės patirties pakanka, kad daugeliu atvejų būtų galima rasti tretinio nuotekų valymo technologiją, tinkamą mikroteršalams šalinti.

Pasirinkus tinkamą technologinį sprendimą, jį visada reikia išbandyti, nes visi nuotekų valymo įrenginiai yra skirtingi, todėl negalima remtis ankstesniais kitur atliktais tyrimais. Bandomuosius testus galima atlikti laboratorinėmis sąlygomis, tačiau rekomenduojama pusiau pramoniniame bandomajame valymo įrenginyje atlikti ilgalaikius bandymus ir ištirti pasirinktos technologijos tinkamumą, likus bent 3 mėn. iki galutinio tretinio nuotekų valymo sprendimo pritaikymo. Taip bus užtikrinama pakankamai laiko išbandyti įvairius veikimo parametrus ir pasirinkti konkrečiai vietai tinkamiausius režimus. Gali atrodyti, kad bandomieji testai reikalauja didelių išlaidų, tačiau iš tiesų jie padeda išvengti galimai netinkamų investicinių sprendimų ar netinkamai parinkto valymo proceso, kuris ilgai kainuotų daug brangiau.

- Atliekant bandomuosius testus rekomenduojama 24 val. sudėtinį ėminį imti ne rečiau kaip du kartus per savaitę. Vertėtų turėti omenyje, kad veikimo režimų pokyčių įtaka valymo efektyvumui gali būti pastebima ne anksčiau nei po kelių dienų ar, priklausomai nuo proceso, net po kelių savaičių.

Atlikus bandomuosius testus, galima rengti tikrojo tretinio nuotekų valymo sprendimo projektą, remiantis įžvalgomis, gautomis atliekant bandymus. Planuojant nuotekų valymo procesus visada reikia atsižvelgti į galimą hidraulinės apkrovos sumažėjimą ar padidėjimą, todėl procesai turėtų būti planuojami kaip modulinė sistema. T. y. jei norima pradėti nuo tretinio nuotekų valymo sprendimo, skirto 50 000 m³/d. nuotekų, reikės įrengti bent dvi atskiras valymo linijas. Tokiu atveju prireikus galima uždaryti vieną liniją techninei priežiūrai arba sumažėjus apkrovai visai jos neekspluatuoti. Be to, bus palikta vietos galimai plėtrai, t. y. trečiai valymo linijai, jei hidraulinė apkrova padidėtų.



6 pav. Tretinio nuotekų valymo technologijos pasirinkimo procesas, daugiausia dėmesio skiriant VFM šalinimui, kartu analizuojant galimą sinergiją su kitų teršalų valymu naudojant tokius pačius ar jungtinius sprendimus.

4.1 Tretinio nuotekų valymo technologijos pasirinkimas

Daugeliu atvejų tiek ozonavimo, tiek aktyvintųjų anglių įgerties metodai gali sėkmingai pašalinti >80 % mikroteršalų. Tačiau tikslų pašalinimo efektyvumą reikia nustatyti atliekant bandomuosius testus. Pavyzdžiui, nustatyta, kad ozonavimas mikroteršalų koncentraciją sumažina vidutiniškai 50–65 %, tačiau iki tam tikro lygio mikroteršalai šalinami ir įprastu biologinio valymo būdu, todėl tikėtina, kad sujungus šiuos metodus vidutiniškai būtų pašalinama 80–90 % mikroteršalų, esant 0,4–0,7 mgO₃/mgIOA ozono dozei. Ozono dozė priklauso ne tik nuo ištirpusios organinės anglies (Ištirpusi organinė anglis, IOA) koncentracijos, bet ir nuo, pvz., NO₂-N, oksiduoto į NO₃-N, koncentracijos. Kaip ir ozono atveju, IOA reikėtų naudoti ne tik filtravimo parametrui, bet ir aktyvintųjų anglių proceso mastui nustatyti, nes iki šiol surinkta gana daug duomenų apie nuo IOA priklausantį mikroteršalų šalinimo efektyvumą.

Įvairių VFM pašalinimo rodikliai naudojant ozoną ir aktyvintąsias anglis palyginti 2 lentelėje. Šiuo atveju neatsižvelgta į aktyviojo dumblo proceso šalinimo pajėgumą^{12, 13, 14}. Kaip matyti lentelėje, daugumą VFM abu procesai veikia panašiai ir daugeliu atvejų galima pasiekti >70 % šalinimo efektyvumą. Sunkiai pašalinamoms medžiagoms gali reikėti derinti įvairius procesus, pvz., po pirminio ozonavimo taikyti aktyvintųjų anglių įgerties metodą. Tikslų poreikį reikia nustatyti atliekant bandomuosius testus.

2 lentelė. Įvairių VFM šalinimo efektyvumas naudojant ozoną ir aktyvintąsias anglis^{10, 11, 12}.

VFM	Ozonas	Aktyvintosios anglis
Karbamazepinas	labai gerai–gerai (>70 %)	
Amoksicilinas		
Klaritromicinas		
Diklofenakas		
Ibuprofenas		
Hidroksichlorokvinas		
Metoprololis		
Venlafaksinas		
Tramadolis	prastai–vidutiniškai	gerai–labai gerai
Azitromicinas	30–70 %	>70 %
Benzotriazololis	gerai–labai gerai	prastai–vidutiniškai
Irbesartanas	>70 %	30–70 %
Kandesartanas		
Olmesartanas	prastai–vidutiniškai	
Sulfametoksazolas	30–70 %	
Valsartanas		
Valsartano rūgštis		

3 lentelėje atskirai pateikiamos įvairių VFM įgerties savybės^{10, 12}. Naudojant aktyvintąsias anglis užtikrinamas geras visų VFM, išskyrus gabapentiną ir metforminą, pašalinimo efektyvumas. Visi ES Miesto

¹²Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen, DWA T3/2015, April 2015.

¹³Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung, Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte, DWA T1/2019, Mai 2019.

¹⁴Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrens- technische Aspekte und offene Fragen, DWA T2/2022, November 2022.

nuotekų valymo direktyvoje siūlomi mikroteršalai taip pat lengvai šalinami naudojant aktyvintųjų anglių procesą.

3 lentelė. VFM įgertis naudojant aktyvintąsias anglis.

Labai gera–gera	Gera–prasta	Labai prasta arba jokios
Azitromicinas	Kandesartanas	Gabapentinas
Karbamazepinas	4-formil-aminoantipirinas	Metforminas
Ciprofloksacinas	Guanilurea	
Klaritromicinas	Ibuprofenas	
Diklofenakas	Sulfametoksazolas	
Ibuprofenas	Valsartanas	
Eritromicinas		
Hidroksichlorokvinas		
Metoprololis		
Venlafaksinas		

Naudojant ozonavimo metodą reikėtų atkreipti dėmesį, kad kai kurios VFM gali suformuoti virsmo produktų. Kai kuriais atvejais šių virsmo produktų ekotoksikologinis poveikis gali būti daug didesnis nei pačių VFM. Toliau pateikta VFM, kurios vykstant ozonavimo procesui gali suformuoti virsmo produktų, pavyzdžių:

- acikloviras;
- acesulfamas;
- amoksicilinas;
- karbamazepinas;
- ciprofloksacinas;
- diklofenakas;
- metoprololis;
- sulfametoksazolas;
- tramadolis;
- penicilinas;
- cefaleksinas;
- venlafaksinas.

Dauguma virsmo produktų lengvai pašalinami esant pakankamai buvimo trukmei ir ozono dozei. Keli tyrimai parodė, kad ozonas pagerina biologinį VFM šalinimą. Tačiau tramadolis, venlafaksinas, metoprololis ir ciprofloksacinas yra išimtis, nes juos pašalinti sunkiau nei pradines VFM^{15, 16}.

5 Aktyvintųjų anglių procesas

Įgertis yra procesas, kai medžiaga, kurią reikia pašalinti, atskiriama nuo vandens fazės ir dėl fizinių jėgų koncentruojasi ant įgėriklio paviršiaus. Įgertis aktyvintosiomis anglimis yra tapusi vienu svarbiausių metodų, naudojamų mikroteršalams, pvz., sunkiesiems metalams ir VFM, šalinti iš nuotekų ir geriamojo vandens. Šis metodas taip pat plačiai naudojamas atskirti ChDS, kurie nėra lengvai biologiškai skaidūs. Ankstesnė patirtis rodo, kad įgerties procesas pasižymi mažomis eksploataavimo sąnaudomis ir dideliu valymo efektyvumu, todėl tai yra vienas geriausių galimų sprendimų mikroteršalams šalinti nuotekų valymo įrenginiuose. Tačiau įgerties procesą sunku naudoti dėl jautrumo temperatūrai ir pH, nes tai yra nuostoviosios būsenos procesas, kurio metu sujungti mikroteršalai gali vėl atsiskirti, kai pasikeičia pusiausvyros taškas. Taip pat reiktų atkreipti dėmesį, kad nuotekose yra labai maža mikroteršalų koncentracija, o kitų organinių medžiagų, pvz., ChDS, koncentracija yra didesnė. Vykstant įgerties procesui šios medžiagos konkuruoja tarpusavyje. Įgerties efektyvumą galima pagerinti pasirinkus tinkamą įgėriklių, buvimo trukmę ir kt.

Aktyvintosios anglis – tai anglis, apdorota taip, kad medžiaga būtų kuo poringesnė. Tai pasiekama bedeguonėje aplinkoje kaitinant medžiagą iki 1 000 °C, kol porose esančios organinės medžiagos sudeginamos, o poros išvalomos vandens garais. Aktyvintosios anglis paprastai gaunamos iš biomasės, pvz., medienos, kokoso riešutų kevalų, lignito ar akmens anglių, tačiau mokslininkai nuolat ieško naujų medžiagų, iš kurių būtų galima efektyviai gaminti gerą įgėriklių mažomis sąnaudomis. Geras aktyvintųjų anglių įgeriamąsias savybes daugiausia lemia didelis savitasis paviršiaus plotas, kuris gali būti net 500–1 500 m²/g. Nors įgertis į aktyvintąsias anglis yra fizinis procesas ir cheminiai ryšiai nesusiformuoja, susidaro labai stiprus ryšys. Daugiausia naudojamos dviejų tipų aktyvintosios anglis: aktyvintųjų anglių milteliai (MAA) ir aktyvintųjų anglių granulės (GAA). MAA dažniausiai gaunami sutrynus GAA ir jų savitasis paviršiaus plotas yra didesnis nei GAA. Kadangi 1 kg aktyvintųjų anglių pagaminti sunaudojama 2–5 kg žaliavų, pirmenybę reiktų teikti iš atsinaujinančiųjų žaliavų, pvz., medienos ar kokoso riešutų kevalų, pagamintoms aktyvintosioms anglims.

MAA yra aktyvintųjų anglių milteliai, kartais naudojami ir įvairioms pavojingoms medžiagoms šalinti. MAA dalelė paprastai yra 0,005–0,1 mm dydžio, todėl turi didesnę savitąjį paviršiaus plotą nei GAA ir

¹⁵ Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrens- technische Aspekte und offene Fragen, DWA T2/2022, November 2022.

¹⁶Stapf, M., Miehe, U., Knoche, F., Lukas, M., Bartz, J., Brauer, F., Gutsche, M., Kullwatz, J., Petkow, C., Schneider, M., Winckelmann, D., Bogusz, A., Tomczyk, B., Trzcińska, M., Dworak, A., Chojniak-Gronek, J., Szumska, M., Zieliński, M., Walkowiak, R., Putna-Nimane, I., Liepina-Leimane, I., Dzintare, L., Barda, I., Bester, K., Kharel, S., Sehlén, R., Nilsson J., Larsen, S. B. (2020). *Impact of ozonation and post-treatment on ecotoxicological endpoints, water quality, API and transformation products. CWPharma project report for GoA3.3: Comparison of post-treatment options.*

efektyviau įgeria daugelį medžiagų, nors GAA dalelės yra didesnės. GAA dalelės paprastai būna 0,5–2,5 mm dydžio.

4 lentelė. Skirtingų tipų aktyvintųjų anglių pranašumai ir trūkumai.

	Aktyvintųjų anglių granulės, GAA	Aktyvintųjų anglių milteliai, MAA
Pranašumai	<ul style="list-style-type: none"> - lengva naudoti; - reikia nedaug priežiūros; - į ištekantčias nuotekas negali patekti aktyvintųjų anglių dalelių; - papildomai pašalinamos ir BSKM, visų pirma fosforas; - GAA galima regeneruoti; - galima naudoti efektyviai, t. y. visiškai išnaudoti GAA įverties gebą. 	<ul style="list-style-type: none"> - palyginti nedidelė MAA kaina; - lengva dozuoti ir kontroliuoti; - nereikia papildomų MAA atskyrimo įrenginių, kai dozuojama tiesiai vykstant aktyviojo dumblo procesui; - greita įvertis dėl mažų MAA dalelių; - pavojingos medžiagos reguliariai pašalinamos naudojant aktyvųjų dumblių, todėl mažesnė jų išsiskyrimo tikimybė.
Trūkumai	<ul style="list-style-type: none"> - didelės investicinės sąnaudos; - lėtesnė įvertis dėl GAA dalelių dydžio; - kai kuriais atvejais pašalinti teršalai gali vėl išsiskirti. 	<ul style="list-style-type: none"> - MAA negalima regeneruoti; - įverties geba dažnai neišnaudojama iki galo, nes MAA pašalinami su aktyviuoju dumbliu; - vykstant procesui atsiskyrusios aktyvintųjų anglių dalelės patenka į ištekantčias nuotekas; - kai į aktyvųjų dumblių dozujami MAA, paprastai reikia vengti pakartotinai naudoti nuotekų aktyvųjų dumblių žemės ūkyje; - kai MAA dozujami po galutinių skaidrintuvų, reikia didelių investicijų MAA atskyrimo įrangai įrengti; - susidaro apie 4–10 % daugiau nuotekų aktyviojo dumblo.

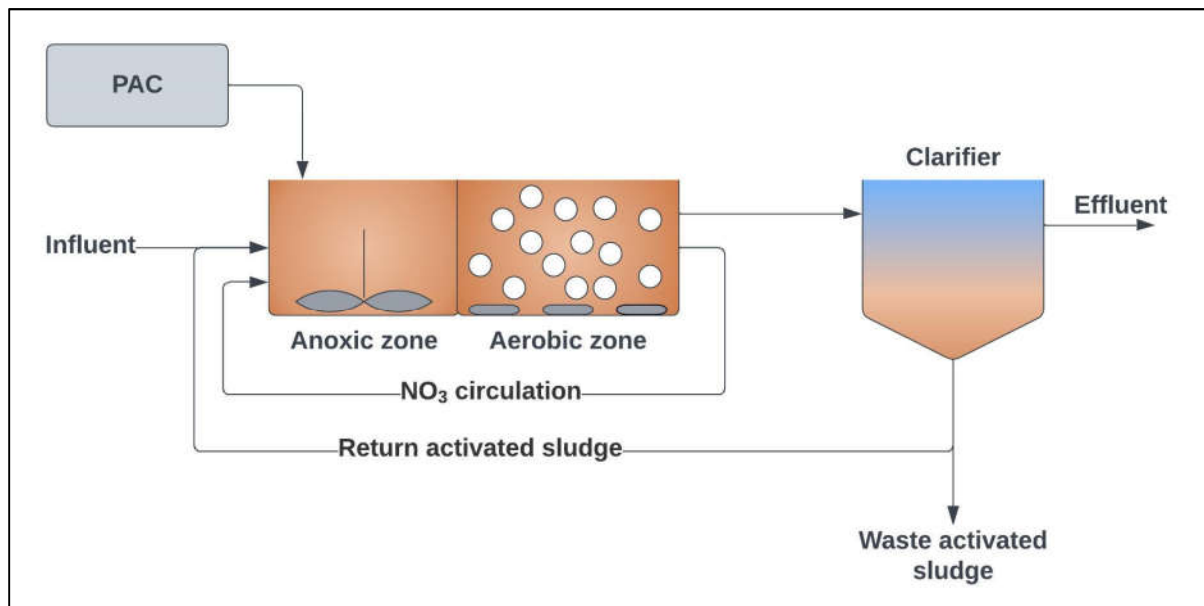
5.1 Valymo naudojant MAA planavimas

MAA plačiai naudojami dėl paprastumo. Jei nuotekų dumblas vėliau deginamas, reikia išspręsti tik vieną klausimą: kaip laikyti ir dozuoti MAA, o dozuojama tiesiai į esamą aktyviojo dumblo procesą. Tačiau kai MAA naudojami kaip tretinio nuotekų valymo metodas, kyla nemažai spręstinių problemų, nes MAA dalelės yra labai mažos, todėl jas sunku pašalinti iš nuotekų. Todėl prieš nusodinimą ir (arba) filtravimą reikia pridėti koagulianto, kad mažos MAA dalelės koaguluotų į daleles, kurias būtų galima nusodinti ir išfiltruoti. Nenaudojant koagulianto kai kurios dalelės gali prasiskverbti pro mikrofiltrus ir smėlio filtrus.

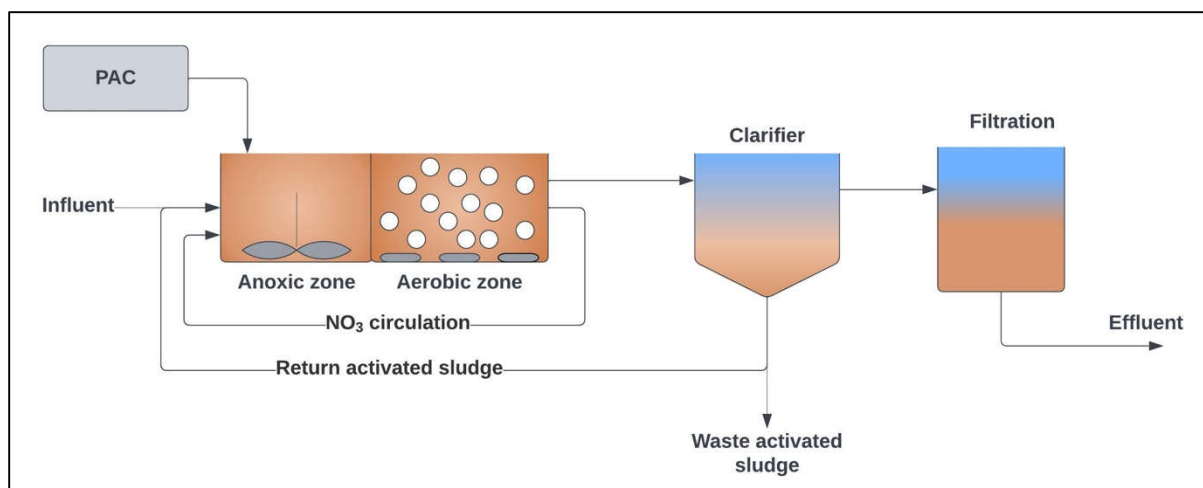
Nors šioje rekomendacinėje medžiagoje pateikiami valymo naudojant MAA parametrai, taip pat reikėtų atlikti bandomuosius testus, nes aktyvintųjų anglių elgsena priklauso nuo konkrečių nuotekų. Bandomuosius testus reikėtų vykdyti bent tris mėnesius, kad būtų nustatyta optimali dozė, pagal kurią būtų galima planuoti dozavimo įrangą ir MAA laikymo vietą.

Kaip matyti 7 pav., MAA dozavimas vykstant aktyviojo dumblo procesui yra paprastas ir nebrangus sprendimas, tačiau tokiu atveju mikroteršalai šalinami ne taip efektyviai, kaip dozuoiant po dumblo proceso. Taip yra todėl, kad įgerties geba išekvojama šalinant didesnės koncentracijos organines medžiagas. Tačiau privalumas yra toks, kad vykstant šiam procesui aktyvintųjų anglių buvimo trukmė yra lygi dumblo amžiui, todėl galima visiškai išnaudoti įgerties gebą. Tačiau dėl MAA dozių nuotekų aktyviojo dumblo kiekis išauga 4–10 %. Tad vykstant aktyviojo dumblo procesui padidės biomasės koncentracija. Todėl, jei ir toliau bus naudojama tokia pati aktyviojo dumblo koncentracija, faktinis dumblo amžius bus mažesnis. Tačiau kol kas nenustatyta, kad dėl MAA dozavimo sumažėjęs dumblo amžius turėtų neigiamos įtakos biologinio valymo veiksmingumui. Be to, ankstesniais tyrimais nustatyta, kad naudojant MAA padidėja deginamo nuotekų aktyviojo dumblo šilumingumas. Panaši technologinė schema pateikta 8 pav., tačiau čia atliekant galutinį filtravimą pašalinami visi MAA, kuriuose yra BSKM, t. y. pavojingų junginių.

Deja, nėra konkrečių dozių dydžio nustatymo principų, kai MAA reikia dozuoti tiesiai į bioreaktorių, tačiau ligšiolinė patirtis rodo, kad mikroteršalams pašalinti reikalinga dozė yra 10–30 mg/l.



7 pav. MAA dozavimas tiesiai į vykstantį aktyviojo dumblo procesą. Mikroteršalai pašalinami su nuotekų aktyviuoju dumbliu.

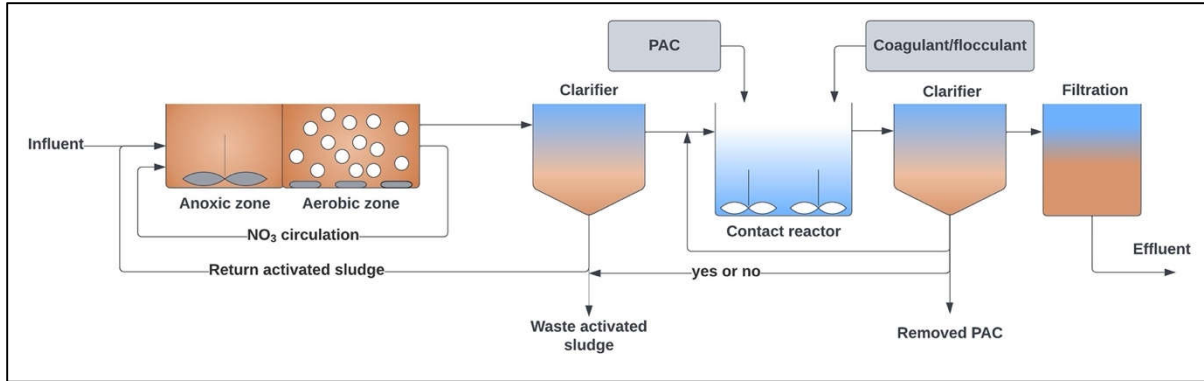


8 pav. MAA dozavimas tiesiai į vykstantį aktyviojo dumblo procesą. Galutinais filtrais pašalinami BSKM likučiai, kuriuose yra ir nedidelė mikroteršalus įgėrusių MAA koncentracija.

MAA efektyviausia dozuoti po taikomo valymo proceso. Taip užtikrinama, kad didžioji dalis biologiškai skaidžių organinių medžiagų jau bus pašalinta ir bus mažiau medžiagų, konkuruojančių su mikroteršalais. Tipinė proceso struktūrinė schema pavaizduota 9 pav. Kontaktiniame reaktoriuje MAA suteikiama pakankamai sąlyčio laiko, o jam pasibaigus dozuoja koaguliantas, leidžiantis iš skaidrintuvų pašalinti didžiąją dalį MAA. Jei nuotekų aktyvusis dumblas vėliau deginamas, MAA galima grąžinti į valymo procesą (iš skaidrintuvų ir filtrų) ir vėliau jie pašalinami kartu su nuotekų aktyviuoju dumblu. Jei nuotekų aktyvusis dumblas vėliau naudojamas pakartotinai, pašalintus MAA reikia apdoroti atskirai, kad dumble būtų sumažinta mikroteršalų koncentracija. Atliekant galutinį filtravimą pašalinamos visos BSKM, kuriose yra MAA su mikroteršalais.

Dozuojant MAA reikėtų laikytis šių principų (taikoma 9 pav.):

- kad būtų pašalinta >80 % mikroteršalų, MAA dozė turėtų būti 10–25 mg/l arba, priklausomai nuo IOA koncentracijos, 1–2 mgMAA/mgIOA;
- užtikrinti minimalią 30–60 min. buvimo trukmę kontaktiniame reaktoriuje, taip pat cirkuliaciją tarp skaidrintuvų ir kontaktinio reaktoriaus, nes visiškai MAA įgerties gebai išnaudoti reikia daugiau nei 24 val.;
- galutinių skaidrintuvų, naudojamų po kontaktinio reaktoriaus, parametrai: paviršiaus apkrova <2 m/h, buvimo trukmė bent 2 val.;
- pridėti koagulianto, kad būtų pašalinti MAA; koagulianto sunaudojama maždaug 0,2–0,5 mg/l (Al) ir 0,5–1 mg/l (Fe);
- naudojant smėlio filtrą didžiausias filtravimo greitis turėtų būti 10–12 m/h, o filtrą turėtų sudaryti bent vienas antracito (1,2–2,5 mm) ir vienas smėlio (0,65–1,3 mm) sluoksnis.

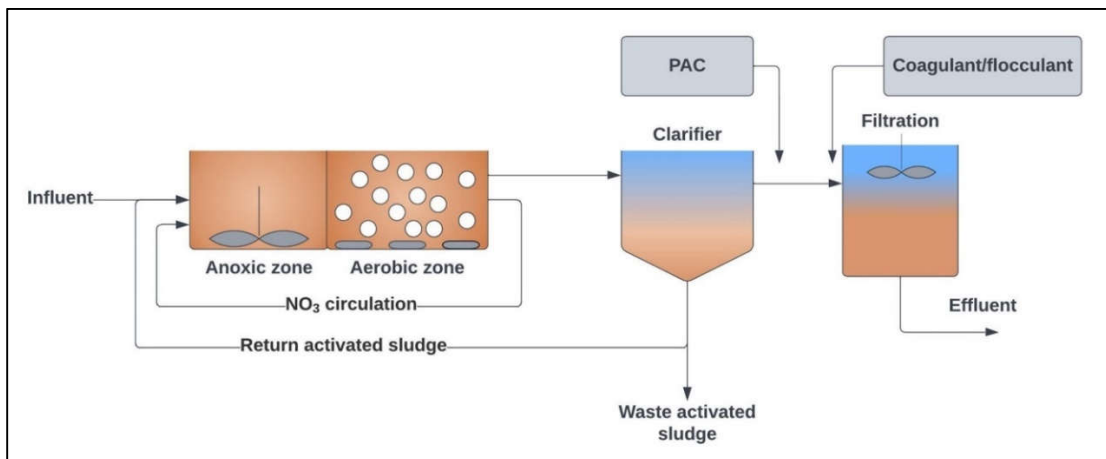


9 pav. MAA dozavimas tretinio nuotekų valymo etape. MAA dozuojamas į kontaktinį reaktorių ir vėliau surišamas su koaguliantu.

10 pav. pavaizduotas MAA dozavimo sprendimas, kai MAA dozuojami po galutinių skaidrintuvų etapo, tačiau šiame procese nėra kontaktinio reaktoriaus, nes naudojamas filtras. Todėl MAA dalelės prasiskverbia giliai į filtravimo terpę (pvz., smėlį) ir suformuoja vadinamąją kombinuotąją aktyvintųjų anglių ir (arba) smėlio filtro sistemą. Be to, koaguliantas dozuojamas kartu su MAA, kad susidarytų didesnės MAA dalelės, nes priešingu atveju dalis MAA prasiskverbtų pro filtrą. Filtro viršuje susidaro kontaktinis reaktorius, kuriame koaguliantas reaguoja su MAA ir tuo pat metu įgeriami mikroteršalai.

Remiantis ligšioline patirtimi, taikant šį sprendimą reikėtų vadovautis šiais principais:

- buvimo trukmė filtro viršuje (vadinamojoje flokuliavimo kameroje) 14–30 min., bendra buvimo trukmė filtre 30–50 min.;
- didžiausias filtravimo greitis 14 m/h;
- MAA dozė 5–20 mg/l, priklausomai nuo numatomo valymo efektyvumo (ne mažiau kaip 10 mg/l MAA, jei tikimasi pašalinti >80 % mikroteršalų).



10 pav. MAA dozavimas po galutinių skaidrintuvų etapo.

5.1.1 MAA laikymas

MAA į nuotekų valymo įrenginius gabenami „dideliais maišais“ arba, jei kiekis didesnis, automobilineis cisternomis. Kad būtų lengviau dozuoti, MAA laikomi bokštiniuose talpyklose, tačiau reikia atsižvelgti į galimą sprogo pavojų dėl MAA dulkių. Transportuojant ir sandėliuojant taip pat būtina atsižvelgti į MAA plėtimąsi esant įvairioms sąlygoms. Dozuojant naudojami sraigtiniai konvejeriai arba maišoma su vandeniu ir pumpuojama į nuotekų valymo įrenginį.

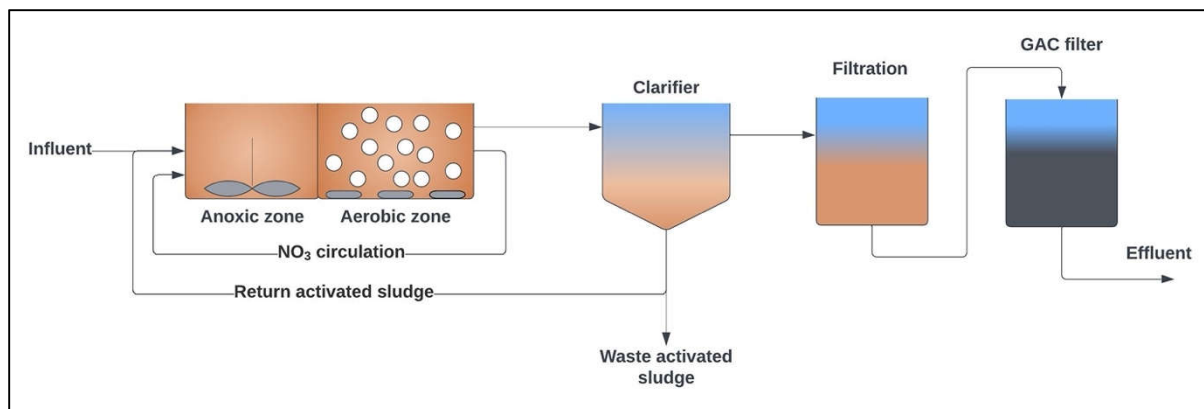
5.1.2 Tolesnis MAA tvarkymas

Dėl dalelių dydžio MAA negalima regeneruoti, todėl MAA, kuriuose yra mikroteršalų, turi būti pašalinti iš nuotekų valymo įrenginių ir sudeginti. Kiek šiandien žinoma, nepastebėta pakartotinio mikroteršalų išsiskyrimo iš MAA, pvz., iš nuotekų aktyviojo dumblo, pumpuojamo stabilizuoti į pūdytuvus. Jei tokios deginimo įrangos nėra, būtina išanalizuoti, ar ši technologija taikytina. Galima alternatyva – naudotis regiono atliekų deginimo įmonių paslaugomis, tačiau tai lemtų dideles transportavimo išlaidas. Tad lyginant įvairias mikroteršalų šalinimo technologijas reikia atsižvelgti į visus būtinus procesus, įskaitant galimas transportavimo ir deginimo įrangos įrengimo bei eksploatavimo išlaidas ir kt.

5.2 Valymo naudojant GAA planavimas

Mikroteršalams šalinti dažniausiai naudojami GAA filtrai. Taip yra todėl, kad kitaip nei MAA atveju nereikia spręsti įgėriklio klausimo. Yra du pagrindiniai GAA filtrų tipai: greitieji slėgio filtrai ir greitieji gravitaciniai filtrai. Slėgio filtrai jau seniai naudojami kaip pradinio valymo priemonė geriamajam vandeniui valyti ir pramonės sektoriuje. Tačiau nuotekų valymo įrenginiuose naudojamų slėgio filtrų pavyzdžių vis dar yra gana nedaug. Nuotekų valymo įrenginiuose pirmenybė teikiama atviriesiems filtrams, nes jais galima išvalyti didesnės koncentracijos BSKM. Be to, vykstant įgerties procesui svarbus vaidmuo tenka buvimo trukmei, o buvimo trukmė gravitaciniuose filtruose yra ilgesnė.

11 pav. pavaizduota supaprastinta GAA filtro mikroteršalams šalinti integravimo technologinė schema. Daugeliu atvejų rekomenduojama įrengti papildomą filtravimo etapą prieš įgerties procesą, kad iš nuotekų būtų pašalintos BSKM ir (arba) sumažintas jų kiekis. Konkrečiais atvejais šį procesą galima sujungti viename filtre, kuriuo BSKM būtų šalinamos skirtingų filtravimo terpių sluoksniais. Ypač dėmesį reikėtų atkreipti į filtro dalelių dydį, nes naudojant skirtingas filtravimo terpes labai sunku užtikrinti tinkamą atbulinį plovimą vandeniu ir oru, neišplaunant lengvesnės filtravimo terpės.



11 pav. GAA filtro naudojimas mikroteršalams šalinti. Filtras prieš GAA etapą yra pasirinktinis ir priklauso nuo vietos aplinkybių (pvz., kiek BSKM lieka apdorojus galutiniais skaidrintuvais).

Kaip ir naudojant MAA filtrą, planuojant GAA procesą svarbu bent tris mėnesius atlikti bandomuosius testus, kad būtų nustatyta reikiama buvimo trukmė, plovimo ciklai ir proceso įgerties geba. Tai geriausia atlikti naudojant pusiau pramoninę bandomųjų testų įrangą, kaip parodyta 12 pav. Per bandomuosius testus išryškės visos galimos problemos, kurias sunku pastebėti teorinio planavimo etape. Planuojant GAA filtrus taip pat svarbu ištirti dvejų–trejų pastarųjų metų nuotekų valymo įrenginio BSKM šalinimo efektyvumą. Tai atlikti reikėtų todėl, kad bandomieji testai gali būti vykdomi laikotarpiu, kai, pvz., aktyviojo dumblo savybės ir nusėdimas yra geri, todėl dumblas proceso metu nesusiformuoja. Atliekant 12 pav. pavaizduotą bandymą, buvo ką tik prasidėjęs rudeniu būdingas sezoninis dumblo savybių blogėjimas, todėl filtro veikimo laikas sutrumpėjo beveik tris kartus. Be to, šiuo konkrečiu bandomuoju laikotarpiu iš galutinių skaidrintuvų buvo išnešami dumbliai ir dėl to užsikimšdavo filtras. Todėl labai svarbu ištirti vietos sąlygas ir prireikus rasti sprendimų, kaip apsaugoti GAA filtrą, pvz., naudojant diskinius arba smėlio filtrus.



12 pav. Bandomasis įrenginys, sukurtas įgyvendinant projektą BEST (angl. „Better Efficiency for Industrial Sewage Treatment“), finansuojamą pagal INTERREG Baltijos jūros regiono programą. Iliustracijoje pavaizduotą konfigūraciją sudaro smėlio filtras ir GAA.

Be to, naudojant GAA reikėtų atsižvelgti į tai, kad dėl didelio savitojo paviršiaus ploto granulės pasidengia bioplėvele, todėl suintensyvėja ištirpusių mikroteršalų biologinis skaidymas ir netirpių dalelių įgertis. Šis procesas vadinamas biologiniu aktyvintųjų anglių filtravimu (angl. *biological activated carbon*, BAC). Kai kuriais atvejais laikoma, kad toks biologinis aktyvumas padeda išlaikyti atviras GAA poras, nes mikroorganizmai palaipsniui skaido porose susikaupusias organines medžiagas, tačiau su sąlyga, kad po to bus atliekamas atbulinis plovimas oru ir vandeniu, užtikrinant pakankamą deguonies kiekį, reikalingą aerobiniams procesams. Tačiau dėl pernelyg intensyvaus biologinio augimo gali būti prarasta visa įgerties geba.

GAA procesas dažnai pasitelkiamas kartu su ozonavimu, kad būtų pašalintos ne itin skaidžios organinės medžiagos. Tai svarbu, nes vykstant ozonavimo procesui gali susidaryti virsmo produktų, kurie gali būti dar pavojingesni už pradinę medžiagą. Tačiau pradinė medžiaga gali būti neįgeriama prieš ozonavimą, o vykstant ozonavimo procesui ji suskaidoma į mažesnius junginius, kuriuos galima pašalinti, pvz., GAA filtru. Taikant pirminio ozonavimo ir filtravimo su GAA procesus, mikroteršalams pašalinti pakanka palyginti nedidelės maždaug 0,2 mgO₃/mgIOA ozono dozės, o jei naudojamas tik ozonavimas, dozė turėtų būti 0,3–0,9 mgO₃/mgIOA.

Nustatant GAA filtrų dydį, svarbiausi parametrai yra tuščio sluoksnio sąlyčio laikas (angl. *empty bed contact time*, EBCT; minutėmis) ir išvalytas sluoksnio tūris (angl. *bed volume*, BV; be vienėtų). Norint apskaičiuoti EBCT, naudojamas vidutinis srautas per minutę (Q_{av} , m³/min) ir filtro skerspjūvio plotas (A_{filter} , m²), o apskaičiuojant skerspjūvio plotą taip pat svarbu atsižvelgti į filtro aukštį h_{GAA} . BV apskaičiuojamas pagal bendrą filtro išvalytų nuotekų kiekį $Q_{treated}$, padalytą iš filtro tūrio (V_{GAA} , m³).

$$EBCT = \frac{h_{GAC} * A_{filter}}{Q_{av}}, min$$

$$BV = \frac{V_{treated}}{V_{GAC}}$$

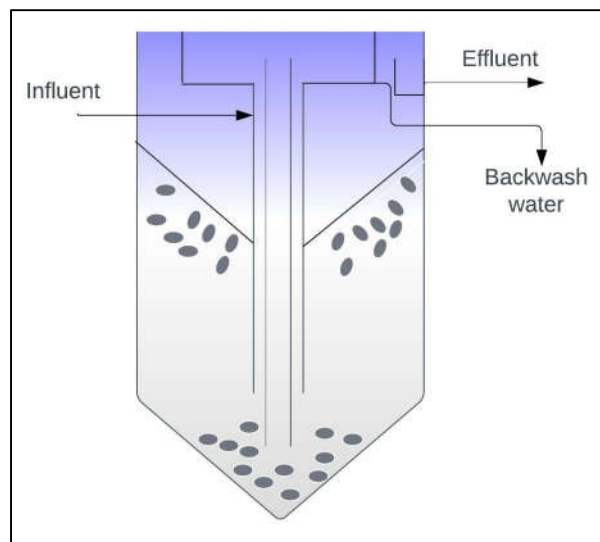
Nustatant GAA filtro dydį, reikia vadovautis šiais principais:

- buvimo trukmė (EBCT) GAA filtre >20 min;
- filtravimo greitis 4–7 m/h;
- filtro sluoksnio aukštis 1,5–3 m; bendras filtro aukštis taip pat turi būti toks, kad filtravimo terpė atliekant atbulinį plovimą galėtų išsiplėsti 20–30 %;
- GAA priklauso nuo BSKM koncentracijos: kuo didesnė BSKM koncentracija patenka į filtrą, tuo didesnė turėtų būti GAA dalis;
- filtro antgalius reikėtų rinktis tokio dydžio, kad GAA jų neužkimštų.

GAA dalis, tinkama esant konkrečiai BSKM koncentracijai į filtrą įtekančiame sraute:

- GAA 1,2–2,4 mm, kai BSKM > 10 mg/l;
- GAA 0,8–2 mm, kai BSKM 5–10 mg/l;
- GAA 0,6–2,4 mm, kai BSKM < 5 mg/l.

Jeigu nuotekų valymo įrenginyje jau yra tretiniam valymui skirtas smėlio filtras, to filtro turinį galima pakeisti GAA. Įprastą smėlio filtrą sudaro žvyro, smėlio ir antracito sluoksniai ir daugeliu atveju visus šiuos sluoksnius galima iš dalies arba visiškai pakeisti aktyvintosiomis anglimis. Tereikia pakoreguoti atbulinio plovimo intensyvumą ir kitus veikimo parametrus, kad tiktų aktyvintosioms anglims.



13 pav. Supaprastintas GAA judančio sluoksnio reaktorius.

13 pav. vaizduojamas supaprastintas GAA judančio sluoksnio reaktorius. Nors kol kas apie šią technologiją žinoma gana nedaug, manoma, kad ja galima šalinti mikroteršalus. Tokia pati technologija naudojama ir su smėliu BSKM koncentracijai mažinti ir, priklausomai nuo konfiguracijos, biologiniam valymui, siekiant pašalinti, pvz., azotą ir fosforą. Norint šalinti mikroteršalus, į filtrą dozuojamos iš anksto sudrėkintos GAA, pvz., kartą per dieną. Filtrų filtravimo greitis yra 7–15 m/h. Reikiama GAA dozė yra maždaug 2 mgGAA/mgIOA. Kartą per savaitę iš reaktoriaus dugno pašalinama dalis GAA. Priklausomai nuo vietos aplinkybių, šis reaktorius skirtas veikti su maždaug 80–100 dienų amžiaus GAA.

5.2.1 GAA regeneravimas

Tačiau, priklausomai nuo siūlomo GAA kiekio filtre, jo įgerties geba tam tikru metu pasieks ribą, kai nebebus užtikrinamas pakankamas mikroteršalų šalinimo efektyvumas. Tada aktyvintąsias anglias reikia pakeisti arba regeneruoti. Atliekant šį tyrimą nepavyko nustatyti nė vienos Estijoje, Latvijoje ar Lietuvoje veikiančios įmonės, kuri užsiimtų panaudotos anglies regeneravimu.

Regeneravimo procesą sudaro šie etapai:

- GAA išdžiovinamos iki 400 °C temperatūroje, kad įvyktų desorbcija, t. y. išsiskirtų pašalinti mikroteršalai;
- pirolizė maždaug 800 °C temperatūroje: junginiai, kurie nebuvo išskirti desorbcijos metu, suskaidomi ir pašalinami nuo GAA paviršiaus pirolizės dujomis;
- GAA apdorojimas vandens garais.

Nors GAA regeneravimas yra daug energijos reikalaujantis procesas, regeneruotos GAA vis tiek yra pigesnės už pirmines GAA ir pakankamai kokybiškos, jei jas galima regeneruoti vietoje. Tačiau, jei GAA

reikia vežti regeneruoti į kitą šalį, transporto sąnaudos gali būti lemiamas veiksnys sprendžiant, ar naudoti šį metodą.

5.3 Aktyvintųjų anglių proceso kontrolė

Aktyvintųjų anglių procesą galima valdyti ir optimizuoti naudojant įvairius parametrus. Dažniausi indikatoriai yra šie:

- UV_{254} tiesioginiai matavimai, koreliuojantys su IOA;
- IOA tiesioginiai matavimai;
- drumstumo matavimai;
- BSKM matavimai.

Nors mikroteršalų šalinimo efektyvumo negalima išmatuoti tiesiogiai, IOA yra geras indikatorius. Bėgant laikui surinkus duomenų apie faktinį mikroteršalų šalinimą, galima nustatyti IOA ir mikroteršalų ryšį vietos sąlygomis, kad būtų galima atitinkamai valdyti procesą. Per didelis drumstumas ir BSKM užkemša filtrus, todėl prireikus, kai nuotekose yra per didelė BSKM koncentracija, nuotekų srautas nukreipiamas apeinant aktyvintųjų anglių filtrą.

6 Ozonavimas

Ozonas yra itin stiprus oksidatorius, jau seniai naudojamas geriamajam vandeniui valyti, siekiant pagerinti vandens savybes. Jis daugiausia naudojamas skonį ir kvapą sukeliančioms organinėms medžiagoms šalinti. Ozonas taip pat atlieka svarbų vaidmenį valant nuotekas, daugiausia pramoninių nuotekų pirminio valymo etape, per kurį ChDS, kurie nėra itin skaidūs, oksiduojami, kad taptų biologiškai skaidžiais. Ozonas yra mėlynos, nepatvarios, nuodingos aitraus kvapo dujos. Ozonas yra sunkesnis už orą, todėl gali lengvai kauptis darbo erdvėse. Tačiau dėl didelio reaktyvumo ozonas gana greitai suyra, todėl jį reikia gaminti vietoje.

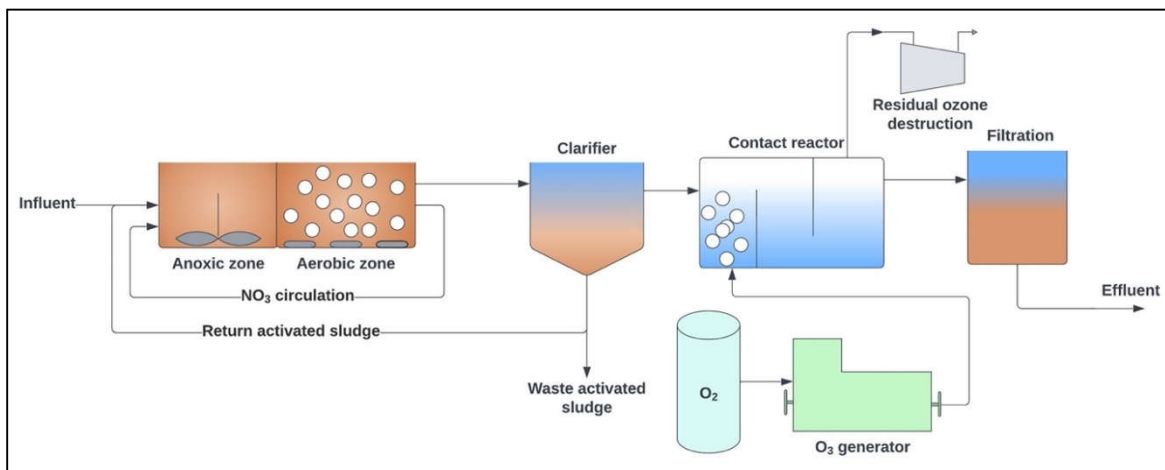
Ozonas atlieka svarbų vaidmenį taikant pažangius valymo metodus: jis naudojamas šalinti organines medžiagas, kurios nėra lengvai biologiškai skaidžios, ir oksiduoti VFM iki mažiau pavojingų junginių. Ozono suvartojimui ar dozei įtakos turi įvairūs nuotekose esantys teršalai, kurių pavyzdžių pateikta toliau.

- Ištirpusi organinė anglis (IOA) – rodo ištirpusių organinių medžiagų, kuriose taip pat yra, pvz., VFM, koncentraciją. Vykstant ozonavimo procesui organinės medžiagos suskaidomos kartu su VFM, todėl kuo didesnė IOA vertė, tuo daugiau ozono reikia VFM pašalinti.
- Cheminis deguonies suvartojimas (ChDS) – rodo deguonies kiekį, sunaudojamą organinėms ir neorganinėms medžiagoms oksiduoti. Vykstant ozonavimo procesui ChDS sumažėja 12–17 %, o kai po ozonavimo taikomas biologinis valymas – net 20–40 %.

- Nitritas (NO_2) – vykstant ozonavimo procesui, NO_2 oksiduojasi į NO_3 ir tam sunaudojama maždaug $3,43 \text{ mgO}_3/\text{mg-N}$.
- Bendrasis skendinčių kietųjų medžiagų kiekis (BSKM kiekis, BSKM) – esant didelei BSKM koncentracijai reikia didesnių ozono dozių, nes didesnė BSKM koncentracija reiškia didesnį organinių medžiagų kiekį.
- Bromidas – bromidui reaguojant su ozonu susidaro bromatas, kuris aplinkai yra dar pavojingesnis nei VFM. Todėl, prieš nusprendžiant naudoti ozono technologiją, reikia išmatuoti bromido koncentraciją, ypač pakrančių gyvenvietėse. Ozonavimas neturėtų būti taikomas, jei bromido koncentracija viršija $0,15 \text{ mg/l}$, o reikalingos ozono dozės viršija $0,7 \text{ mgO}_3/\text{mgIOA}$. Jei bromido koncentracija iš valymo įrenginio ištekanciose nuotekose yra didesnė nei $0,15 \text{ mg/l}$, reikėtų atlikti bandomuosius testus ir nustatyti bromato susidarymo laipsnį bei įvertinti galimą jo poveikį vandens telkiniams, į kuriuos patenka išvalytos nuotekos.

14 pav. vaizduojama dažniausiai naudojama mikroteršalų šalinimo ozonavimo būdu technologinė schema. Ozonas dažniausiai išgaunamas iš skysto deguonies (angl. *liquid oxygen*, LOX). LOX tiekiamas į ozono generatorių, kad susidarytų O_3 , kuris vėliau tiekiamas į kontaktinį reaktorių, kuriame pradeda skaidyti organines medžiagas. Kadangi ozono likučiai kelia pavojų aplinkai ir žmogui, juos reikia surinkti ir sunaikinti vėl paverčiant deguonimi. Gali susidaryti virsmo produktų, todėl po ozonavimo visada turi būti naudojami filtrai. Pavyzdžiui, daugeliu atvejų smėlio filtre susidariusi bioplėvelė ir joje gyvenantys mikroorganizmai gali surišti ir suskaidyti virsmo produktus. Saugiausias derinys būtų ozonavimas ir aktyvintųjų anglių filtras.

Taip pat yra ozono generatorių, kurie išgauna O_3 iš oro. Tačiau tokiu atveju reikia atsižvelgti į didesnes elektros energijos sąnaudas. Ozonui išgauti iš LOX reikia $8\text{--}10 \text{ kWh/kg}$, o iš oro – $12\text{--}18 \text{ kWh/kg}$. Be to, orą reikia iš anksto apdoroti, t. y. išvalyti ir išdžiovinti. Tačiau mažesniuose nuotekų valymo įrenginiuose ir kai žmonė nenori naudoti LOX dėl griežtesnių darbo saugos reikalavimų, ozono išgavimas iš oro yra geras ir paprastas technologinis sprendimas.



14 pav. Mikroteršalų šalinimas nuotekų valymo įrenginyje taikant ozonavimo metodą.

6.1 Mikroteršalų šalinimo ozonavimo būdu planavimas

Siekiant taikyti ozonavimo metodą, reikia atsižvelgti į šiuos technologinius klausimus:

- ozonas bus išgaunamas iš LOX ar iš oro;
- kaip ir kiek ozono dozuoti;
- koks turėtų būti kontaktinio reaktoriaus dydis;
- koks turėtų būti ozono naikinimo įrenginio pajėgumas;
- kaip pašalinti virsmo produktus, susidariusius vykstant ozonavimo procesui.

Vykstant ozonavimo procesui susidaro virsmo produktų ir organinių medžiagų, kurios nėra lengvai skaidžios ir gali tapti biologiškai skaidžios, todėl dėl ozonavimo taip pat padidėja BDS (net daugiau nei 100 %). Todėl po ozonavimo reikia naudoti biologinį filtrą, pvz., smėlio filtrą arba, geriausia, aktyvintųjų anglių filtrą, veikiantį kaip BAC (biologinis aktyvintųjų anglių filtras).

Nustatant proceso dozes reikėtų vadovautis šiais principais:

- atliekant bandomuosius testus nustatyti reikiamą ozono dozę; kai šalinami mikroteršalai, dozė svyruoja nuo 0,3 iki 0,9 mgO₃/mgIOA;
- pasirinkti vandeniui aušinamą ozono generatorių, kurio reikiamas pajėgumas taip pat nustatomas atliekant bandomuosius testus; praktika rodo, kad iš deguonies galima išgauti ne daugiau kaip 150–190 g/m³ ozono, o iš oro – 30–60 g/m³ ozono;
- ozono dozės valdymas turėtų būti automatizuotas;
- parinkti talpyklą, tinkamą laikyti LOX, kai ozonas išgaunamas iš skysto deguonies. Reikiamas tiekimo dažnis priklauso nuo talpyklos dydžio, todėl pirmiausia reikia išsiaiškinti, kokio reikio ozono generatoriaus;
- naudoti kontaktinį reaktorių, kurio buvimo trukmė yra 15–30 min. ir parinkti ozono dozavimo difuzorius pagal kontaktinio reaktoriaus gylį. Dažniausiai naudojami keraminiai difuzoriai. Ozoną taip pat galima dozuoti prieš kontaktinį reaktorių, naudojant purkštuką ir statinį maišytuvą;
- pasirinkti katalizinį ozono naikinimo įrenginį, atsižvelgiant į ozono dozę ir siūlomą vėdinimą;
- ozonas yra pavojingas aplinkai ir žmogui, todėl jį naudojant būtina laikytis visų taikomų aplinkosaugos ir darbo saugos reikalavimų.

Mikroteršalų šalinimas tiesiogiai priklauso nuo ozono dozės, todėl labai svarbu taikyti automatinę kontrolę. Kadangi mikroteršalų matuoti tiesiogiai kol kas neįmanoma, vietoj to naudojami atliekant tyrimus nustatyti apibendrinti arba supaprastinti parametrai ir jų tarpusavio ryšiai. Vienas iš dažniausiai naudojamų parametrų yra UVA254 įvertis, pasitelkiama IOA koncentracijai įvertinti. Tačiau šiandien galima įsigyti ir skaitmeninių IOA jutiklių, todėl susieti IOA su ozonavimu dar paprasčiau.

Ozono generatoriaus įrengimo vietą reikėtų parinkti pagal šiuos kriterijus^{17, 18}:

- kambario temperatūra neturėtų viršyti 30 °C, o oro drėgnis – 60 %;
- patalpoje turėtų būti kuo mažiau dulkių;
- patalpoje neturėtų būti kitų oksiduojančių medžiagų (pvz., koagulantų ir pan.);
- pastatas turi būti iš ozonui atsparių statybinių medžiagų;
- ozono likučius iš nuotekų reikia pašalinti prieš jas išleidžiant, o didžiausia leistina ozono koncentracija yra 0,02 mg/m³.

Ozonas yra žmonių sveikatai pavojingos dujos, todėl labai svarbu laikytis tinkamų darbo saugos priemonių. Ozono poveikis pirmiausia pasireiškia akių, nosies ir plaučių gleivinėse. Ilgiau pabuvus patalpose, kuriose ozono koncentracija viršija 0,2 mg/m³, pasireiškia kosulys. Esant 4 mg/m³ koncentracijai, tikėtini tipiški apsinuodijimo požymiai, o patalpoje ozono koncentracijai viršijus 20 mg/m³ žmogus gali mirti. Todėl reikėtų atsižvelgti į šias aplinkybes^{13, 14}:

- didžiausia leistina ozono koncentracija patalpose yra 0,2 mg/m³;
- turi būti įmanoma išvėdinti patalpą į ją neįeinant;
- patalpose, kurios gali būti užterštos ozonu, turi būti įrengta atitinkama pavojaus signalizacija;
- ozono įrangą gali naudoti tik profesionalai, žinantys apie pavojus ir kvalifikuoti valdyti tokią įrangą.

Pavyzdžiui, planuojant ozonavimo procesą, skirtą dezinfekuoti ir šalinti VFM, galima naudoti DWA taisyklių knygą T2/2022 *Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, Verfahrens-Technische aspects und Offene Fragen*.

6.2 VFM šalinimas naudojant ozoną

VFM šalinimo efektyvumas naudojant ozoną priklauso nuo kelių veiksnių. Kadangi ozonavimas vyksta po biologinio valymo, kuris dieną ir naktį veikia labai skirtingai ir apskritai yra gana nepastovus, negalima tikėtis, kad mikroteršalų šalinimo rodikliai išliks stabilūs nesikeičiant ozono dozei. Šie veiksniai turi didžiausią poveikį mikroteršalų šalinimo efektyvumui:

- ištirpusių organinių medžiagų koncentracija (IOA);
- šarmingumas;

¹⁷ Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser, ATV M 205, 1998, ISBN 3-927729-75-2.

¹⁸ Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrens- technische Aspekte und offene Fragen, DWA T2/2022, November 2022.

- pH vertė;
- NO₂ koncentracija;
- bet kokių kitų ozoną naudojančių junginių koncentracijos.

Tikėtinas didelis šių VFM pašalinimo efektyvumas (esant pH 7): etinilestradiolio, sulfametoksazolo, klaritromicino, estrono, klindamicino, estradiolio, eritromicino, nonilfenolio, roksitromicino, trimetoprino ir diklofenako. Daugiau kaip 90 % šių VFM suyra, kai specifinė ozono dozė yra >0,4 mgO₃/mgIOA, nes jos pašalinamos dėl tiesioginės reakcijos su ozonu.

Tikėtinas vidutinis acesulfamo, bezafibrato, atenolio, gabapentino, izoproturono, mekopropo, metoprololio ir sotalolio šalinimo efektyvumas. Šios VFM šalinamos tiesiogiai dėl ozonavimo ir dėl susidariusių OH radikalų. Reikiamas specifines ozono dozes šioms VFM šalinti reikia nustatyti atliekant bandomuosius testus, bet jos svyruoja nuo 0,4 iki 1 mgO₃/mgIOA.

Ozono dozė VFM ir kitoms organinėms medžiagoms šalinti nustatoma atsižvelgiant į IOA ir NO₂ koncentracijas. Toliau pateikiamas vienas galimų apskaičiavimo būdų¹⁹.

$$D_{dim} = (D_{IOA} \times C_{IOA} + 3,43 \times C_{Nitrit})$$

kai D_{dim} = reikiama ozono dozė mgO₃/l;

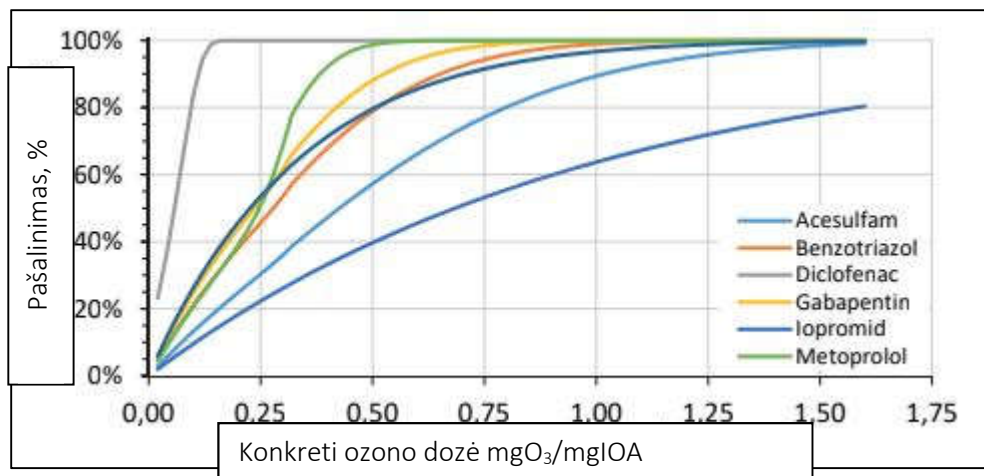
D_{IOA} = IOA specifinė ozono dozė mg/l, paprastai 0,3–0,9 mgO₃/mgIOA;

C_{IOA} = IOA koncentracija mg/l;

C_{Nitrit} = nitritų koncentracija mg/l.

15 pav. vaizduojamos reikiamos ozono dozės, norint pašalinti VFM. Kaip matyti, kuo didesnė ozono dozė vienam IOA vienetui, tuo didesnis šalinimo efektyvumas. Tačiau didesnė dozė lemia didesnes eksploataavimo išlaidas. Todėl prieš planuojant naudoti ozonavimą visada reikia atlikti bandomuosius testus.

¹⁹ Stapf, M.; Mieke, U.; Bester, K.; & Lukas, M. *Guideline for advanced API removal. CWPPharma project report for GoA3.4: Optimization and control of advanced treatment*. December 2020.



15 pav. Specifinės ozono dozės tam tikroms VFM šalinti. (DWA taisyklių knyga T2/2022 „Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, Verfahrens-Technische aspects and Offene Fragen“).

6.3 Ozonavimo proceso kontrolė

Svarbiausi parametrai, kuriuos reikia stebėti taikant ozonavimo procesą, jau buvo aptarti. Jie apima IOA, kurią galima matuoti tiesiogiai arba pasitelkus UVA254 vertę, koreliuojančią su IOA. Taip pat svarbu matuoti ozono koncentraciją skirtingais proceso etapais. Nors iš pradžių gali atrodyti, kad analizatoriai kainuoja labai daug, tačiau iš tiesų, atsižvelgiant į veiklos sąnaudas, tinkamai optimizuotas ir (arba) kontroliuojamas procesas visada padės sutaupyti lėšų. Tam tikrose vietose, pvz., darbo erdvėse, žvelgiant iš darbo saugos perspektyvos matuoti ozono kiekį yra būtina.

Svarbiausi matavimo taškai yra šie:

- į kontaktinį reaktorių įtekančio srauto matavimai;
- susidarancio ozono kiekio matavimai;
- ozono koncentracijos kontaktiniame reaktoriuje matavimai;
- ozono likučių matavimai, siekiant užtikrinti, kad veikia ozono naikinimo įrenginys.

Mikroteršalų šalinimą ozonu galima iš dalies automatizuoti, todėl buvo sukurtos kelios kontroliavimo strategijos. Kai kurios iš jų paminėtos toliau.

A: nuolat pastovi ozono dozė

- + nereikia brangių analizatorių;
- + lengva valdyti ir prižiūrėti;

- neatsižvelgiama į tikrąją nuotekų sudėtį;
- ne visada užtikrinamas geriausias galimas mikroteršalų šalinimo efektyvumas, nes dozė ne visada atitinka poreikius.

B: ozono dozė kontroliuojama pagal IOA (matuojamas į kontaktinį reaktorių įtekantis srautas, nustatomas numatomas IOA kiekis)

- + IOA gana nesunku išmatuoti ir ši vertė koreliuoja su mikroteršalų kiekiu;
- + optimizuojamas ozono vartojimas, dozuojant tiek, kiek reikia IOA pašalinti;
- IOA analizatoriai yra paprasti, bet gana brangūs;
- reikia matuoti ir visus kitus parametrus, kurie turi įtakos ozono dozei, pvz., nitritus.

Valdymo strategiją B taip pat galima taikyti naudojant UV254 – tai būtų pigesnis sprendimas. Tokiu atveju UV254 reikėtų matuoti į kontaktinį reaktorių įtekančiose ir iš galutinių filtrų ištekančiose nuotekose. Nors informacija apie iš filtrų ištekančias nuotekas pateikiama su tam tikra delsa, jos vis tiek pakanka valymo procesui kontroliuoti.

Kartą per savaitę taip pat reikėtų išmatuoti IOA specifinę ozono dozę ($\text{mgO}_3/\text{mgIOA}$) ir pagaminamo ozono kiekį, siekiant nustatyti, ar jis išlieka normos ribose. Mikroteršalų matavimai turėtų būti atliekami vadovaujantis nacionalinėmis rekomendacijomis arba naujos siūlomos Miesto nuotekų valymo direktyvos gairėmis.

7 Pažangusis oksidavimas

Pažangusis oksidavimas buvo plačiai išbandytas mikroteršalams šalinti. Tačiau ši technologija tebėra bandomosios įrangos lygio. Pažangusis oksidavimas yra oksidavimo procesas, kurio metu naudojami hidroksilo radikalai. Tokie radikalai gali susidaryti vykstant šiems procesams ir jų deriniams:

- ozonavimas ir vandenilio peroksidas;
- ozonavimas ir švitinimas ultravioletiniais spinduliais;
- vandenilio peroksidas ir švitinimas ultravioletiniais spinduliais;
- titano dioksidas ir ultravioletinė šviesa.

Nors vien vandenilio peroksido nepakanka tinkamam mikroteršalų šalinimo efektyvumui užtikrinti, jį derinant su ozonavimu padidėja hidroksilo radikalų, galinčių skaidyti organines medžiagas, koncentracija. Pastarąjį dešimtmetį ultravioletiniai spinduliai plačiai naudoti nuotekoms dezinfekuoti, tačiau ši technologija nepašalina mikroteršalų. Tam reikėtų daug kartų didesnės spinduliuotės, be to, šis

procesas turėtų būti derinamas su, pvz., vandenilio peroksidu, ozonavimu ar titano dioksidu. Tačiau tokie technologinių sprendimų deriniai nebuvo naudojami dideliuose nuotekų valymo įrenginiuose, nes UV šviesa sunaudoja daug energijos, be to, reikalingi pagalbiniai procesai, todėl šis sprendimas yra gana sudėtingas ir brangus.

8 Feratas

Feratas yra Fe(VI)O_4^{2-} arba šeštos būsenos geležies oksidas. Tai gana nepatvarus vandenyje junginys, kuris greitai redukuojasi į Fe(III) , t. y. prisideda tris elektronus, todėl feratas yra įdomus oksidatorius. Toliau paprastai paaiškinta, kaip šalinami mikroteršalai.



Feratas gali oksiduoti įvairias organines ir neorganines medžiagas. Kol kas jis daugiausia taikytas laboratorinėmis sąlygomis. Tačiau šiandien žinoma, kad mikroteršalų šalinimas priklauso nuo:

- teršalų koncentracijos;
- pH;
- ferato dozės;
- buvimo trukmės.

Feratą galima dozuoti tiesiai į bioreaktorių, kuriame jis tam tikru mastu veikia ir kaip koaguliantas, taip pat jis gali būti naudojamas kaip tretinio valymo priemonė. Tikrai žinoma, kad dozuoiant į aktyvųjį dumblą reikia didesnių dozių. Viena iš galimų technologinių schemų, taikytinų po galutinių skaidrintuvų, galėtų būti tokia:

- 30–60 min. buvimo laikas kontaktinėje kameroje, esant sausų orų sąlygoms;
- ferato dozavimas;
- galutinis filtravimas (diskinis filtras, smėlio filtras).

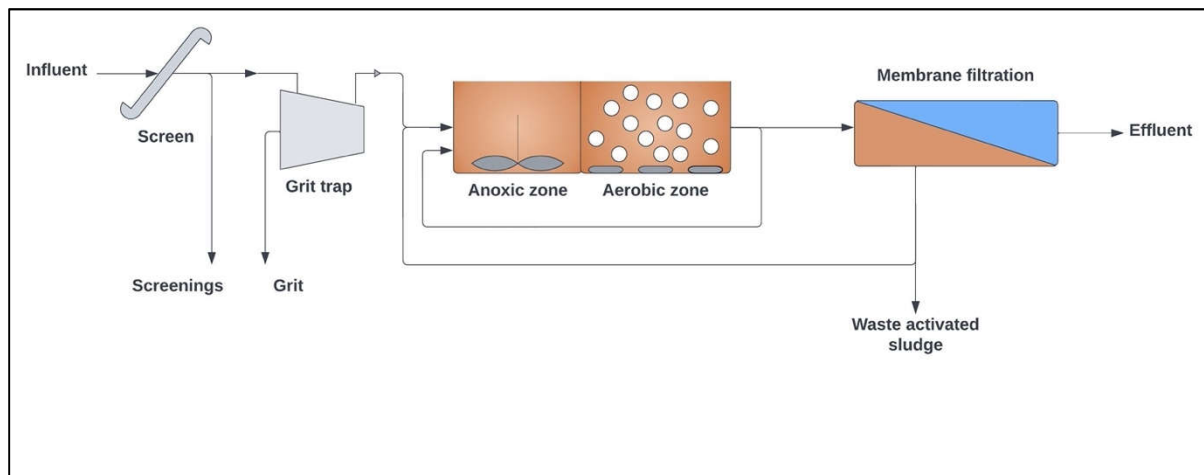
Kaip rodo naujausi tyrimai²⁰, pvz., 10 mgFe/l BDS₅ kiekį sumažino 80 %, o BOA kiekį – 35 %. Remiantis dabartinėmis žiniomis, mikroteršalams šalinti reikėtų skirti iki 1 gFe/gIOA ferato dozės. Taip bus užtikrinta, kad bus pašalinama >80 % daugumos VFM. Tačiau kol kas nėra žinomas nė vienas ferato

²⁰ Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern 2012.

procesų taikymo plačiu mastu atvejis, todėl trūksta tikslių duomenų tokiam sprendimui sukurti ir eksploatuoti.

9 Membraninis filtravimas

Membraninis filtravimas jau dešimtmečius naudojamas medicinoje ir geriamajam vandeniui valyti. Valant vandenį membraninis filtravimas paprastai naudojamas šalinti antropogeninius junginius, pvz., herbicidus ir pesticidus, patekusius į požeminį ar paviršinį vandenį. Membraninis filtravimas atliekamas per membraną, kuri veikia kaip fizinis barjeras, pasižymintis itin specializuotomis savybėmis ir, priklausomai nuo filtro porų dydžio, pašalinantis didžiąją dalį teršalų. Dažniausi membraninio filtravimo tipai geriamajam vandeniui valyti yra nanofiltravimas ir atvirkštinis osmosas. Pavyzdžiui, atvirkštinio osmoso metodas dažnai naudojamas geriamajam vandeniui iš jūros vandens išgauti.



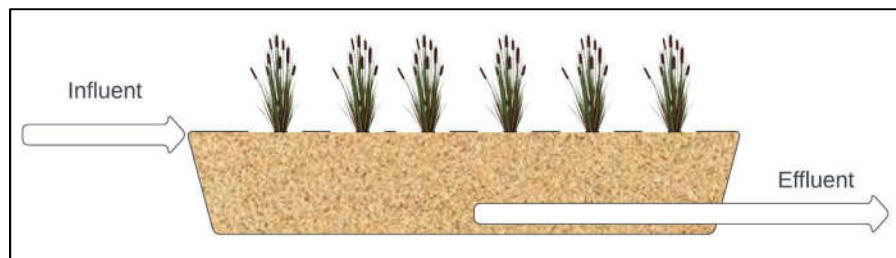
16 pav. Membraninis bioreaktorius. Aktyvusis dumblas nuo nuotekų atskiriamas membraninio filtravimo, o ne nusodinimo būdu. Vykstant šiam procesui pašalinama ir didžioji dalis pavojingų junginių.

Šiandien membraninis filtravimas jau dažniau naudojamas ir valant nuotekas: įprastas aktyviojo dumblo procesas derinamas su membraniniu filtravimu (ultrafiltravimu arba nanofiltravimu). Šis procesas pranašus tuo, kad nebelieka priklausomybės nuo aktyviojo dumblo savybių, pvz., nusėdimo, todėl nuotekų valymo įrenginys gali veikti esant didesnei aktyviojo dumblo koncentracijai. Taip pat galima naudoti mažesnio tūrio bioreaktorių. Be to, membraniniai filtrai neleidžia į nuotekas patekti daugeliui pavojingų junginių, įskaitant mikroteršalus, kai naudojamas, pvz., nanofiltravimas. Dėl to lengviau perdirbti nuotekas. Tačiau reikėtų turėti omenyje, kad membraniniai filtrai teršalus tik sukonzentruoja, bet jų neišvalo. Todėl reikia spręsti problemą, ką daryti su gautu koncentratu. Tačiau mikroteršalus galėtų būti naudinga koncentruoti, pvz., pramonės įmonėse ir ligoninėse, taip sumažinant probleminio vandens kiekį, kad tolesniam valymui būtų reikalingas mažesnis hidraulinis pajėgumas.

10 Kiti technologiniai mikroteršalų šalinimo sprendimai

Mikroteršalų kiekį galima sumažinti pasitelkus įvairius biologinius procesus. Todėl daugeliu atvejų po ozonavimo taikomas, pvz., bioplėvelės procesas. Tačiau net ir neatliekant pirminio ozonavimo, dalį mikroteršalų gali pašalinti kai kurie gamtiniai valymo procesai. Tokių valymo procesų pavyzdžiai – užkasti filtrai su nendrėmis arba be jų ir įvairūs kiti gamtiniai valymo procesai, pvz., šlapynės ir stabilizavimo tvenkiniai.

Užkasti filtrai ypač dažnai naudojami mažuose valymo įrenginiuose, nes jiems reikia gana nedaug priežiūros ir daugeliu atvejų nereikia elektros energijos. Pavyzdžiui, užkastas filtras gali būti žvyro ir smėlio filtras su viršuje augančia biologine plėvele, apsodintas nendrėmis arba be jų. Šio sprendimo trūkumas yra gana didelio ploto poreikis, vidutiniškai 1–3 m²/GE arba 5–12 m²/m³ nuotekų.



17 pav. Supaprastintas užkastas filtras. Biologinio valymo metu susidariusios nuotekos išleidžiamos į užkastą filtrą, kad būtų atliktas tretinis valymas.

Labiausiai paplitusi gamtinė nuotekų valymo technologija yra įrengta šlapynė, dar vadinama nendrynu. Ji panaši į užkastą filtrą, kuris valo sąveikaujant įvairiems biologiniams procesams, atliekamiems mikroorganizmų ir augalų, kurie vartoja ir skaido teršalus. Nors daugiausia tyrimų yra apie organinių ir maistinių medžiagų, pvz., azoto ir fosforo, šalinimą, vis daugiau tyrimų atliekama ir apie įrengtų šlapynių naudojimą mikroteršalų kiekiui mažinti. Jau paskelbta daugiau kaip 50 atskirų atvejų tyrimų^{21, 22}.

Įrengtų šlapynių valymo efektyvumas labai priklauso nuo metų laiko, ypač Šiaurės Europoje. Vasarą dėl mikroorganizmų aktyvumo mikroteršalai pašalinami geriau, be to, šį procesą palaiko saulės šviesa (vyksta fotoskilimas), galinti suskaidyti tam tikras medžiagas, taip pat gertis ir įgertis. Įvairių tyrimų duomenimis, vidutinis mikroteršalų šalinimo efektyvumas svyruoja nuo 21 % iki 93 %. Pavyzdžiui, nustatyta, kad pašalinama >70 % ibuprofeno ir naprokseno, o karbamazepino – tik <20 %. Kol kas nustatyta, kad efektyviausiai šalinamas acetaminofenas (91 %). Daugiau išsamios informacijos galima rasti cituojamuose paskelbtuose tyrimuose^{19, 20}.

²¹ Huma Ilyas, Ilyas Masih, Eric D. van Hullebusch; „Pharmaceuticals' removal by constructed wetlands: a critical evaluation and meta-analysis on performance, risk reduction, and role of physicochemical properties on removal mechanisms“. *J Water Health* 1 June 2020; 18 (3): 253–291. doi: <https://doi.org/10.2166/wh.2020.213>

²² Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern 2012.

11 Mikroteršalų šalinimo sąnaudos

Šiuo metu yra pasiekiami nemažai informacijos apie investicijas į mikroteršalų šalinimo technologijas ir tokių technologijų eksploatavimo sąnaudas. Natūralu, kad tikslios sąnaudos priklauso nuo vietos aplinkybių, kuriomis atliekami bandomieji testai, siekiant nustatyti reikiamus eksploatavimo parametrus ir tinkamiausią technologinį sprendimą. Tačiau yra tam tikrų rodiklių, pagal kuriuos galima įvertinti sąnaudas.

Pirmiausia reikia išanalizuoti esamą padėtį ir nustatyti tikslus. Čia pateikiami keli veiksniai, į kuriuos reikėtų atsižvelgti:

- ar nuotekų valymo įrenginyje pakanka vietos papildomam valymo etapui įrengti;
- ar nuotekų valymo įrenginyje yra senų pastatų ar rezervuarų, kuriuos būtų galima vėl naudoti;
- kaip ateityje keisis hidraulinė apkrova;
- esamo nuotekų valymo įrenginio efektyvumas: ar pakanka pradėti, pvz., nuo ozonavimo arba aktyvintųjų anglių įgerties, ar reikia papildomo pirminio valymo etapo (pvz., smėlio filtro);
- kaip stabilizuojamas nuotekų aktyvusis dumblas;
- ar įmonė turi darbuotojų, gebančių dirbti su gana sudėtingomis technologijomis, arba gali žmones apmokyti.

Įvairiose šalyse technologijų sąnaudos gali būti skaičiuojamos skirtingai, tačiau Europoje paprastai atsižvelgiama į šias sąlygas:

- konstrukcijos eksploatavimo trukmė – 30 metų;
- automatizuota valdymo sistema ir jos dalys – 10 metų;
- įranga (siurbliai, sietai, tiektuvai ir kt.) – 15 metų;
- veiklos sąnaudos per visą eksploatacijos laikotarpį.

Sąnaudos gali būti apskaičiuojamos pagal (procentine investicijų dalimi):

- metinės techninės priežiūros sąnaudas (konstrukcijos 0,5 %, automatizuota valdymo sistema ir jos dalys 2,5 %, įranga 2 %);
- energijos sąnaudas (šildymas, elektros energija);
- chemines medžiagas (LOX ozonavimui, aktyvintosios anglis, koaguliantas, flokuliantas ir kt.);

- atliekų tvarkymą (pvz., aktyviojo dumblo atliekų susidarymą ir tvarkymą);
- mikroteršalų tyrimų išlaidas;
- personalo išlaidas, prireikus užsakomąsias paslaugas.

Tikslios sąnaudos priklauso nuo konkrečios vietos, be to, žaliavų kainos šiais laikais sparčiai kinta. Tačiau procesus galima palyginti, nes procentinis suskirstymas išlieka panašus. Pavyzdžiui, ozonavimo metodas labiausiai priklauso nuo elektros energijos kainos, o GAA ir MAA procesai – nuo pačių medžiagų kainos.

Toliau pateiktos specifinės sąnaudos nustatytos remiantis paskelbtais tyrimais²³. Visuose šaltiniuose patvirtinamas principas, kad kuo didesnis nuotekų valymo įrenginys, tuo mažesnės specifinės vieno kubinio metro nuotekų valymo sąnaudos:

- MAA 10–30 ct/m³ arba 2–14 EUR/gyventojų ekvivalentui (GE) per metus;
- GAA 10–50 ct/m³ arba 2–14 EUR/GE/m.;
- O₃ 5–20 ct/m³ arba 2–16 EUR/GE/m.;
- membraninis filtravimas 0,5–2 EUR/m³ + GAA 10–50 ct/m³ koncentrato.

Iš šių skaičių matyti, kad visų šiandien naudojamų technologijų specifinės sąnaudos yra maždaug tokio paties lygio. Tačiau, pvz., ozonavimas neabejotinai labiau priklauso nuo elektros energijos kainų nei aktyvintųjų anglių įgertis. Be to, jei nuotekų valymo įrenginių darbuotojai neturi reikiamos kvalifikacijos, sudėtingiau ir brangiau prižiūrėti ozonavimo technologiją. Taip pat kai kuriais atvejais iš ozonuotų nuotekų gali reikėti pašalinti virsmo produktus naudojant aktyvintąsias anglis; tokiu atveju sumažėja ozono sąnaudos, tačiau, pvz., išauga GAA proceso ir jo eksploatavimo sąnaudos. Naudojant membraninį filtravimą susidaro koncentratas, kurį reikia toliau apdoroti, todėl ši technologija netinka miesto nuotekų valymo įrenginiams, tačiau gali būti naudojama, pvz., ligoninių nuotekoms koncentruoti prieš jas toliau apdorojant.

12 VFM nuotekų dumble

Pastaraisiais metais daugiausia dėmesio skirta VFM nuotekose ir, nors mokslininkai vykdė dumblo mokslinius tyrimus, svarbesnių tikslų nebuvo nustatyta. Be to, įvairiose šalyse dumblas valomas skirtingai. Vietovėse, kuriose gausu pramonės įmonių, dumblas deginamas, todėl mikroteršalams šalinti galima naudoti visas prieš tai minėtas technologijas. Tačiau jei nuotekų dumblas regeneruojamas, ypač jame esančios organinės medžiagos, pvz., azotas ir fosforas, reikia ieškoti būdų, kaip sumažinti per didelę mikroteršalų koncentraciją.

²³ Daugiausia apie Vokietijoje ir Šveicarijoje veikiančius valymo įrenginius.

Galima daryti prielaidą, kad mikroteršalų koncentracija nuotekų aktyviajame dumble labiausiai padidėja dėl MAA, dozuojant juos tiesiai į aktyvųjį dumblą arba dalį jų perpumpuojant iš MAA kontaktinio reaktoriaus į bioreaktorių. Tokiu atveju nuotekų aktyvųjį dumblą reikia deginti. Jei naudojamas GAA filtras, mikroteršalų koncentracija nuotekų aktyviajame dumble gali būti mažesnė, tačiau tam tikras kiekis vis tiek grąžinamas iš filtrų su atbulinio plovimo vandeniu. Mažiausias mikroteršalų kiekis nuotekų aktyviajame dumble gali būti pasiektas naudojant ozonavimą kartu su GAA filtru. Nors pramoniniuose nuotekų valymo įrenginiuose kartais atliekamas pirminis ozonavimas, t. y. ozonavimas prieš biologinį valymą, kurio metu taip pat suskaidoma dalis VFM, to daryti nerekomenduojama, nes gali susidaryti dar pavojingesnių virsmo produktų.

Geriausias būdas sumažinti mikroteršalų koncentraciją nuotekų aktyviajame dumble – mažiau naudoti aplinkai pavojingų mikroteršalų (pakeičiant juos mažiau pavojingais) ir apdoroti nuotekas konkrečiuose taršos šaltiniuose, pvz., lignoninėse. Nors nereceptiniai vaistai, žmonių vartojami namuose, taip pat daro didelį poveikį, lignoninių ir slaugos įstaigų keliami tarša yra didžiulė.

Keliuose projektuose buvo tiriamas galimas VFM patekimo į aplinką poveikis. Nors daugumoje jų teigiama, kad mažos mikroteršalų koncentracijos nėra tiesiogiai pavojingos, pripažįstama, kad jų ilgalaikį poveikį sunku prognozuoti. Pavyzdžiui, iš Nyderlanduose paimtų dirvožemio mėginių nustatyta, kad dirvožemio bakterijų atsparumą tetraciklinui lemiančio geno paplitimas išaugo beveik 15 kartų, ir tai susiję su trąšoms naudojamu mėšlu, gautu iš gyvūnų, kuriems buvo duodama atitinkamų junginių. Šiandien taip pat žinoma, kad VFM gali kauptis augaluose, ir nors jos daugiausia koncentruojasi šaknyse, vis tiek gali patekti ir į gyvūnų bei žmonių maistą²⁴.

Šiuo metu nuotekų dumblas daugiausia apdorojamas taikant kompostavimo ir anaerobinio stabilizavimo technologijas. Deginimo metodas čia toliau nenagrinėjamas, nes VFM šiame procese nebeturi reikšmės. Egge Haiba savo doktorantūros tyrime²⁵ ištyrė įvairias kompostavimo technologijas ir nustatė, kad kompostuojant galima sumažinti daugelio VFM kiekių. Kompostavimo proceso optimizavimas taip pat turi įtakos šalinimo efektyvumui (pvz., naudojama pagalbinė medžiaga, reguliuojama temperatūra ir t. t.). Jos tyrimų metu buvo atliekami bandomieji testai, kuriais analizuotas VFM sumažėjimas kontroliuojamomis sąlygomis 30 dienų kompostuojant kompostavimo rietuvėse, taip pat buvo vertinami tie patys procesai veikiančiuose Talino ir Tartu nuotekų valymo įrenginiuose. Kompostuojant buvo palaikoma 60–70 % drėgmė, o kaip pagalbinė medžiaga naudotos pjuvenos, šiaudai ir durpės. Vidutinė temperatūra komposto rietuvėje buvo 23–26 °C. Iš šalinimo efektyvumo matyti, kad, pvz., pjuvenos pagreitino kompostavimo procesą, įskaitant VFM šalinimą. Tiksliai reikiama kompostavimo laikotarpio trukmė priklauso nuo vietos sąlygų ir svyruoja nuo 1 iki 12 mėnesių.

Atliekant tyrimą mokslininkei pavyko sumažinti šių VFM:

- diklofenako >90 %;

²⁴ Mini-review: *Pharmaceuticals in sewage sludge and their degradation during composting – recent studies in Estonia*, Nei, L.; Haiba, E.; Lillenberg, M. *Agraarteadus* 2020, <http://doi.org/10.15159/jas.20.02>

²⁵ Egge Haiba, daktaro disertacija, 2017, (sup) Lembit Nei; Merike Lillenberg, *Optimization of sewage sludge composting: problems and solutions*, Talino technikos universiteto Inžinerijos mokykla, Tartu kolegija.

- triklozano >60 %;
- sulfametoksazolo >80 %;
- sulfadimetoksino >75 %
- norfloksacino >80 %;
- ciprofloksacino >90 %;
- ofloksacino >95 %.

Anaerobinio stabilizavimo metodu taip pat tikėtina sumažinti tam tikrų VFM kieki, nors, kaip ir aktyviojo dumblo metodas, tai yra veikiau šalutinis procesas. Mikroorganizmai daugiausia skaido skaidžias organines medžiagas, kurių koncentracija, palyginti su mikroteršalais, yra gerokai didesnė. Tad su skaidžiomis organinėmis medžiagomis kartu pašalinamas ir tam tikras kiekis VFM. Šalinimo efektyvumas labai skiriasi. Katrinos Asplund magistro darbe „Removal of pharmaceutical compounds by anaerobic digestion of sewage sludge“, parašytame 2022 m. Novia taikomųjų mokslų universitete, gauti tokie rezultatai:

- karbamazepinas 52–66 %;
- diklofenakas 26–45 %.

Tame pačiame darbe teigiama, kad atliekant kitus tyrimus nustatyta, jog abiejų junginių pašalinimo efektyvumas yra daugiau nei 70 %. Kadangi po anaerobinio stabilizavimo dažnai taikomas kompostavimas, galutinė mikroteršalų koncentracija yra mažesnė.

Apibendrinant įvairius mokslinius darbus galima teigti, kad taikant anaerobinio stabilizavimo metodą pašalinama daugiau kaip 70 % mikroteršalų. Ar mikroteršalas biologiškai suskaidomas, biologiškai transformuojamas ar įgeriamas į dumblą ir (arba) biomasę, priklauso nuo teršalo ir tam tikru mastu nuo eksploataavimo sąlygų.

13 Rekomendacijų dėl mikroteršalų šalinimo Latvijoje ir Lietuvoje santrauka

Šiandien žinoma, kad vaistinių medžiagų likučiai yra problemiški mikroteršalai, kuriems turime skirti daugiau dėmesio. Tačiau padėtis, įskaitant galimą pavojų aplinkai ir žmogui, įvairiose šalyse skiriasi. Visgi ES mastu bendrai sutariama, kad ateityje daugiausia dėmesio turėtume skirti dvylikos vaistinių medžiagų likučiams:

- 1) *amisulprido*;
- 2) *karbamazepino*;
- 3) *citalopramo*;
- 4) *klaritromicino*;
- 5) *diklofenako*;
- 6) *hidrochlorotiazido*;
- 7) *metoprololio*;
- 8) *venlafaksino*;
- 9) *benzotriazolio*;
- 10) *kandesartano*;
- 11) *irbesartano*;
- 12) *4-metilbenzotriazolo ir 6-metil-benzotriazolo (CAS No 136-85-6) mišinio*.

Be to, sutarta, kad turi būti pašalinta 80 % bent šešių medžiagų iš minėto sąrašo. Tačiau iš ankstesnių skyrių paaiškėjo, kad negalima pašalinti konkrečios VFM, tačiau technologijos gana panašiai šalina jas visas, kaip ir šalinant daugelį kitų pavojingų medžiagų. Tai reiškia, kad renkantis VFM šalinimo technologiją reikėtų atsižvelgti į konkretaus nuotekų valymo įrenginio poreikius ir galimą VFM, viršijančių PNEC vertes, keliamą riziką: ar reikia papildomai šalinti maistines medžiagas (azotą, fosforą), ar reikia šalinti sunkiuosius metalus ir pan., vadovaujantis 6 pav. pavaizduotu procesu. Atidžiau išnagrinėjus projekte „MEDWwater“ nustatytas problemines VFM, tokias kaip ibuprofenas, diklofenakas, azitromicinas ir amoksicilinas, galima daryti išvadą, kad didžiąją dalį šių VFM galima pašalinti taikant ir ozonavimo, ir aktyvintųjų anglių įgerties metodus, tačiau geriausiai tinka įgertis. Tačiau, kaip ne kartą pabrėžta, visos nurodytos technologijos veikia skirtingai, priklausomai nuo konkrečių nuotekų, todėl tiksliausiai įvertinama atliekant bandomuosius testus, kurie (ozonavimo ir įgerties) pirmiausia gali būti atliekami laboratorinėmis sąlygomis.

Nors daugelis Europos šalių jau turi didelę VFM šalinimo iš nuotekų valymo įrenginių patirtį, reikėtų nepamiršti, kad šių rezultatų negalima tiesiogiai perkelti į Baltijos šalis. Panašiausios aplinkybės į Baltijos šalių yra Švedijoje. Todėl kiekvienai šaliai svarbu ugdyti savo kompetencijas. Šiam tikslui tinkamiausia

atlikti pusiau pramoninius bandymus. Taip bus išmokta eksploatuoti bei prižiūrėti įrangą ir nustatyti galimas problemas, pvz., susijusias su vietos klimato sąlygomis. Taip pat paaiškės galimos problemos. Bandomieji testai kels darbuotojų kompetenciją ir suteiks vertingos informacijos planuojant būsimus plataus masto valymo procesus, mokant proceso operatorius ir t. t.

ES Miesto nuotekų valymo direktyvoje numatyta, kad mikroteršalų technologija pirmiausia turėtų būti taikoma nuotekų valymo įrenginiuose, kurių GE > 100 000, todėl šie įrenginiai pirmieji turėtų atlikti galimybių studiją, remdamiesi, pvz., „CWPharma“ pažangaus VFM šalinimo gairėmis (angl. *Guideline for Advanced API removal*). Šiose gairėse daugiausia dėmesio skiriama vaistų likučiams, todėl svarbu įtraukti ir mikroteršalus bei išanalizuoti visus kitus galimus poreikius, pvz., tolesnį azoto ir fosforo, kurių ribinės vertės taip pat atnaujintos prieš tai minėtoje direktyvoje, šalinimą. Po to reikia ištirti ir suplanuoti mikroteršalų šalinimą nuotekų valymo įrenginiuose, kurių GE > 10 000.

Bibliografija

Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung, Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte, DWA T1/2019, Mai 2019.

Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser, ATV M 205, 1998, ISBN 3-927729-75-2.

Europos Parlamento ir Tarybos direktyva dėl komunalinių nuotekų valymo (nauja redakcija). Briuselis, 2022 10 26 COM(2022) 541 final, 1–8 PRIEDAI.

Egge Haiba, daktaro disertacija, 2017, (sup) Lembit Nei; Merike Lillenberg, „Optimization of sewage sludge composting: problems and solutions“, Talino technikos universiteto Inžinerijos mokykla, Tartu kolegija.

Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrenstechnische Aspekte und offene Fragen, DWA T2/2022, November 2022.

Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrenstechnische Aspekte und offene Fragen, DWA T2/2022, November 2022.

Huma Ilyas, Ilyas Masih, Eric D. van Hullebusch; „Pharmaceuticals’ removal by constructed wetlands: a critical evaluation and meta-analysis on performance, risk reduction, and role of physicochemical properties on removal mechanisms“, *J Water Health*, 1 June 2020; 18 (3): 253–291. doi: <https://doi.org/10.2166/wh.2020.213>

Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Bundesamt for Umwelt BAFU, Bern 2012.

Mini-review: Pharmaceuticals in sewage sludge and their degradation during composting – recent studies in Estonia, Nei, L.; Haiba, E.; Lillenberg, M. Agraarteadus 2020, <http://doi.org/10.15159/jas.20.02>

Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen, DWA T3/2015, April 2015.

Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen, DWA T3/2015, April 2015.

Spurenstoffe im Abwasser, eine Handlungsempfehlung for Kommunen, Kompetenzzentrums Spurenstoffe, Oktober 2020.

Stapf, M., Mieke, U., Knoche, F., Lukas, M., Bartz, J., Brauer, F., Gutsche, M., Kullwatz, J., Petkow, C., Schneider, M., Winckelmann, D., Bogusz, A., Tomczyk, B., Trzcińska, M., Dworak, A., Chojniak-Gronek, J., Szumska, M., Zieliński, M., Walkowiak, R., Putna-Nimane, I., Liepina-Leimane, I., Dzintare, L., Barda, I., Bester, K., Kharel, S., Sehlén, R., Nilsson J., Larsen, S. B. (2020), „Impact of ozonation and post-treatment on ecotoxicological endpoints, water quality, API and transformation products. CWPharma project report for GoA3.3: Comparison of post-treatment options“.

Stapf, M.; Mieke, U.; Bester, K.; & Lukas, M. „Guideline for advanced API removal. CWPharma project report for GoA3.4: Optimization and control of advanced treatment“, December 2020.

Takashi Azuma, Natsumi Arima, Ai Tsukada, Satoru Hiram, Rie Matsuoka, Ryogo Moriwake, Hirota Ishiuchi, Tomomi Inoyama, Yusuke Teranishi, Misato Yamaoka, Yoshiki Mino, Tetsuya Hayashi, Yoshikazu

Fujita, Mikio Masada, „Detection of pharmaceuticals and phytochemicals together with their metabolites in hospital effluents in Japan, and their contribution to sewage treatment plant influents“, *Science of The Total Environment*, 548–549 tomai, 2016, 189–197 p., ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.157>.

Ulvi, A., Aydın, S. & Aydın, M.E., *Fate of selected pharmaceuticals in hospital and municipal wastewater effluent: occurrence, removal, and environmental risk assessment*, „Environmental Science and Pollution Research“, 29 tomas, 75609–75625 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21131-y>

Ateityje siūlomos stebėti VFM

VFM pavadinimas	CAS Nr.	Taikymas	Pagrindimas										Paviršinis vanduo	Nuotekos	Dumblas		
17 α -etinilestradiolis (EE2)	57-63-6	estrogeno hormonai													+		
17 β -estradiolis (E2)	50-28-2	estrogeno hormonai													+		
4-metil-benzotriazolis ir 6-metil benzotriazolis	29878-31-7 ir 136-85-6	antibakterinės, priešgrybelinės, antivirusinės, priešuždegiminės, antihipertenzinės, analgetinės savybės; korozijos inhibitoriai														+	
Amisulpridas	71675-85-9	vaistai nuo pykinimo ir neuroleptikai														+	
Amoksicilinas	26787-78-0	antibiotikai													+	+	+
Azitromicinas	CAS_83905-01-5	antibiotikai													+	+	
Benzotriazolis	95-14-7	antibakterinės, priešgrybelinės, antivirusinės, priešuždegiminės, antihipertenzinės, analgetinės savybės; korozijos inhibitoriai														+	
Kandesartanas	139481-59-7	angiotenzino receptorių blokatorius														+	
Karbamazepinas	298-46-4	vaistai nuo epilepsijos													+	+	
Ciprofloksacinas	85721-33-1	antibiotikai													+	+	
Citalopramas	59729-33-8	antidepresantai														+	
Klaritromicinas	81103-11-9	antibiotikai													+	+	
Klindamicinas	18323-44-9	antibiotikai													+		
Klotrimazolis	23593-75-1	vaistai nuo grybelio													+		
Diklofenakas	15307-86-5	nesteroidiniai vaistai nuo uždegimo													+	+	+
Eritromicinas	CAS_114-07-8	antibiotikai													+		
Estronas (E1)	53-16-7	estrogeno hormonai													+		

VFM pavadinimas	CAS Nr.	Taikymas	Pagrindimas							Paviršinis vanduo	Nuotekos	Dumblas
Flukonazolis	86386-73-4	vaistai nuo grybelio								+		
Guanilurea	141-83-3	metformino virsmo produktas								+		
Hidrochlorotiazidas	58-93-5	diuretikai									+	
Ibuprofenas	15687-27-1	nesteroidiniai vaistai nuo uždegimo								+	+	+
Irbesartanas	138402-11-6	angiotenzino II receptorių blokatoriai									+	
Metforminas	657-24-9	2 tipo diabeto gydymas								+		
Metoprololis	37350-58-6	selektyvusis β ₁ receptorių blokatoriai									+	
Mikonazolas	22916-47-8	vaistai nuo grybelio								+		
O-desmetilvenlafaksinas	93413-62-8	žmogaus (s)-venlafaksino metabolitai								+		
Ofloksacinas	82419-36-1	antibiotikai								+		
Primidonas	125-33-7	vaistai nuo epilepsijos										
Sulfametoksazolas	723-46-6	antibiotikai								+		
Trimetoprimas	738-70-5	antibiotikai								+		
Venlafaksinas	93413-69-5	antidepresantai								+	+	

Pagrindimo paaiškinimas

	Stebėjimo sąrašo reikalavimai; stebėjimo stočių skaičius; kur stebėti: LV (3), LT (4)
	HELCOM indikatorius
	MNVD atnaujinimo planai
	būsiami 2013/39/EU direktyvos (2022) atnaujinimo planai
	„MEDWwater“ rezultatai: PNEC viršijimas nuotekose ir (arba) paviršiniame vandenyje
	„MEDWwater“ rezultatai: viršytas leistinas maišymosi zonų ilgis
	„MEDWwater“ rezultatai: PNEC viršijimas dirvožemyje
	Europos Parlamento ir Tarybos direktyva, kuria iš dalies keičiama Direktyva 2000/60/EB, nustatanti Bendrijos veiksmų vandens politikos srityje pagrindus, Direktyva 2006/118/EB dėl požeminio vandens apsaugos nuo taršos ir jo būklės blogėjimo ir Direktyva 2008/105/EB dėl aplinkos kokybės standartų vandens politikos srityje

Stebėjimo matricų paaiškinimas

+	norminių aktų reikalavimai; jau taikomi
+	siūlomi norminių aktų reikalavimai ES lygiu; planuojama greitai patvirtinti
+	siūlomi norminių aktų reikalavimai ES lygiu; planuojama greitai patvirtinti (siūloma remiantis projekto „MEDWwater“ rezultatais kaip viena iš 6 medžiagų)
+	siūlomi norminių aktų reikalavimai ES lygiu; planuojama greitai patvirtinti (kitos galimos medžiagos)
+	siūloma – neprivalomas tiriamasis stebėjimas – tikrinimas ištekantčiose nuotekose, pradinėje grandyje ir nuotekų išleidimo vietoje