

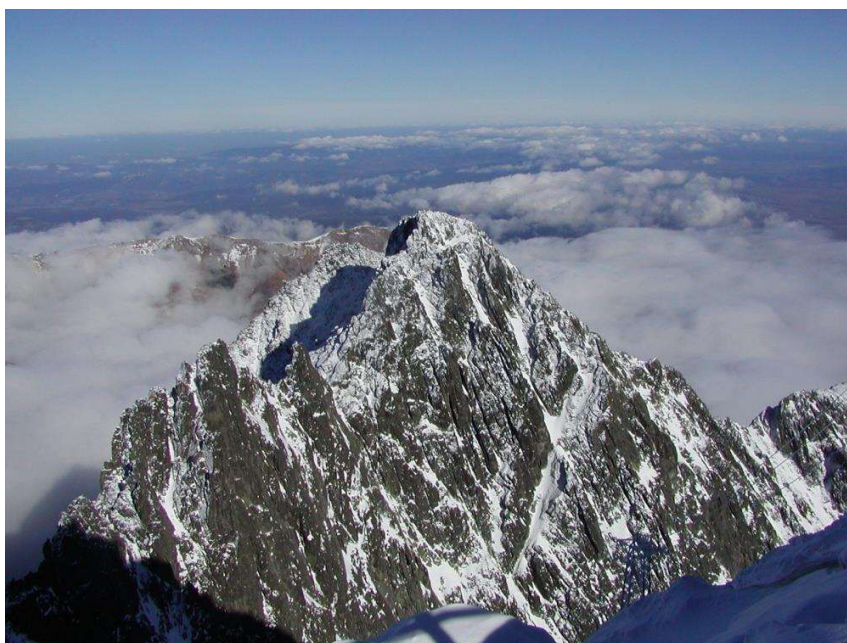
Asociácia čistiarenských expertov SR



**Asociácia vodárenských spoločností
Oddelenie environmentálneho inžinierstva ÚChEI FCHPT STU Bratislava
Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava
Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva SvF STU
Bratislava**

**Zborník prednášok a posterov
12. bienálnej konferencie s medzinárodnou účasťou**

ODPADOVÉ VODY 2022



Štrbské Pleso, 19.-21. október 2022

Mediálni partneri



Vodárenské pohľady

Vydal:

© Asociácia čistiarenských expertov Slovenskej republiky, 2022

Editori:

prof. Ing. Igor Bodík, PhD.

Ing. Dóra Varjúová

prof. Ing. Miroslav Hutňan, PhD.

Programový výbor a recenzenti:

Ing. Marián Bilanin, PhD., StVPS a.s. Veolia Voda B.Bystrica - predseda

Ing. Miloš Dian, ZsVS a.s., Nitra

prof. Ing. Ján Derco, DrSc., OEI FChPT STU Bratislava

prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD., OEI FChPT STU Bratislava

Ing. Juan José Chávez Fuentes, PhD., Volkswagen Slovakia, a.s. Bratislava

Ing. Pavel Chudoba, PhD., Veolia Voda ČR Praha

prof. Ing. Pavel Jeníček, PhD., ÚTVP VŠChT Praha

Ing. Karol Kucman, PhD., VUVH Bratislava

prof. Ing. Štefan Stanko, PhD., KZEI SvF STU Bratislava

Texty uverejnené v tomto materiáli neboli po jazykovej stránke upravované

ISBN 978-80-973196-3

APLIKACE VERMIKOMPOSTU Z ČISTÍRENSKÉHO KALU ZA ÚČELEM ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH MIKROPOLUTANTŮ Z ODPADNÍCH VOD

*Pavel Michal¹, Kateřina Grambličková¹, Alena Grasserová², Pavel Švehla¹, Aleš Hanc¹,
Petra Innemanová³, Tomáš Cajthaml²*

¹KAVR, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6 - Suchbátka

²Mikrobiologický ústav AV ČR, v. v. i., Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4 - Krč

³Dekonta, Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy

Úvod

Mezi důležité mikropolutanty vyskytující se v odpadních vodách se řadí rezidua léčiv. Léčiva nejsou v lidském těle v mnoha případech zcela odbourána a následně jsou v původní či do určité míry transformované podobě jako metabolity vyloučena močí nebo stolicí. Touto cestou se dostávají do odpadních vod. Odpadní vody jsou vedeny do čistíren odpadních vod, kde dochází k různé míře odbourání mikropolutantů (Cajthaml a kol., 2009, Racz a Goel, 2010). Různé látky jsou s různou účinností odstraňovány ve standardní lince čištění odpadních vod v podstatě neřízeně v závislosti na jejich fyzikálně-chemických vlastnostech a na jejich biologické rozložitelnosti. Z tohoto pohledu může být důležitý zejména biologický rozklad těchto látek v biologickém stupni a sorpce na primární a sekundární kal. Proto se ve zvýšeném množství mohou vyskytovat v čistírenském kalu. Metodami přicházejícími v úvahu za účelem cíleného odstraňování mikropolutantů jsou sorpce na aktivní uhlí, membránové procesy či oxidační metody aplikované většinou v rámci terciárního čištění odpadní vody (Schwarzenbach a kol. 2003; Larsen a kol. 2004; Andreozzi a kol. 2003; Kotyza a kol. 2009). Zásadním problémem z hlediska ochrany životního prostředí je skutečnost, že tyto látky mohou i ve velice nízkých koncentracích mít nežádoucí účinky na živé organismy, řada z nich přitom patří do skupiny endokrinních disruptorů (Ezechias a kol., 2016; Ezechias a Cajthaml, 2018). Proto ani relativně vysoká účinnost odstranění těchto látek z odpadních vod nemusí úplně eliminovat jejich negativní dopady.

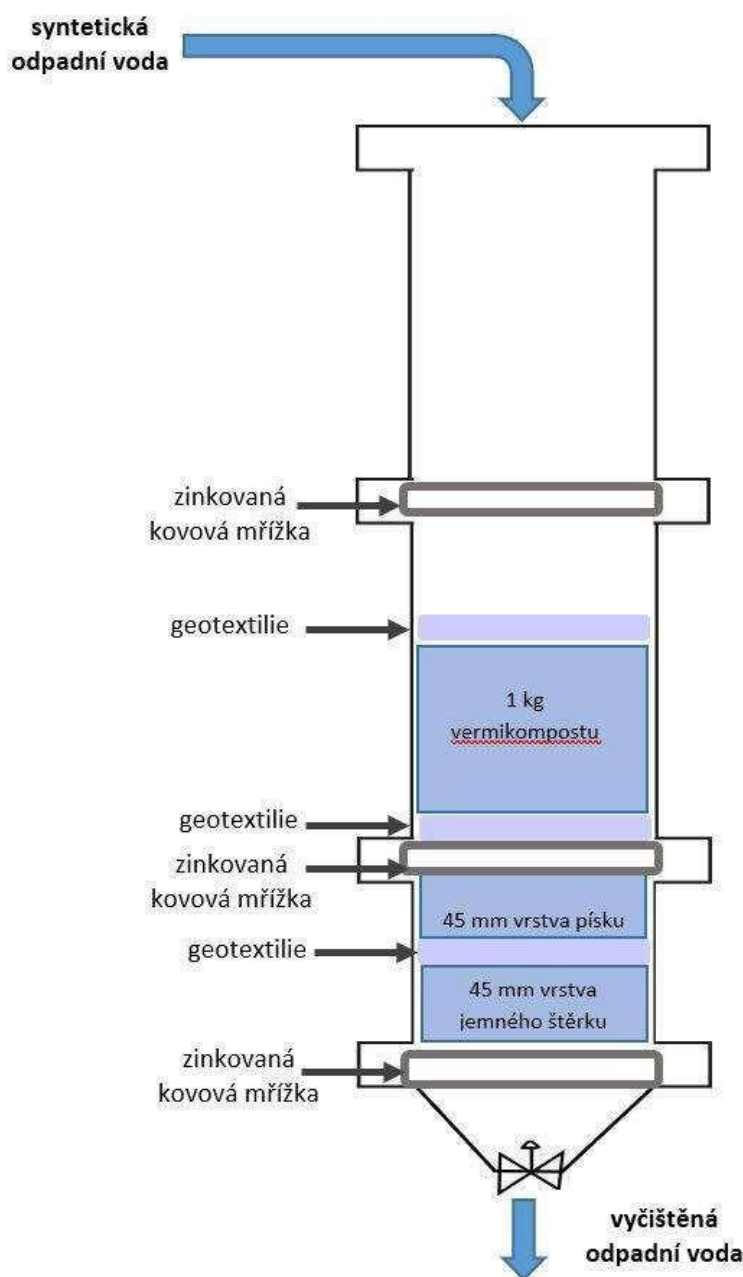
Kompostování s využitím žížal (vermikompostování) je z některých úhlů pohledu možno považovat za nejpokročilejší metodu kompostování. Jedná se o biooxidační a stabilizační proces přeměny organických materiálů, který na rozdíl od klasického kompostování využívá interakce mezi intenzivní činností žížal a mikroorganismů a nezahrnuje termofilní fázi rozkladu (Dominguez a Edwards, 2011). Existují studie, které naznačují, že žížaly mohou některé mikropolutanty v rámci svého metabolismu degradovat, popřípadě je akumulovat ve svých tělech (Shi a kol. 2020; Zeb a kol. 2020). Je tedy zajímavou výzvou ověřit možnost, zda lze aktivitu žížal využít i k odstranění léčiv a jejich reziduí ze surovin podrobených procesu vermikompostování. Čistírenský kal může být použit jako vstupní surovina pro vermikompostování, resp. jako jedna ze složek substrátu zpracovávaného tímto procesem (Zhao a kol., 2010). Aktivitu žížal je možno využít i při čištění odpadních vod procesem označovaným jako vermifiltrace (Singh a kol., 2017).

Cílem experimentů popsaných v rámci tohoto příspěvku je posoudit možnost využití vermikompostu vzniklého vermikompostováním surovin obsahujících čistírenský kal jako filtračního media pro vermifiltraci odpadních vod obsahujících vysoké koncentrace vybraných mikropolutantů spadajících mezi rezidua léčiv. V rámci presentovaného výzkumu se předpokládá, že při vermikompostování surovin obsahujících čistírenský kal dojde ke stimulaci aktivity mikroorganismů a žížal vedoucí k eliminaci sledovaných látek. Tuto aktivitu pak bude možno využít při vermifiltraci odpadní vody, neboť jako filtrační materiál bude využit právě vermikompost vzniklý při zpracování substrátu obsahujícího čistírenský kal kontaminovaný řešenými látkami. Zároveň se předpokládá, že v systému vermifiltrace může docházet k sorpci sledovaných látek, popřípadě k jiným fyzikálně-chemickým mechanismům jejich eliminace.

Metodika

V laboratoři KAVR ČZU jsou provozovány laboratorní modely vermifiltračních reaktorů, s jejichž využitím je možno simulovat filtraci odpadní vody přes vrstvu vermikompostu kombinovanou s vrstvou anorganického materiálu. Vermikompost použitý jako základní filtrační vrstva byl získán vermikompostováním směsi čistírenského kalu produkovaného v rámci provozu ČOV o kapacitě 33 tisíc EO, který prošel odvodněním a anaerobní stabilizací a dále byl smíchán společně se slámou. Hmotnostní poměr slámy a čistírenského kalu byl 1:4

v sušině. Za účelem realizace popisovaných experimentů byly sestaveny 3 na sobě nezávisle pracující reaktory. Základní schéma reaktoru je uvedeno na obrázku 1.



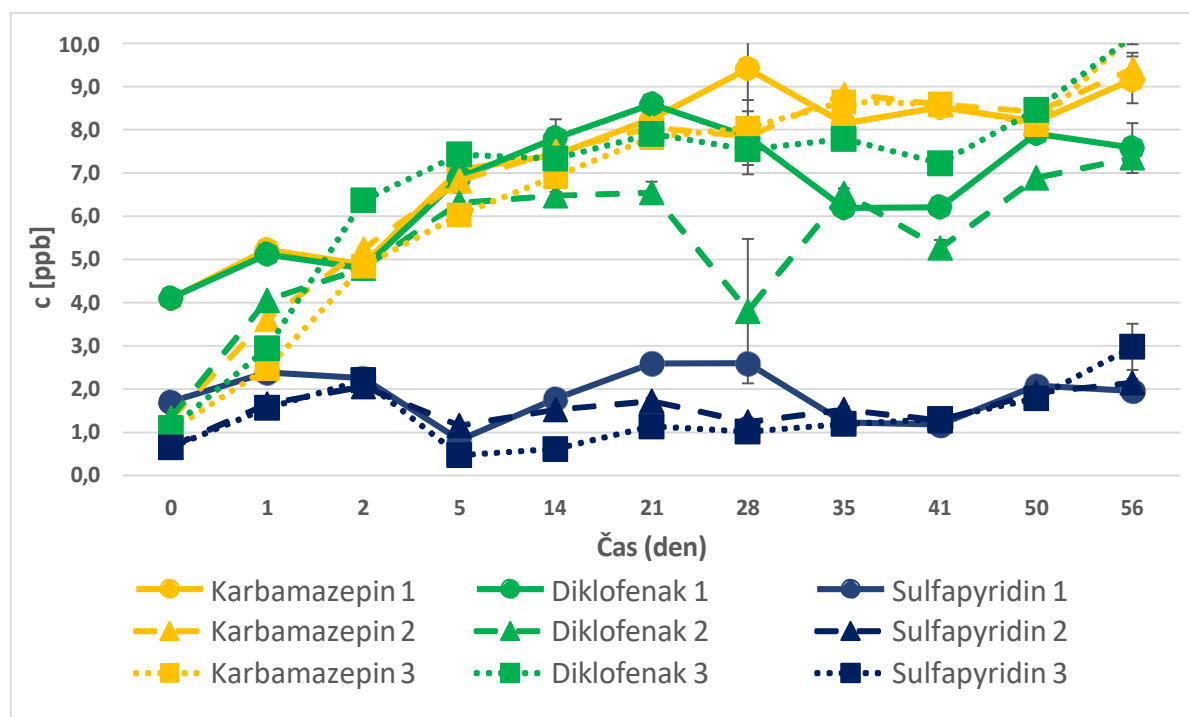
Obr.1. Základní schéma filtračního systému

Jednotlivé reaktory se lišily pouze ve vlastnostech vermikompostu použitého jako základní filtrační vrstva. V reaktoru 1 byl jako filtrační medium použit 1 kg vermikompostu obsahující 184 kusů žíhal, resp. 22,6 g biomasy žíhal. V reaktoru 2 docházelo k filtraci přes 1 kg stejného vermikompostu, ze kterého však byly ručně odstraněny všechny žíhaly i jejich kokony. V reaktoru 3 byl použit opět stejný vermikompost ve stejném množství (včetně stejného počtu žíhal jako u reaktoru 1), který však prošel sterilizací ve vodní páře při 121 °C po dobu tří hodin v autoklávu SANYO Labo Autoclave MLS-3781L (Tega SANYO Industry Co., Ltd., Tottori, Japonsko). Porovnáním výsledků pro reaktory 1 – 3 bylo možno posoudit vliv aktivity žíhal, mikroorganismů a fyzikálně – chemických procesů na účinnost odstranění sledovaných látek. Souběžně byly provedeny experimenty posuzující riziko vyluhování sledovaných látek z filtračního media a míru sorpce sledovaných látek na anorganické vrstvy filtračního materiálu.

Testy jsou realizovány se syntetickou odpadní vodou, kterou byl roztok vodovodní vody obsahující sedm vybraných mikropolutantů (bisfenol A; karbamazepin; diklofenak; hydrochlorothiazid; ibuprofen; sulfapyridin; triklosan). Tyto látky byly vybrány na základě skutečnosti, že se v odpadních vodách běžně vyskytují a z důvodu různé míry jejich zachycení v běžných systémech městských čistíren odpadních vod. Koncentrace sledovaných látek v syntetické odpadní vodě byla $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ s výjimkou ibuprofenu, jehož koncentrace činila $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrace byly voleny tak, aby byly srovnatelné s maximálními hodnotami vyskytujícími se reálně v odpadních vodách. Funkce systému byla hodnocena na základě porovnání koncentrace sledovaných látek v syntetické odpadní vodě vstupující do reaktoru a v odtoku z tohoto reaktoru. Residua léčiv byla stanovována metodou kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí – trojitým kvadrupólem. Vodný vzorek byl nastříknut přímo a separace látek byla provedena na koloně typu C18. Za účelem eliminace rušivých vlivů matrice byly vzorky analyzovány metodou standardního přídatku.

Výsledky a diskuse

Na obrázku 2 je zaznamenán vývoj experimentu z pohledu koncentrace tří sledovaných látek (karbamazepin, diklofenak, sulfapyridin). Nejvyšší účinnost odstranění byla zaznamenána u látky sulfapyridin. V tomto případě docházelo v průběhu testu k poměrně stabilnímu odstranění dosahujícímu v jednotlivých reaktorech průměrné efektivity 81 – 88 %. Diklofenak se v jednotlivých reaktorech odstraňuje s průměrnou účinností 35 – 48 %. Zde je však důležité upozornit na skutečnost, že účinnost odstranění se s časem postupně snižovala. Zatímco v prvních dnech se na odtoku z reaktoru 2 a z reaktoru 3 blížila 90 %, na konci experimentu dosahovala v jednotlivých reaktorech pouze 15 – 31 %. Podobný průběh byl zaznamenán i u karbamazepinu, u kterého postupně účinnost poklesla z cca 90 na cca 20 %. To naznačuje možnost postupného „nasycení“ filtrační vrstvy, které bude věnována pozornost v rámci navazujícího výzkumu. Zároveň došlo u všech vybraných látek k poměrně překvapivé situaci, kdy systém s aktivitou mikroorganismů i žížal (reaktor 1) dosahoval nejnižší účinnosti odstranění, zatímco nejlepších výsledků bylo dosaženo u reaktoru 3. Zdá se tedy, že v daném technologickém uspořádání má pro odstranění sledovaných látek největší význam sorpce na filtrační materiál, popřípadě další fyzikálně-chemické procesy a význam aktivity žížal ani mikroorganismů není velký.



Obr.2. Vývoj koncentrace sledovaných látek na odtoku z filtračního systému

Závěry

Prvotní výsledky výzkumu naznačují, že některé látky mohou být ve filtračním systému odstraňovány s vysokou účinností, přičemž hlavním mechanismem je patrně sorpce na filtrační materiál. Na druhou stranu, efektivita procesu pro jiné látky se zatím jeví jako nedostatečná. Zdá se tedy, že filtrace přes použitý materiál není vhodnou cestou pro komplexní řešení nakládání s odpadní vodou obsahující pestrou škálu mikropolutantů. Jeví se ale jako

reálné systém využiť napríklad pro předčištění odpadních vod z farmaceutického průmyslu, které by obsahovaly zejména látky, u kterých se proces ukazuje jako efektivní.

Poděkování

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu podporovaného MZe ČR v rámci NAZV, registrační číslo projektu QK1910095. Autoři děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

Literatura

1. Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Vogna D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research* 37, pp. 993-1004 (2003).
2. Cajthaml T., Křesinová Z., Svobodová K., Sigler K., Řezanka T. Microbial transformation of synthetic estrogen 17 alpha-ethinylestradiol. *Environmental Pollution* 157, pp. 3325-3335 (2009).
3. Domínguez J., Edwards C.A. Relationships between composting and vermicomposting. In: *Vermiculture Technology* (Eds Edwards C.A., Arancon N.Q., Sherman R.), Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, pp. 11-25 (2011).
4. Ezechias M., Cajthaml T. Receptor partial agonism and method to express receptor partial activation with respect to novel Full Logistic Model of mixture toxicology. *Toxicology* 393, pp. 26-33 (2018).
5. Ezechiáš M., Janochová J., Filipová A., Křesinová Z., Cajthaml T. Widely used pharmaceuticals present in the environment revealed as in vitro antagonists for human estrogen and androgen. *Chemosphere* 152, pp. 284-291 (2016).
6. Kotyza J., Soudek P., Kafka Z., Vaněk T. Léčiva – „nový“ environmentální polutant. *Chemické listy* 103, pp. 540-547 (2009).
7. Larsen T.A., Lienert J., Joss A., Siegrist H. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology* 113, pp. 295-304 (2004).
8. Racz L., Goel R.K. Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *Journal of Environmental Monitoring* 12, pp. 58-70 (2010).
9. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc. (2002).
10. Shi Z., Liu J., Tang Z., Zhao Y., Wang C. Vermiremediation of organically contaminated soils: Concepts, current status, and future perspectives. *Applied Soil Ecology* 147, 103377 (2020).
11. Singh R., Bhunia P., Dash R.R. A mechanistic review on vermifiltration of wastewater: Design, operation and performance. *Journal of Environmental Management* 197, pp. 656-672 (2017).
12. Zeb A., Li S., Wu J., Lian J., Liu W., Sun Y. Insights into the mechanisms underlying the remediation potential of earthworms in contaminated soil: A critical review of research progress and prospects. *Science of The Total Environment* 740, 140145 (2020).
13. Zhao L., Wang Y., Yang J., Xing M., Li X., Yi D., Deng D. Earthworm-microorganism interactions: A strategy to stabilize domestic wastewater sludge. *Water Research* 44 (8), pp. 2572-2582 (2010).