



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Pažangios nuotekų valymo technologijos
taikymo mikroteršalų šalinimui vertinimas realioje veikimo
aplinkoje**

Baigiamasis magistro projektas

Emilija Mockutė

Projekto autorė

doc. dr. Inga Urniežaitė

Vadovė

Kaunas, 2026



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Pažangios nuotekų valymo technologijos
taikymo mikroteršalų šalinimui vertinimas realioje veikimo
aplinkoje**

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Emilija Mockutė

Projekto autorė

doc. dr. Inga Urniežaitė

Vadovė

doc. dr. Dalia Jankūnaitė

Recenzentė

Kaunas, 2026



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Emilija Mockutė

**Pažangios nuotekų valymo technologijos
taikymo mikroteršalų šalinimui vertinimas realioje veikimo aplinkoje**
Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Emilija Mockutė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Mockutė, Emilija. Pažangios nuotekų valymo technologijos taikymo mikroteršalų šalinimui vertinimas realioje veikimo aplinkoje. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Inga Urniežaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypties grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: ketvirtinis nuotekų valymas, mikroteršalai, per ir polifluorinti junginiai, farmacinės medžiagos, ftalatai, ozonavimas, granuluota aktyvinta anglis.

Kaunas, 2026. 86 p.

Santrauka

Šiuo metu vis dažniau aplinkoje yra aptinkami mikroteršalai – per ir polifluorinti junginiai (PFAS), farmacinės medžiagos, ftalatai, mikroplastikai. Didėjantis mikroteršalų paplitimas miesto nuotekose kelia itin reikšmingas problemas aplinkosaugai ir žmogaus sveikatai. Todėl atsižvelgiant į šias grėsmes Europos Sąjunga priėmė atnaujintą miesto nuotekų tvarkymo direktyvą, įpareigojančią ES valstybės nares diegti ketvirtinį nuotekų valymą, kuris yra skirtas mikroteršalų skaidymui ir šalinimui iš nuotekų. Šių priemonių tikslas – sumažinti pavojingų medžiagų patekimą į aplinką, apsaugoti vandens išteklius ir užtikrinti visuomenės sveikatą. Šiame baigiamajame magistro projekte apžvelgiama pažangios ketvirtinio nuotekų valymo technologijos taikymo galimybė mikroteršalų šalinimui realiomis sąlygomis. Darbo tikslas yra įvertinti pažangios ketvirtinio nuotekų valymo technologijos efektyvumą bei nustatyti optimalias proceso sąlygas (ozono koncentraciją, ozonavimo kolonoje kontaktinę trukmę, kontaktinę trukmę granuliutos aktyvintos anglies filtruose). Pagrindinis šio tyrimo objektas – mikroteršalų koncentracijos miesto nuotekose, bei jų šalinimo efektyvumas naudojant ketvirtinio nuotekų valymo technologijas. Tyrimas orientuotas į farmacines medžiagas, PFAS ir ftalatus. Tyrimo objektu laikomas EMPEREST projekto pilotinis įrenginys, integruojantis ozonavimo ir granuliutos aktyvintos anglies filtracijos procesus, eksploatuotas UAB „Kauno vandenys“ nuotekų valykloje. Šio tyrimo metu buvo vertinamas pilotinio ketvirtinio nuotekų valymo įrenginio efektyvumas, taikant ozonavimo ir aktyvintos anglies filtracijos derinį realiomis nuotekų valyklos eksploatacinėmis sąlygomis. Pagrindinis dėmesys buvo skiriamas mikroteršalų šalinimo efektyvumui, proceso optimizavimui bei operatyvių kontrolės rodiklių – spektrinės absorbcijos koeficiento (SAK/ UV_{254}) ir ištirpusios organinės anglies (IOA) – tarpusavio ryšio įvertinimui. Tyrimų rezultatai parodė, kad didžiausias PFAS junginių šalinimo efektyvumas siekė 84,23 %, farmacinių medžiagų – 99,64 %, o ftalatų – 85,75 %. Pagal bendrą visų mikroteršalų vertinimą, optimaliausi rezultatai nustatyti 4 serijose (galutinių svertinių balų vidurkis – 0,82), taikant 8 gO₃/m³ ozono dozę, 20 minučių ozonavimo kontaktinį laiką ir 15 minučių su GAA filtru kontaktinę trukmę. 4 serijos rezultatai pasižymėjo optimaliausiu mikroteršalų pašalinimo efektyvumo ir proceso ekonomiškumo santykiu. Šios serijos sąlygos yra stabiliausias sprendinys Kauno miesto nuotekų valyklai.

Mockutė, Emilija. Evaluation Of Advanced Wastewater Treatment Technology For Micropollutant Removal Under Full-Scale Conditions. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. dr. Inga Urniežaitė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences.

Keywords: quaternary wastewater treatment, micropollutants, per- and polyfluoroalkyl substances, pharmaceutical compounds, phthalates, ozonation, granular activated carbon.

Kaunas, 2026. 86 pages.

Summary

Micropollutants such as per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), pharmaceutical compounds, phthalates, and microplastics are being detected in the environment with increasing frequency. The growing occurrence of micropollutants in municipal wastewater poses significant risks to both the environment and human health. In response to these threats, the European Union adopted an updated Urban Wastewater Treatment Directive, requiring EU Member States to implement quaternary wastewater treatment technologies designed for the degradation and removal of micropollutants from wastewater. The aim of these measures is to reduce the release of hazardous substances into the environment, protect water resources, and ensure public health. This master's thesis examines the applicability of advanced quaternary wastewater treatment technologies for micropollutant removal under real operating conditions. The aim of the study is to evaluate the efficiency of advanced quaternary wastewater treatment technologies and determine optimal process conditions, including ozone concentration, contact time in the ozonation column, and retention time in granular activated carbon filters. The main object of the research is the concentration of micropollutants in municipal wastewater and their removal efficiency using quaternary wastewater treatment technologies. The study focuses on pharmaceutical compounds, PFAS, and phthalates. The research object is the EMPEREST project pilot unit, integrating ozonation and granular activated carbon filtration processes, operated at the JSC "Kauno vandenys" wastewater treatment plant. During this study, the efficiency of the pilot quaternary wastewater treatment unit was evaluated under real wastewater treatment plant operating conditions by applying a combination of ozonation and activated carbon filtration. The main focus was placed on micropollutant removal efficiency, process optimization, and the assessment of the relationship between operational control indicators – the spectral absorption coefficient (SAC/UV₂₅₄) and dissolved organic carbon (DOC). The research results demonstrated that the highest removal efficiency achieved for PFAS compounds was 84,23 %, for pharmaceutical compounds – 99,64 %, and for phthalates – 85,75 %. Based on the overall evaluation of all micropollutants, the most optimal results were identified in series 4 (average final weighted score – 0,82), applying an ozone dose of 8 gO₃/m³, an ozonation contact time of 20 minutes, and a granular activated carbon filter retention time of 15 minutes. The results of series 4 demonstrated the most favourable balance between micropollutant removal efficiency and process cost-effectiveness. These operating conditions represent the most stable solution for the Kaunas municipal wastewater treatment plant.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas.....	10
Įvadas	11
1. Literatūros apžvalga.....	12
1.1. Buitinių nuotekų valymo iššūkiai	12
1.2. Mikroteršalai nuotekose: šaltiniai ir tipai	14
1.2.1. Farmacinės medžiagos.....	14
1.2.2. Ftalatai	15
1.2.3. Mikroplastikai.....	17
1.3. Perfluorinti ir polifluorinti junginiai (PFAS): savybės ir poveikis aplinkai, PFAS kiekiai miestų nuotekose.....	17
1.3.1. PFAS savybės	17
1.3.2. PFAS poveikis aplinkai	18
1.3.3. PFAS koncentracijos pasaulio miestų nuotekose	19
1.4. Pažangios oksidacijos procesai.....	20
1.4.1. Pažangios oksidacijos procesų tipai	20
1.4.2. Ozonavimo technologijos principas	24
1.5. Aktyvintos anglies panaudojimas mikroteršalų šalinimo efektyvumo didinimui	26
1.5.1. Panaudotos granuliuotos aktyvintos anglies regeneravimo galimybės.....	28
1.6. Literatūros apžvalgos santrauka	29
2. Medžiagos ir tyrimų metodai.....	30
2.1. Tyrimo planas ir analizuojami parametrai	30
2.2. Ištirpusios organinės anglies koncentracijos nustatymo metodas	31
2.3. Mikroteršalų koncentracijos nustatymo metodai.....	32
2.3.1. PFAS koncentracijų nustatymo metodas	33
2.3.2. Farmacinių medžiagų koncentracijos nustatymo metodas	35
2.3.3. Ftalatų koncentracijos nustatymo metodas.....	36
2.4. Daugiakriterinis svertinis metodas	38
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	40
3.1. Pilotinio įrenginio veikimo principas	40
3.2. Spektrinės absorbcijos koeficiento (SAK) ir ištirpusios organinės anglies (IOA) tarpusavio ryšio įvertinimas	42
3.3. Mikroteršalų šalinimo efektyvumo tyrimo rezultatai	44

3.3.1. PFAS junginių šalinimo rezultatai	44
3.3.2. Farmacinių medžiagų šalinimo rezultatai.....	50
3.3.3. Ftalatų junginių šalinimo rezultatai	57
3.4. Optimalių sąlygų parinkimas atsižvelgiant į gautus tyrimo rezultatus.....	62
4. Rekomendacijų dalis	64
Išvados	65
Literatūros sąrašas	66
Priedai.....	73
1 priedas. PFAS junginių analizės paketas.	73
1 priedo tęsinys. PFAS junginių analizės paketas.	74
2 priedas. Pilotinio valymo įrenginio technologinė schema.....	75
3 priedas. Pilotinio įrenginio technologiniai įrenginiai.	76
3 priedo tęsinys. Pilotinio įrenginio technologiniai įrenginiai.	77
4 priedas. Pilotinio įrenginio monitoringo ir matavimo įrenginiai.....	78
5 priedas. PFAS mėginių rezultatai.	79
5 priedo tęsinys. PFAS mėginių rezultatai.....	80
6 priedas. Farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	81
6 priedo tęsinys. Farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.	82
6 priedo tęsinys. Farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.	83
7 priedas. Ftalatų mėginių rezultatai.....	84
7 priedo tęsinys. Ftalatų mėginių rezultatai.....	85

Lentelių sąrašas

1.1. lentelė. Ftalatų koncentracijos paviršiniuose vandenyse ir nuotekose.....	16
1.2. lentelė. PFAS koncentracijos nuotekos prieš ir po nuotekų valymo skirtinguose žemynuose.....	19
2.1. lentelė. Eksperimento plano duomenys.....	30
2.2. lentelė. Direktyvoje minimų farmacinių medžiagų analizės paketas.....	35
2.3. lentelė. Ftalatų analizės paketas.....	36
2.3. lentelės tęsinys. Ftalatų analizės paketas.....	37
3.3. lentelė. PFAS junginiai Kauno miesto atitekančiame nuotekų sraute.....	45
3.4. lentelė. PFAS junginių šalinimo efektyvumai visų 10 serijų bandymų.....	49
3.5. lentelė. PFAS junginių šalinimo galutiniai svertiniai balai visų 10 serijų bandymų.....	50
3.6. lentelė. Farmacinės medžiagos Kauno miesto atitekančiame nuotekų sraute.....	51
3.6. lentelės tęsinys. Farmacinės medžiagos Kauno miesto atitekančiame nuotekų sraute.....	52
3.7. lentelė. Farmacinių junginių šalinimo efektyvumai visų 10 serijų bandymų.....	56
3.8. lentelė. Farmacinių junginių šalinimo galutiniai svertiniai balai visų 10 serijų bandymų.....	56
3.9. lentelė. Ftalatai Kauno miesto atitekančiame nuotekų sraute.....	57
3.10. lentelė. Ftalatų šalinimo efektyvumai visų 9 serijų bandymų.....	61
3.11. lentelė. Ftalatų šalinimo galutiniai svertiniai balai visų 9 serijų bandymų.....	61
3.12. lentelė. Galutinių svertinių balų vidurkis visų tirtų mikroteršalų atžvilgiu.....	62

Paveikslų sąrašas

1.1. pav. Farmacinių medžiagų šaltiniai, rizikos.....	15
1.2. pav. Ftalatų sukelti sveikatos sutrikimai.....	16
1.3. pav. PFAS molekulinė struktūra.....	18
1.4. pav. UV/H ₂ O ₂ technologijos schema.....	21
1.5. pav. Fentono proceso technologija.....	22
1.6. pav. Fotokatalizės proceso schema.....	23
1.7. pav. Katalitinio ozonavimo proceso skirstymas.....	25
1.8. pav. Aktyvintos anglies adsorbcijos proceso schema.....	26
1.9. pav. Ftalatų šalinimas iš aktyvintos anglies porų naudojant etanolio tirpalą.....	28
2.1. pav. Tyrimo planas ir analizuojami parametrai.....	31
2.2. pav. TOC-L analizatorius ir jo veikimo principas.....	32
2.3. pav. Skysčių chromatografas su tandeminiu masių spektrometru (LC-MS-MS).....	33
2.4. pav. Skysčių chromatografo su tandeminiu masių spektrometro (LC-MS-MS) schema.....	34
2.5. pav. Dujų chromatografo su masių spektrometro (GC-MS) schema.....	38
3.1. pav. Pilotinio įrenginio technologinė schema.....	41
3.2. pav. SAK redukcijos efektyvumo priklausomybė nuo ozono koncentracijos.....	42
3.3. pav. SAK ir IOA reikšmių koreliacijos priklausomybė (a - po biologinio nuotekų valymo, b - po ozonavimo kolonos, c - po granuluotos anglies filtro).....	43
3.4. pav. 9 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.....	46
3.5. pav. 1 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.....	47
3.6. pav. 4 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.....	47
3.7. pav. 2 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.....	48
3.8. pav. 6 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.....	49
3.9. pav. 9 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	53
3.10. pav. 4 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	54
3.11. pav. 2 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	54
3.12. pav. 3 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	55
3.13. pav. 7 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	58
3.14. pav. 4 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	59
3.15. pav. 2 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	60
3.16. pav. 5 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.....	61
3.17. pav. Ketvirtinio nuotekų valymo proceso sąlygų optimizavimas pagal mikroteršalų šalinimo efektyvumo ir ekonomiškumo santykį.....	63

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

PFAS - per ir polifluorinti junginiai;

GAA - granuliuota aktyvinta anglis;

BGAA – biologinė granuliuota aktyvinta anglis;

ES – Europos Sąjunga;

KT O₃ – kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje;

KIT GAA – kontaktinė įkrovos trukmė granuliuotos aktyvintos anglies filtruose;

SAK – spektrinės absorbcijos koeficientas;

IOA – ištirpusi organinė anglis;

GSB – galutinis svertinis balas.

Įvadas

Šiuo metu vis dažniau aplinkoje yra aptinkami mikroteršalai – farmacinės medžiagos, ftalatai, per ir polifluorinti junginiai (PFAS), mikroplastikai. Šių medžiagų paplitimas yra tiesiogiai susijęs su augančiu farmacijos, chemijos pramonės, buitinės chemijos ir plastiko produktų vartojimu. Didelė dalis šių junginių per buitines ir pramonines nuotekas patenka į miesto nuotekų surinkimo sistemas, o vėliau – į nuotekų valyklas. Net ir esant mažoms koncentracijoms, šie junginiai pasižymi ilgalaikiu poveikiu aplinkai (bioakumuliacija, tiesioginis poveikis vandens ekosistemoms) ir potencialiu pavojumi žmogaus sveikatai (vėžiniai susirgimai, hormoniniai sutrikimai). Dėl fizikinių ir cheminių savybių mikroteršalai pasižymi dideliu stabilumu, atsparumu biologiniam skaidymui bei gebėjimu išlikti aplinkoje ilgą laiką. Įprastinės nuotekų valymo technologijos (paremtos mechaniniu ir biologiniu valymu) nėra pajėgios suskaidyti ir pašalinti šiuos mikroteršalus iš nuotekų. Todėl atsižvelgiant į šias grėsmes ES priėmė atnaujintą miesto nuotekų valymo direktyvą, įpareigojančią ES valstybės narys diegti ketvirtinį nuotekų valymą, kuris yra skirtas mikroteršalų skaidymui ir šalinimui iš nuotekų. Viena perspektyviausių ketvirtinio valymo technologijų yra ozonavimo ir granuliotos aktyvintos anglies (GAA) filtracijos derinys. Ozonavimo proceso metu ozonas reaguoja su organiniais mikroteršalais ir juos skaido į mažesnius, lengviau biologiškai skaidomus junginius. Tuo tarpu GAA filtracija leidžia pašalinti tiek likusius mikroteršalus, tiek ozonavimo metu susidariusius tarpinius junginius adsorbcijos būdu. Šių priemonių tikslas – sumažinti pavojingų medžiagų patekimą į aplinką, apsaugoti vandens išteklius ir užtikrinti visuomenės sveikatą. Efektyvus mikroteršalų šalinimas iš miesto nuotekų prisideda prie švaresnės aplinkos, sveikesnių ekosistemų ir mažesnių rizikų žmogaus sveikatai. Ozono koncentracija, kontaktinis laikas ozonavimo kolonoje, kontaktinė įkrovos trukmė granuliotos aktyvintos anglies filtruose yra pagrindinės proceso sąlygos, kurios buvo keičiamos atsižvelgiant į rezultatus. Gauti rezultatai leido analizuoti mikroteršalų koncentracijos pokyčius. Turint šiuos rezultatus, buvo galima spręsti kokios proceso sąlygos yra efektyviausios mikroteršalų šalinimui.

Darbo tikslas - įvertinti pažangios ketvirtinio nuotekų valymo technologijos efektyvumą skaidant ir šalinant mikroteršalus realioje veikimo aplinkoje.

Uždaviniai:

1. išanalizuoti mikroteršalų savybes, keliama riziką ir pažangių ketvirtinio nuotekų valymo technologijų taikymo poreikį;
2. įvertinti ketvirtinio nuotekų valymo – ozonavimo ir granuliotos aktyvintos anglies technologijų derinio veikimą realiomis nuotekų valyklos sąlygomis;
3. įvertinti mikroteršalų (per ir polifluorintų junginių (PFAS), farmacinių medžiagų, ftalatų) šalinimo efektyvumą bei proceso ekonominį pagrįstumą;
4. nustatyti optimalius proceso parametrus – ozono dozę, kontaktinį ozonavimo laiką ir kontaktą su aktyvintos anglies įkrovos laiką;
5. įvertinti pažangių ketvirtinio nuotekų valymo technologijų derinio integravimo galimybes į esamas miesto nuotekų valymo sistemas.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Buitinių nuotekų valymo iššūkiai

Šiuolaikiniame pasaulyje vis didėjantis gyventojų skaičius padidina ir įvairių produktų vartojimo paklausą. Besikeičiantis vartojimo pobūdis lemia klimato kaitą, kuri neigiamai veikia aplinką ir žmogaus sveikatą. Produktų gamybos metu susidariusios nuotekos yra viena iš pagrindinių aplinkos apsaugos ir visuomenės sveikatos problemų visame pasaulyje [1]. Kadangi vis dažniau ir didesniais kiekiais nuotekose yra aptinkami mikroteršalai, kurių net ir labai mažos koncentracijos, tačiau turi reikšmingą ir pavojingą poveikį aplinkai ir žmogaus sveikatai [2]. Mikroteršalais laikomos cheminės medžiagos, kaip farmacinės medžiagos, perfluorinti ir polifluorinti junginiai (PFAS), ftalatai, mikroplastikai, asmens priežiūros priemonės, pesticidai. Įprastinės nuotekų valymo technologijos, kurios yra naudojamos nuotekų valyklose, nėra pajėgios suskaidyti ir pašalinti šiuos mikroteršalus [3]. Dalis cheminių medžiagų yra adsorbuojamos ant aktyviojo dumblo dalelių, tačiau to nepakanka, kad išlaikyti gerą mikroteršalų pašalinimo efektyvumą.

Atsižvelgdama į šias grėsmes, Europos Sąjunga priėmė atnaujintą miesto nuotekų valymo direktyvą [4], įpareigojančią ES valstybės narys diegti ketvirtinį nuotekų valymą, kuris yra skirtas mikroteršalų skaidymui ir šalinimui iš nuotekų. Šių priemonių tikslas – sumažinti pavojingų medžiagų patekimą į aplinką, apsaugoti vandens išteklius ir užtikrinti visuomenės sveikatą. Efektyvus mikroteršalų šalinimas iš miesto nuotekų prisideda prie švaresnės aplinkos, sveikesnių ekosistemų ir mažesnių rizikų žmogaus sveikatai.

Direktyvoje yra įvardinamas prioritetinių mikroteršalų sąrašas, kuris bus nuolat atnaujinamas, atsižvelgiant į nuotekų sudėties tendencijas. Sąrašas apima šias pagrindines mikroteršalų grupes:

- farmacinės medžiagos;
- PFAS;
- ftalatai;
- kiti organiniai mikroteršalai.

Medžiagų koncentracijos nuotekose bus griežtai kontroliuojamos, atsižvelgiant į toksinius poveikius aplinkai ir žmogaus sveikatai, kurie bus paremti moksliais ir įrodymais. Planuojama pateikti tiksliai mikroteršalų koncentracijų ribas, kurių neturėtų viršyti išleidžiamos nuotekos po ketvirtinio nuotekų valymo. Direktyvoje yra pateiktas farmacinių medžiagų sąrašas, išskirstytas į dvi kategorijas, pagal medžiagų pašalinimo iš nuotekų sudėtingumą. 1-oje kategorijoje yra nurodytos farmacinės medžiagos, kurios yra lengvai pašalinamos, naudojant ketvirtinio valymo technologijas:

1. amisulpridas (CAS No 71675-85-9);
2. karbamazepinas (CAS No 298-46-4);
3. citalopramas (CAS No 59729-33-8);
4. klaritromicinas (CAS No 81103-11-9);
5. diklofenakas (CAS No 15307-86-5);
6. hidrochlorotiazidas (CAS No 58-93-5);
7. metoprololis (CAS No 37350-58-6);
8. venlafaksinas (CAS No 93413-69-5) [1].

2-oje kategorijoje yra nurodytos farmacinės medžiagos, kurios yra sunkiau pašalinamos negu pirmos kategorijos, naudojant ketvirtinio nuotekų valymo technologijas:

1. benzotriazolas (CAS No 95-14-7);

2. kandesartanas (CAS No 139481-59-7);
3. irbesartanas (CAS No 138402-11-6);
4. mišinys 4-metilbenzotriazolo (CAS No 29878-31-7) ir 5-metilbenzotriazolo (CAS No 136-85-6) [4].

Farmacinių medžiagų šalinimo iš nuotekų efektyvumas turės būti nustatomas specialia tvarka. Šie skaičiavimai turėtų būti atliekami, kuomet nėra daug kritulių, kad būtų tiksliai nustatomos vertės. Direktyvoje teigiama, kad efektyvumas yra vertinamas pagal iš pirmosios kategorijos išvardintų bent šešių skirtingų medžiagų koncentracijos. Šių medžiagų skaičius turi būti dvigubai didesnis nei antrosios kategorijos medžiagų skaičius. Yra taikomos išimtys, jeigu nepavyksta išmatuoti tiksliai medžiagų koncentracijų, institucijos gali priskirti kitas atitinkamas medžiagas, pagal kurias būtų galima atlikti vertinimą. Tačiau galutinis rezultatas yra pašalinimo efektyvumų aritmetinis vidurkis visų tiriamų medžiagų. Bendras efektyvumas turėtų būti ne mažesnis nei 80 % [4].

Vienas iš pagrindinių akcentuojamų dalių direktyvoje yra PFAS junginiai, jų rizika, kontrolė ir valdymas. Pagal direktyvą PFAS medžiagų stebėseną taps privaloma specifinėse vietose, kurios yra susijusios su geriamo vandens šaltiniais bei paviršinio ir požeminio vandens telkiniais. Dėl šios priežasties nuotekų valyklos, kurios yra tose teritorijose, yra įpareigosotos reguliariai atlikti PFAS junginių koncentracijų stebėseną. Priklausomai nuo šalies, miesto nuotekų sudėtis gali būti skirtinga. Nustačius didesnius PFAS kiekius, turi būti pritaikomos pažangios nuotekų valymo technologijos, kad išvalytose nuotekose PFAS koncentracijos neviršytų nustatytų ribų. Europos Sąjunga planuoja įtraukti PFAS junginių sąrašą kartu su ribinėmis vertėmis nuotekose bei bus svarstoma galimybė, kuri leistų suvienodinti leistinas PFAS normines ribas visoje ES.

ES teisės aktuose yra fiksuojamas pirmas kartas, kuomet nuotekų ketvirtinis valymas tampa privalomas miestų nuotekų valyklose. Šis etapas skirtas mikroteršalų skaidymui ir šalinimui iš nuotekų. Direktyvoje minima, jog šis nuotekų valymas bus taikomas etapais, kadangi tai priklausys nuo miesto nuotekų valyklų dydžio ir nuotekų srautų:

- 2035 metais bus privaloma diegti ketvirtinio nuotekų valymo technologijas valykloms, kurios aptarnauja > 150.000 gyventojų ekvivalento;
- 2040 metais bus privaloma diegti ketvirtinio nuotekų valymo technologijas valykloms, kurios aptarnauja > 10.000 gyventojų ekvivalento. Tai galios valykloms, kuriose nuotekos yra išleidžiamos į jautrias zonas.
- 2045 metais bus privaloma diegti ketvirtinio nuotekų valymo technologijas valykloms, kurios aptarnauja > 10.000 gyventojų ekvivalento. Tačiau šiuo atveju, vietovė nebus svarbi [4].

Direktyvoje minimos ketvirtinio nuotekų valymo technologijos, kurios gali efektyviai šalinti mikroteršalus iš nuotekų. Pritaikomos pažangios nuotekų valymo technologijos:

- membraninės technologijos (nanofiltracija, atvirkštinė osmozė);
- oksidavimo technologijos (pažangios oksidacijos metodai, ozonavimas, ultravioletinė (UV) oksidacija);
- adsorbcijos technologijos (aktyvintos anglies filtracija);
- kombinuotos technologijos (derinami biologiniai ir cheminiai procesai – membraniniai bioreaktoriai kartu su aktyvinta anglimi, ozonavimas + aktyvinta anglis).

1.2. Mikroteršalai nuotekose: šaltiniai ir tipai

Šių laikų didžiausia aplinkosaugos globali problema yra mikroteršalai. Įvairiose aplinkos matricose galima aptikti įvairių rūšių mikroteršalų, kurie yra randami labai mažomis koncentracijomis. Tačiau nors ir maži kiekiai, bet jų poveikis žmogaus sveikatai ir aplinkai yra reikšmingas. PFAS, farmacinės medžiagos, ftalatai, mikroplastikai - pagrindiniai mikroteršalai, kurie yra aptinkami nuotekose vis dažniau. To priežastis yra kasdieniškas jų naudojimas tiek buityje, tiek pramonėje [5]. Šiuos mikroteršalus sieja tai, kad šie cheminiai junginiai yra patvarūs ir juos sunku pašalinti iš nuotekų su įprastinėmis nuotekų valymo technologijomis [6]. Tinkamai nepašalinus mikroteršalų išlieka rizika, kad mikroteršalai papuls į požeminius ir paviršinius vandenis, dirvožemį, bioakumuliuosis gyvuosiuose organizmuose ir sukels neigiamą poveikį tiek žmogaus sveikatai, tiek aplinkai.

1.2.1. Farmacinės medžiagos

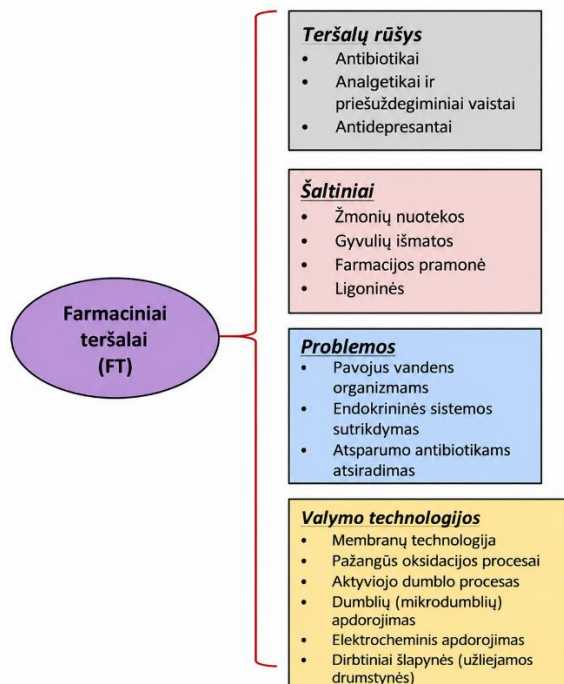
Šiuo metu dėl didėjančio asmens priežiūros ir farmacinių produktų naudojimo paklausumo, miesto nuotekose aptinkamos įvairių farmacinių medžiagų koncentracijos. Dėl mažo mikroteršalų kiekio nuotekose, šių medžiagų koncentracijos yra nustatomos nanogramais litre (ng/l) arba mikrogramais litre (µg/l). Farmaciniai preparatai yra natūralios arba sintetinės kilmės, kurių poveikis aplinkai ir žmogaus sveikatai gali būti reikšmingas. Dėl savo unikalių savybių tokių, kaip cheminis stabilumas ir atsparumas skaidymui, kelia iššūkių nuotekų valykloms [7]. Įprastinėmis nuotekų valymo technologijomis nėra įmanoma suskaidyti ar pašalinti šiuos mikroteršalus, todėl tai kelia ypatingą grėsmę aplinkai [8]. Farmacinės medžiagos yra skirstomos pagal jų veikimo principą:

- antibiotikai;
- antidepresantai;
- priešūždegiminiai vaistai;
- hormoniniai preparatai;
- priešvėžiniai preparatai.

Farmacinių medžiagų koncentracijos nuotekose priklauso nuo daugelio veiksnių, todėl jų kiekiai gali reikšmingai skirtis priklausomai nuo regiono, sezono ar metų laiko [9]. Šių mikroteršalų koncentracijų padidėjimą gali lemti globalios pandemijos, sezoninių ligų protrūkiai bei didėjantis vaistinių preparatų vartojimas. Pagrindiniai farmacinių medžiagų patekimo į nuotekas šaltiniai yra ligoninės ir klinikos, kuriose dėl intensyvaus vaistų, dezinfekavimo priemonių ir įvairių metabolitų naudojimo susidaro dideli farmacinių junginių kiekiai. Reikšmingu taršos šaltiniu laikomos ir farmacijos pramonės įmonės, kurių gamybos procesuose susidaro farmacinių preparatų likučiai, kurie šalinami kartu su gamybinėmis nuotekomis. Didelė dalis farmacinių medžiagų iš žmogaus organizmo pasišalina su šlapimu, todėl būtinės nuotekos taip pat tampa svarbiu šių junginių šaltiniu. Be to, įvairiuose asmens priežiūros produktuose, tokiuose kaip kosmetika, šampūnai ar kremai, esančios cheminės medžiagos taip pat patenka į nuotekų sistemas. Farmacinių medžiagų patekimą į aplinką didina ir žemės ūkio veikla, kurioje naudojami pesticidai bei veterinariniai preparatai gyvulininkystėje.

Yra pastebėta, jog farmaciniai preparatai turi itin didelį neigiamą poveikį aplinkai ir vandens gyvūnams. Dauguma medžiagų veikia endokrininės sistemos sutrikdymo mechanizmu. Tai reiškia, jog galimi hormoniniai pokyčiai organizmuose. Pavyzdžiui, dėl padidėjusio hormono – estrogeno kiekio vandens telkiniuose, kyla grėsmė žuvų populiacijai. Šis hormonas skatina vyriškų žuvų „sumoteriškumą“, pradeda formuotis bruožai, kurie yra būdingi žuvų patelėms. Taip pat, vandens

augalų gausa ir kitų vandens gyvūnų populiacijos gali sumažėti. Priešuždegiminiai vaistai gali būti ypatingai toksiški paukščiams. Antibiotikai gali įtakoti augalams ir organizmams antibiotikams atsparumo geno (ARGs) išsivystymą, kas sutrikdytų ekosistemų balansą [8].



1.1. pav. Farmacinių medžiagų šaltiniai, rizikos

Net esant labai mažoms koncentracijoms geriamajame vandenyje yra pastebimas reikšmingas poveikis žmogaus sveikatai (1.1. pav.). Hormoniniai ir priešvėžiniai preparatai gali sukelti biocheminius pokyčius organizme, ypač pavojinga nėščioms moterims. Galimi neurologiniai ir vystymosi neigiami poveikiai. Tam tikrų antidepresantų lėtinis poveikis gali apsireikšti vyrams sumažėjusiu vaisingumu bei skatinti vėžinių susirgimų atsiradimą. Didesnis pavojus išlieka lėtinėmis ligomis sergantiems žmonėms, ypač tiems kas turi problemų su kepenų ar inkstų veikla. Nes jų organizmai nesugeba efektyviai pašalinti toksinių medžiagų iš jų organizmų. Tačiau didžiausią grėsmę kelia ilgalaikis ir lėtinis šių medžiagų poveikis, kadangi nuolat, kad ir mažomis koncentracijomis, organizmuose gali kilti biocheminiai pokyčiai [8].

1.2.2. Ftalatai

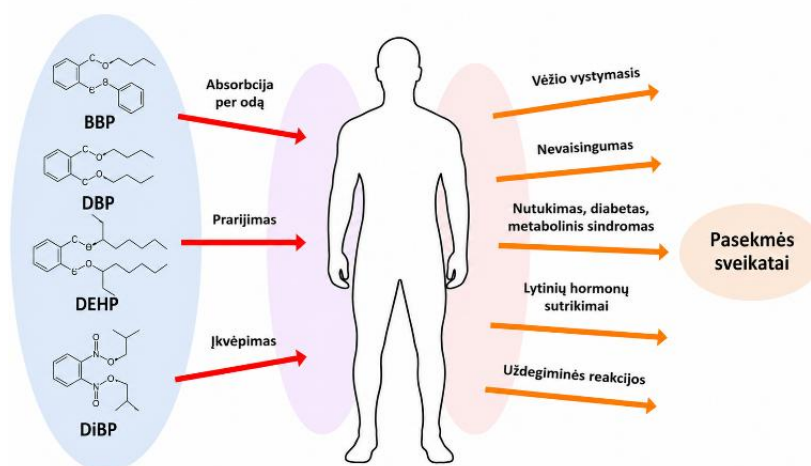
Ftalio rūgšties esteriai, dar žinomi kaip ftalatai, yra viena iš didžiausių cheminių medžiagų grupių, kurios dažnai yra randamos plastikiniuose produktuose. Šie plastifikatoriai dažnu atveju naudojami norint padidinti polimerų elastingumą bei ilgaamžiškumą. Dėl plataus produktų naudojimo, tokių kaip kosmetikos priemonės, maisto pakuotės, kvepalų, žaislų, šios medžiagos gali patekti į aplinką ir turėti neigiamą poveikį aplinkai ir žmogaus sveikatai [10]. Dėl mažo mikroteršalų kiekio nuotekose, koncentracijos yra matuojamos nanogramais litre (ng/l) arba mikrogramais litre (µg/l). Pagrindiniai ftalatų taršos šaltiniai yra:

- polimerų pramonė (plastikinių produktų gamyba);
- kosmetikos ir asmens priežiūros produktai;
- tekstilės pramonė;
- auto – transporto sektorius.

Iš išvardintų pagrindinių šaltinių ftalatai patenka į nuotekų valyklą. Tačiau įprastinės nuotekų valymo technologijos nėra pajėgios šiuos mikroteršalus skaidyti ir pašalinti iš nuotekų, nes jie pasižymi dideliu atsparumu skaidymui.

Ftalatai be abejonės kelia didelę riziką tiek aplinkai, tiek žmogaus sveikatai (1.2. pav.). Pagrindinis veikimo mechanizmas – endokrininės sistemos sutrikdymas. Junginiai turi savybių tiek imituoti, tiek blokuoti tam tikrų hormonų veiklą, ypač vandens organizmų. Pavyzdžiui, di-2-etilheksil ftalato užtenka mažos koncentracijos, kad galėtų sutrikdyti žuvų reprodukcijos procesus, paveikti populiacijos augimą. Bioakumuliacija – savybė kauptis teršalams organizmuose. Ftalatai turi lipofilinių savybių, kurios suteikia sąlygas kauptis organizmų audiniuose, ir vėliau per maisto grandinę persiduoti kitiems organizmams ir juose bioakumuliuoti [11].

Poveikis žmogaus sveikatai taip pat gali būti pastebimas, kaip tam tikri ftalatų junginiai (dietilo ftalatas) gali smarkiai sutrikdyti hormonų veiklą. Labiau pastebimas neigiamas poveikis vyrų reprodukinei veiklai (sukelia vaisingumo sumažėjimą). Endokrininių liaukų sutrikimai ir vėžiniai susirgimai yra galimi, kuomet šios medžiagos turės ilgalaikį poveikį [12]. Di-2-etilheksil ftalato poveikis žmogaus sveikatai yra siejamas su kepenų ir inkstų veiklos sutrikimais. Kitas žinomas ftalatų grupei priklausančias junginys – dibutilftalatas. Šis junginys gali turėti ilgalaikį poveikį vyrų reprodukinei sistemai, net jeigu šios medžiagos koncentracijos yra apie 0,01 mg vienam kūno svorio kilogramui [11].



1.2. pav. Ftalatų sukeliami sveikatos sutrikimai

Nors šiuo metu vis daugiau yra aptinkama šių medžiagų aplinkoje, JAV aplinkos apsaugos agentūra (USA EPA) ftalatus įtraukė į prioritetinius aplinkos teršalus, kurių koncentracijos yra griežtai valdomos [11].

1.1. lentelė. Ftalatų koncentracijos paviršiniuose vandenyse ir nuotekose [11]

Matrica	Di-2-etilheksil ftalato	Dibutilftalatas	Dietilo ftalatas
Paviršiniuose vandenyse	5000 ng/l - Prancūzija	1,69–4430 ng/l - Indija	2300 ng/l - Indija
Nuotekose	467 µg/l – Prancūzija; 13–43,9 µg/l – Danija; 23,6 µg/l - JAV	0,9–19,7 µg/l - Indija	83,5 µg/l - Indija

1.2.3. Mikroplastikai

Vis didesnę susirūpinimą kelia mikroplastikai, nes dėl labai plataus vartojimo gamtoje randami ne maži kiekiai mikroplastikų ir nanoplastikų. Mikroplastikai yra smulkios dalelės, kurių diametras yra ne mažesnis nei 5 mm. Tačiau yra dar smulkesnių dalelių – nanoplastikai, kurių diametras yra mažesnis nei 1 μm . Mikroplastikai yra priskiriami prie atliekų ir jie yra skirstomi į dvi grupes: pirminiai ir antriniai. Pirminiai mikroplastikai yra medžiagos, kurios susidaro produktų gamybos metu. Antriniai mikroplastikai yra medžiagos, kurios susidaro plastikiniu produktų skaidymo ar irimo procesų metu. Tuomet šios dalelės gali pasklisti po visas aplinkos (oro, vandens ir dirvožemio) matricas [13]. Pagrindiniai mikroplastikų taršos šaltiniai:

- plastikinių produktų gamybos pramonė;
- kosmetikos ir asmens priežiūros priemonės;
- valymo priemonių gamybos įmonėse;
- farmacijos pramonėje.

Kadangi įprastinės nuotekų valymo technologijos nėra pajėgios suskaidyti ir pašalinti mikroplastikus iš nuotekų, didžioji dalis jų patenka į vandens mažuosius ir didžiuosius telkinius.

Nors galimas poveikis aplinkai ir žmogaus sveikatai yra mažai ištirtas, tačiau jau galima pastebėti pirmuosius rezultatus. Dauguma mikroplastikų gali bioakumuliuotis organizmuose, ypač dažnas atvejis vandens organizmuose. Vėliau šie junginiai gali sukelti virškinimo sistemos, augimo ciklo bei reprodukcinius sutrikimus. Dėl bioakumuliacinių savybių, mikroplastikai gali persiduoti per maisto grandinę ir kauptis kituose organizmuose. Be to šie junginiai pasižymi absorbcinėmis savybėmis. Gali absorbuoti policiklinius aromatinius angliavandenilius (PAA), sunkiuosius metalus ir patogeninius mikroorganizmus [13].

1.3. Perfluorinti ir polifluorinti junginiai (PFAS): savybės ir poveikis aplinkai, PFAS kiekiai miestų nuotekose

Perfluorinti ir polifluorinti junginiai (PFAS), dar kitaip geriau žinomi kaip „amžinieji teršalai“, yra grupė cheminių medžiagų, kurių paplitimo užfiksavimas įvairiose aplinkos matricose smarkiai išaugo [14]. Dėl didelio noro gerai ir patogiai gyventi, kiekvieno iš mūsų namuose yra kosmetikos, tekstilės, asmens priežiūros ir buitinės technikos produktų, kurių sudedamoji dalis yra šie amžinieji teršalai. PFAS dideliu mastu buvo naudojami įvairių pramoninių ir komercinių produktų gamybai nuo 1940 metų. Šių cheminių medžiagų grupė buvo unikali dėl daugelio savo savybių, kaip terminis stabilumas, atsparumas biologiniam suskaidymui. Tačiau yra savybių, kurios kelia nerimą, dėl savo patvarumo, toksinio poveikio žmogaus sveikatai ir aplinkai [15].

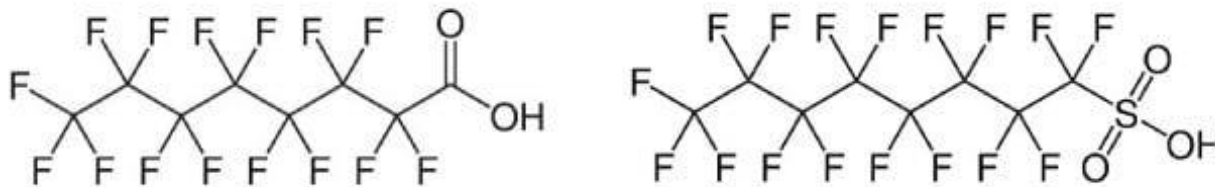
1.3.1. PFAS savybės

Yra tūkstančiai PFAS junginių, tačiau juos visus sieja pagrindinės savybės, kurios šiuos junginius padaro unikaliais.

PFAS molekulinė struktūra.

Visi šie junginiai susideda iš dviejų pagrindinių dalių: perfluorintos grandinės (uodegos) ir funkcinės grupės (galvutės). Grandinė – alkilo grandinė, kurios visi vandenilio (H) atomai yra pakeisti fluoro (F) atomais (1.3. pav.). Galvutė dažnu atveju bus sulfonatas arba karboksilatas. Stipriausia organinėje chemijoje žinoma jungtis yra tarp anglies ir fluoro (C-F), kurią turi PFAS junginiai [16]. Dėl šios

priežasties šie junginiai yra itin patvarūs, turi didelį fizikinį ir cheminį stabilumą. PFAS naudingas optimalus fluoro 2s ir 2p orbitalių sutapimas su anglies atomo orbitalėmis tarp anglies ir fluoro (C-F) jungties, taip sudarant daugybę dipolinių rezonanso struktūrų išilgai perfluoralkilo grandinės. Jungtis gali tapti vis stipresnė priklausomai nuo to, kiek fluoro atomų yra prijungtų prie centrinio anglies atomo [17].



1.3. pav. PFAS molekulinė struktūra

PFAS fizikinės savybės.

Dėl mažos tarpmolekulinės jėgos PFAS pasižymi labai mažu paviršiaus įtempiu, dėl ko šie junginiai pasižymi sugebėjimu drėkinti paviršius. Taip pat silpna tarpmolekulinė sąveika suteikia žemesnę virimo temperatūrą ir lakumo savybių. Dėl silpnų Van Der Valso jėgų, PFAS junginiai įgauna oleofobinių (savybė, kuomet junginiai atstumia riebalines medžiagas) savybių. Kaip ir minėta anksčiau, PFAS pasižymi amfipatinėmis savybėmis (savybė, kuomet junginiai sugeba atstumti vandenį ir riebalus). Dėl šių savybių junginiai gali veikti kaip paviršiaus aktyvumo medžiagos (PAM), papildomai sumažindami paviršiaus įtempį ir padidinti vandens kontaktinį paviršių su nepoliniais junginiais [17].

1.3.2. PFAS poveikis aplinkai

Dėl terminio stabilumo, amfipatinių savybių PFAS junginiai pasižymi bioakumuliacinėmis savybėmis. Bioakumuliacija – medžiagos savybės kauptis gyvuose organizmuose ar aplinkos matricose. Toksiškumas ir bioakumuliacinės savybės PFAS junginių iki šiol yra plačiai ištirtos, bet aplinkoje vyraujant PFAS junginių mišiniams, šios savybės dar yra sunkiai suprantamos ir nustatomos. Pavojingiausi PFAS grupei priklausančios junginiai, kurie yra įtraukti į Stokholmo konvencijos sąrašą yra perfluoroktano rūgštis (PFOA) ir perfluoroktano sulfonrūgštis (PFOS). Šie junginiai yra priskirti kaip pramoniniai patvarieji organiniai teršalai (POT) [18]. Šiuo metu nemažai atlikta tyrimų, kurie parodė, jog PFAS junginiai, ypač PFOA ir PFOS turi neigiamą poveikį aplinkai ir žmogaus sveikatai.

PFAS poveikis ekosistemoms ir gyvūnams.

Atlikti moksliniai tyrimai parodė jog, PFAS junginiai gali turėti neigiamą poveikį augalų augimui, pakeisti ekosistemų tarpusavio ryšius ir turėti įtakos bestuburių dauginimuisi. Stebint augalų augimą, esant užterštam dirvožemio vandeniui, pastebėtas mažesnis augalų augimas, kuomet dirvožemio vanduo buvo užterštas PFOA. Taip pat pastebėta, jog salotų, kurios buvo veikiamos PFOA ir PFOS tam tikrą laiką tarpą, augimo ciklas nesutriko, tačiau PFOA koncentracija salotose 4 kartus buvo didesnė nei PFOS. Šių medžiagų poveikis turėjo įtakos biocheminiams pokyčiams augaluose. PFAS junginiai paveikė metabolizmo ir anglies apykaitos ciklus. Dar kitas tyrimas atskleidė, jog PFAS junginiai turi sugebėjimą kauptis vandens nuosėdose. Jų deabsorbavimo intensyvumas priklauso nuo vandens mikroorganizmų, tokių kaip *H. Azteca*, *L. hoffmeisteri* veiklos. Šie mikroorganizmai skatina

PFOS deabsorbavimą iš vandens nuosėdų, o šis veiksmas gali turėti neigiamos įtakos kitiems vandens organizmams. Šie tyrimai parodė, jog PFAS poveikis gali būti tiesioginis ir netiesioginis, tačiau abejais atvejais sukurama didelė žala ekosistemoms [19].

PFAS poveikis žmogaus sveikatai.

Moksliniai tyrimai, kurie rodytų toksiškumą žmonėms buvo atliekami remiantis epidemiologiniais tyrimais, kadangi tiesioginiai eksperimentai su žmonėmis negalimi. Tyrimų analizė parodė, jog PFAS junginiai gali sutrikdyti skydliaukės, kepenų veiklas, sukelti krūtų, inkstų, sėklidžių vėžinius susirgimus. PFAS turi nemažą įtaką vaisiaus vystymuisi, augimui, naujagimio svoriui, hormonų disbalansui. Žmogaus organizmo metabolizmo tyrimai parodė, jog būtent PFOA poveikis žmogui gali sukelti tam tikrus biocheminius pokyčius. Šie pokyčiai gali atsirasti pagrindiniuose apykaitos organuose: plaučiuose, kepenyse, be to galima aptikti ir žarnyne. Kiti tyrimai su ląstelėmis (leydig) patvirtino, kad PFOA turi sugebėjimą sutrikdyti ir pakeisti riebalų rūgščių metabolizmą bei hormonų sintezę žmogaus organizme. Šių tyrimų duomenys leidžia suprasti apie galimą PFAS poveikį žmogaus sveikatai, tačiau dar yra nemažai junginių, kurių poveikis nėra žinomas arba ne iki galo ištirtas [19].

1.3.3. PFAS koncentracijos pasaulio miestų nuotekose

PFAS junginiai gali būti aptikti įvairiose aplinkos matricose: paviršiniuose ir požeminiuose vandenyse, miestų nuotekose, dirvožemyje, vandens gyvūnuose ir ore. Junginių patekimo keliai į aplinkos matricas gali būti per įvairius taršos šaltinius. Vandenyje aptinkamų PFAS junginių koncentracijos gali būti dėl pramonės veiklų, nuotekų ar gaisro gesinimo putų, kurios šiuo metu pamažu yra draudžiamos naudoti Europos Sąjungoje. Esant dideliems kiekiams vandenyje, išlieka didelė grėsmė vandens gyvūnams. Jau dabar randamos mažos koncentracijose žuvyse. Dirvožemyje randamos junginių koncentracijos gali būti dėl biotrašų naudojimo (panaudotas dumblas iš nuotekų valyklų). Dirvožemyje gali būti atrasta dėl atliekų perdirbimo įmonių veiklos ar sąvartynų. PFAS junginiai gali patekti į orą per pramonės veiklų procesus ir vėliau nusėsti aplinkoje. Apžvalginiam straipsnyje buvo analizuojami duomenys apie PFAS koncentracijas nuotekose visuose žemynuose [20].

1.2. lentelė. PFAS koncentracijos nuotekos prieš ir po nuotekų valymo skirtinguose žemynuose [20]

Regionas	Šiaurės Amerika	Europa (Vokietija)	Europa (Reino upė)	Azija	Afrika (Nigerija)	Afrika (Kenija)
PFAS koncentracijos prieš nuotekų valymą, ng/l	PFOS (20-190); PFOA (10-190)	PFAS (5,4-150) PFOS (4,7-86)	PFOS – 193; PFOA - 3640	21- 560	PFAS (10-597)	PFOS (4,6-4,7)
PFAS koncentracijos po nuotekų valymo, ng/l	PFOS (5-56) PFOA (8-36)	nenurodyta	nenurodyta	0,98- 440	nenurodyta	nenurodyta

Pagal 1.2. lentelėje pateiktus duomenis, galima teigti, jog PFAS pasiskirstymas yra visame pasaulyje, tačiau to priežastys yra skirtingos kiekviename žemyne. Pavyzdžiui, Šiaurės Amerikoje aukštas PFAS junginių koncentracijas nuotekose lemia pramonės įmonių nuotekos. Ypač tų įmonių, kurios užsiima produktų gamyba, kuriuose gausu fluoro. Karinių bazių veikla irgi turi įtakos, nes buvo ilgą laiką naudojamasi priešgaisriniais putų koncentratais. Nuotekų valyklos darbo efektyvumas šalinant

PFAS junginius yra vidutiniškas, kadangi nuotekų valyklos dar nėra pilnai paruoštos šių cheminių medžiagų šalinimui iš nuotekų. Europoje PFAS junginių tarša dažnai siejama su pramonės įmonių nuotekomis, nuotekų panaudoto dumblo naudojimo žemės ūkyje. Dabar Europoje įvedami griežti reikalavimai nuotekų valykloms dėl mikroteršalų šalinimo, tačiau jau dauguma Europos šalių testuoja ir išbando technologijas, kurios bus panaudojamos ateityje. Kas liečia Azijos žemyną, PFAS taršą lemia industrinės nuotekos iš tokių įmonių, kurios užsiima elektronikos ir tekstilės gamyba. Afrikoje buvo atlikta mažiausiai tyrimų, jog būtų analizuojama detalesnė PFAS tarša. Tačiau iš turimų duomenų, galima teigti, kad pagrindinė tarša atsiranda dėl industrinių nuotekų, itin dėl prastos atliekų apdorojimo sistemos bei menkai išvystytų nuotekų valymo technologijų [20].

1.4. Pažangios oksidacijos procesai

Klimato kaitos pokytis turi įtakos paviršiniams ir požeminiams vandens telkiniams. Dėl šios priežasties ES vis dažniau skatina vandens pakartotinį panaudojimą. Tačiau, kad tai pasiekti, būtina diegti pažangias oksidavimo technologijas, kurios efektyviai skaido ir pašalina mikroteršalus iš nuotekų [21]. Pažangieji oksidacijos procesai (POP) – procesai, kurių metu nuotekos yra veikiamos reaktyviosiomis deguonies rūšimis. Ši deguonies forma turi aukštą redokso potencialą, kuris yra lygūs 2,8 eV. Tai reiškia, jog tokio tipo radikalai turi stiprias oksidacines savybes. Šios savybės pasitarnauja, kuomet yra greitai ir labai agresyviai skaidomas kitos medžiagos iki smulkių ir mažiau pavojingų junginių. Šie skaidymo mechanizmai vyksta, kai vandenilio atomas yra atskiriamas nuo molekulės, per elektronų perdavimą ar kitus panašius radikalinius skilimo mechanizmus. 1980 metais buvo pirmą kartą pasiūlyti POP metodai, kad būtų pagerinama geriamojo vandens kokybė. Tačiau šiuolaikiniame pasaulyje šios technologijos yra plačiai naudojamos, jog nuotekose būtų suskaidomi ir pašalinami mikroteršalai iš nuotekų. Šiems procesams naudojami įvairūs stiprūs oksidatoriai tokie, kaip ozonas (O_3) ar vandenilio peroksidas (H_2O_2), kartu su katalizatoriais (ZnO , TiO_2) [22].

Pažangios oksidacijos procesai yra efektyviausi metodai siekiant skaidyti ir šalinti mikroteršalus iš nuotekų. Reaktyvios deguonies formos gali susidaryti, kuomet yra naudojami oksidatoriai tokie, kaip ozonas, vandenilio peroksidas. Šie oksidatoriai turi aukštus redokso potencialus ir gali greitai ir agresyviai suskaidyti mikroteršalus nuotekose. Vienas iš populiariausių pažangios oksidacijos procesų yra ozonavimas, kuris gali būti naudojamas ir mikroteršalų oksidacijai ir patogeninių mikroorganizmų dezinfekcijai. Kitas pažangus oksidacijos procesas yra UV/ H_2O_2 metodas, kuomet veikiant ultravioletinei spinduliutei yra suaktyvinamas vandenilio peroksidas ir šis tampa stipriu oksidatoriumi, galinčiu skaidyti organinius mikroteršalus. Fentono procese yra naudojami geležies jonai ir vandenilio peroksidas. Šio metodo metu susidaro hidroksilo radikalai, kurie efektyviai skaido mikroteršalus. Dar vienas geras žinomas metodas yra fotokatalizė, kuomet yra naudojama šviesos energija ir fotokatalizatoriai. Proceso metu yra suaktyvinamas katalizatorius ir yra generuojami hidroksilo radikalai, kurie efektyviai skaido mikroteršalus. Pažangios oksidacijos procesai ketvirtiniam nuotekų valymo etape gali suteikti didelį darbo efektyvumą, tačiau šias technologijas kombinuojant su kitomis ketvirtinio nuotekų valymo technologijomis galima pasiekti kur kas didesnius mikroteršalų šalinimo efektyvumus.

1.4.1. Pažangios oksidacijos procesų tipai

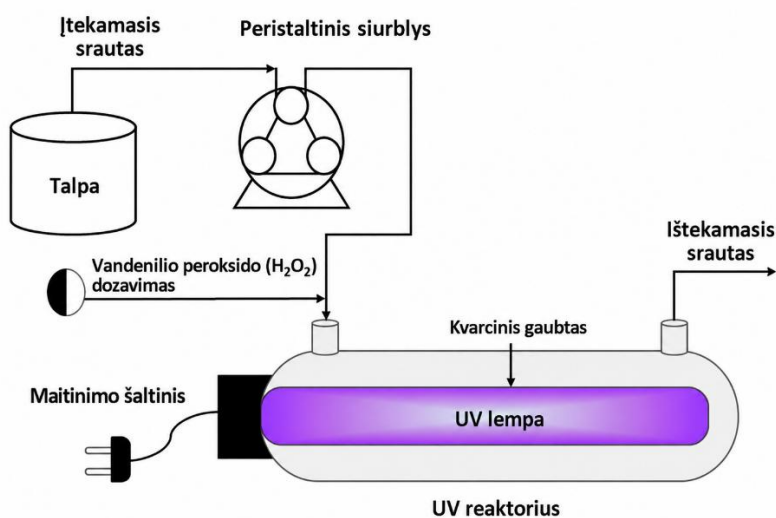
Žemiau yra pateikti populiariausi ir plačiausiai naudojami pažangios oksidacijos procesų metodai.

Ozonavimas.

Ozonavimo mechanizmo technologija - viena iš populiariausių pritaikomų pažangios oksidacijos procesų. Ši technologija yra skirta teršalų oksidacijai bei nuotekų dezinfekcijai. Ozonas (O_3) yra vienas iš stipresnių oksidatorių, kuris agresyviai reaguoja su organinėmis kilmės medžiagomis. Tokiu būdu netiesiogiai yra generuojami hidroksilo ($-OH$) radikalai. Šie procesai suteikia galimybes efektyviai atpalaiduoti mikroorganizmų ląsteles ir sumažinti organinių teršalų krūvį. Taip pat ozonas turi unikalią savybę - pasižymi plataus veikimo spektru. Ozonavimo pritaikymas vis labiau yra laikomas kaip alternatyva įprastiniam chloravimo procesui [23]. Chloravimo procesas laikomas toksišku dėl pavojingų šalutinių produktų susidarymo. Visgi ozonavimo procesui reikalinga speciali įranga bei nuolatiniai ozono generavimo įrenginiai.

UV/H₂O₂.

Vienas iš pažangiausių oksidacijos procesų - UV/H₂O₂ metodas (1.4. pav.). Jis yra plačiai pritaikomas nuotekų valymo procesuose, kuomet nuotekų sudėtyje yra sunkiai skylančių mikroteršalų. Šio metodo esmė yra, kad ultravioletinė spinduliuotė aktyvuoja terpėje esantį vandenilio peroksidą. Tokiu būdu nuotekose atsiranda ypač stiprūs hidroksilo radikalai [24]. Jie agresyviai ir greitai skaido organinius mikroteršalus nuotekose ir sumažina pavojingų teršalų kiekį. Pramonės sektoriai (farmacijos) pritaiko šį metodą nuotekų srautams apvalyti. Šis metodas gali būti naudojamas keliais variantais. Pirmas būdas - UV/H₂O₂ technologijos taikymas prieš biologinį nuotekų valymą, jog padidinti biologinį suskaidymą. Antras būdas – naudoti UV/H₂O₂ technologiją jau po biologinio nuotekų valymo, jog likusius nesuskaidytus teršalus būtų galima papildomai skaidyti ir pašalinti iš nuotekų [25].



1.4. pav. UV/H₂O₂ technologijos schema

Yra tam tikri veiksniai, nuo kurių priklauso šio metodo teršalų skaidymo ir šalinimo efektyvumas:

- H₂O₂ dozuojamas kiekis;
- dozavimo metodas;
- cirkuliacinis greitis;
- pH reikšmė.

Buvo pastebėta šios technologijos trūkumų, todėl svarbu yra atkreipti dėmesį į aukščiau išvardintus veiksniai. Kuomet buvo dozuojama per didelis kiekis vandenilio peroksido, nuotekose susigeneravo per didelis kiekis radikalų. Per didelis kiekis laisvųjų radikalų gali lemti radikalų rekombinacijos

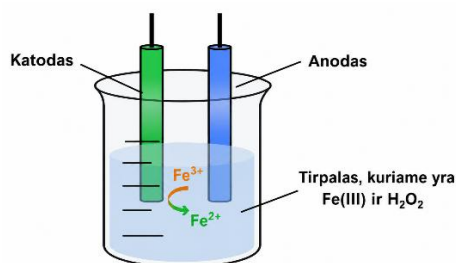
procesus, todėl šiuo atveju teršalų šalinimo efektyvumas būtų mažas. Kad išlaikyti aukštą išvalymo efektyvumą, reiktų taikyti dalinį vandenilio peroksido dozavimą per visą nuotekų valymo procesą, taip užtikrinant pastovumą.

UV/H₂O₂ metodas yra naujas procesas, tačiau galingas metodas, kuris gali būti naudojamas teršalų skaidymui ir šalinimui iš nuotekų tiek diegiant prieš biologinį nuotekų valymą, tiek po biologinio nuotekų valymo [25].

Fentono procesas.

Dar vienas klasikinis metodas – Fentono procesas. Šis metodas unikalus, kadangi galimi įvairūs variantai ir jų patobulinimai, kad išlaikyti didelį darbo efektyvumą. Metodo esmė apima geležies jonus (Fe³⁺) ir vandenilio peroksidą (H₂O₂), jog proceso metu formuotųsi hidroksilo radikalai, kurie agresyviai skaidytų organinius teršalus [26]. Tačiau didžiausias šio metodo trūkumas yra jautrumas pH vertei. Šis procesas reikalauja žemos pH vertės, jog būtų išlaikomas aukštas efektyvumas. Taip pat gali atsirasti papildomų iššūkių, kuomet yra prarandami ar nusodinami geležies jonai [27].

Populiariausias Fentono procesas yra heterogeninis Fentono procesas (1.5. pav.). Tai yra vienas iš alternatyviųjų būdų, kurį galima taikyti, jog būtų galima išvengti išvardintų trūkumų rizikos. Proceso metu vyksta reakcija tarp geležies jonų ir vandenilio peroksido, kurios metu generuojasi hidroksilo radikalai. Taigi, šis metodas pasižymi stipriu oksidaciniu potencialu, skaidant įvairius organinius teršalus. Geležies jonai yra pašalinami kartu išvalytomis nuotekomis, todėl sunku jonus atgauti. Dėl šios priežasties susiformuoja nuosėdos, kurias galima pašalinti naudojant heterogeninius katalizatorius [28].



1.5. pav. Fentono proceso technologija

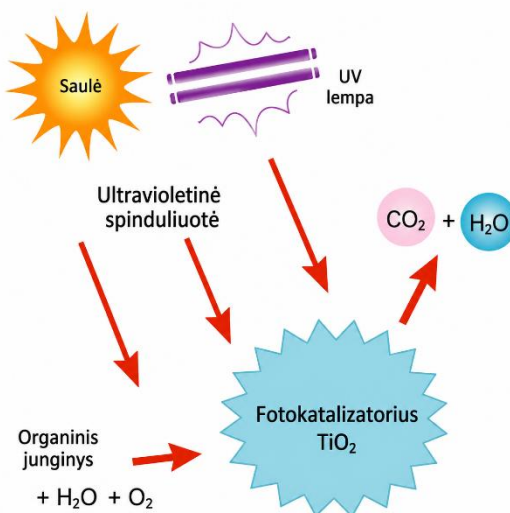
Katalizatoriai gali būti kietosios medžiagos tokios, kaip fiksuoti aktyviosios geležies atomai, geležies oksidai, silikatai. Heterogeniniai katalizatoriai įprastai būna silikatai, zeolitai ar aktyvinta anglis. Šių tipų katalizatoriai yra privalumas, nes nepraleidžia geležies jonų į vandenį, tačiau pasitaiko dažnų problemų, kai patiriami metalo nuostoliai [29]. Tačiau aktyvintos anglies pagrindu pagaminti katalizatoriai turi daugiau privalumų. Jų naudojimas geležies jonų sulaikymui pasižymi aukštu efektyvumu, tačiau dažnai pasitaiko mažas efektyvumas dėl vandenilio peroksido dekompozicijos. Vienas iš pagrindinių aliuminio silikatų yra zeolitas. Zeolitai gali efektyviai apdoroti įvairias organines medžiagas, nors dėl katalizatoriaus deaktivavimo galimi metalo nuostoliai, tačiau jie nėra dideli.

Naujausios technologijos (feromagnetiniai katalizatoriai) parodo, kad yra perspektyvus potencialas. Nes katalizatorius Fe₃O₄ suteikia lengvą atsiskyrimą nuo terpės, panaudojant išorinį magnetinį lauką. Tokio tipo katalizatoriai gali būti panaudojami ilgalaikiuose eksperimentuose, nes turi neblogą stabilumą. Visi Fentono heterogeniniai metodai gali padidinti efektyvumą ir stabilumą, vis dar

susiduriama su trūkumais, kuomet reikalingas tolesnis vandenilio peroksido dozavimo valdymas ir geresnė metalo išlaisvinimo prevencija. Heterogeniniai Fentono procesai efektyviai veikia, kai pH vertė yra žema, o reakcijos greitis proporcingai mažėja, kai pH vertė didėja [29]. Yra žinomi ir kiti Fentono metodai: elektro-Fentono metodas, foto-Fentono metodas, saulės foto-Fentono metodas, kurie jau rodo didelį potencialą ateičiai, nors dar iškyla nemažai problemų diegiant juos. Tačiau jie yra tobulinami ir tikėtina bus naudojami ateityje.

Fotokatalizė.

Dar vienas iš pažangios oksidacijos žinomų būdų yra fotokatalizės metodas (1.6. pav.). Šio proceso metu yra naudojama šviesos energija ir fotokatalizatoriai. Vyksta cheminės reakcijos, kurių metu vyksta pavojingų teršalų skaidymas ir šalinimas iš nuotekų. Šis procesas pasižymi aukštu efektyvumu, nes yra universalus šalinant įvairius organinius teršalus. Metodo esmę apima fotokatalizatorių aktyvinimas šviesos energija. Šio proceso metu yra suaktyvinami elektronai ir fotokatalizatoriaus paviršiuose formuojasi įtrūkimai. Elektronų formavimas pradeda generuoti laisvuosius hidroksilo radikalus, kurie agresyviai reaguoja su organiniais teršalais [30].



1.6. pav. Fotokatalizės proceso schema

Plačiausiai šiam metodui naudojami fotokatalizatoriai yra:

- cinko oksidas (ZnO);
- titano dioksidas (TiO₂);
- geležies oksidai (Fe_xO_y).

Šių fotokatalizatorių naudojimo priežastis – aukštas aktyvumas bei cheminis stabilumas.

Svarbu paminėti svarbius šio metodo veiksnius, kurie turi įtakos procesui:

- katalizatoriaus struktūra, dydis, forma;
- katalizatoriaus kiekis;
- šviesos energijos intensyvumas ir išlaikymo laikas;
- temperatūra;
- pH vertė.

Katalizatoriaus struktūra ir dydis padidina efektyvumą, kadangi didelis paviršiaus plotas lemia didesnį kontakto plotą. Svarbu nepadauginti fotokatalizatoriaus, kadangi gali iškilti tokių problemų, kaip sumažėjęs šviesos energijos kiekis. Šviesos energijos kiekis ir laikas yra svarbūs veiksniai šiam procesui, kadangi jie tiesiogiai aktyvina pati procesą ir vykstančias reakcijas. Proceso temperatūra negali būti per didelė, nes kitaip galimas mažesnis fotokatalizatoriaus cheminis stabilumas. Fotokatalizatoriaus aktyvumas gali priklausyti nuo pH vertės. Nes tai turi įtakos radikalų generavimui ir teršalų elgsenai [30].

Dažniausiai įvardijami fotokatalizės proceso privalumai yra:

- daugkartinis panaudojimas, nes fotokatalizatoriai gali būti perdirbami ir tai leistų pakartotinių jų panaudojimą,
- draugiškas aplinkai metodas, nes proceso metu susiformuoja kenksmingi šalutiniai produktai, kurie turėtų neigiamą poveikį aplinkai,
- fotokatalizės proceso efektyvumas yra gana aukštas, kadangi yra dideli teršalų suskaidymo ir išvalymo iš nuotekų efektyvumo rodikliai.

Visi šie privalumai suteikia didelį potencialą šiai technologijai tapti labiausiai naudojama iš pažangios oksidacijos procesų naudojamų technologijų. Be šio privalumo, technologija yra draugiška aplinkai ir tikėtina, kad ateityje bus dar labiau tobulinama, kad išgauti dar didesnius išvalymo efektyvumo rodiklius [30].

1.4.2. Ozonavimo technologijos principas

Viena iš pažangiausių nuotekų valymo technologijų – ozonavimas. Šio proceso metu yra efektyviai skaidomos tiek organinės, tiek neorganinės kilmės medžiagos. Procesui yra naudojamos ozono dujos (O_3), kurios pasižymi stipriomis oksidacinėmis savybėmis bei geba sąveikauti su įvairaus tipo mikroteršalais. Tačiau, proceso vykdymas kelia iššūkių tokių, kaip lėtesnė oksidacija tam tikrų teršalų atžvilgiu, o tai gali sukelti sunkumų šalinant mikroteršalus iš nuotekų. Taip pat oksidacijos proceso metu gali susidaryti tarpiniai produktai, kurie turi būti pašalinti [31].

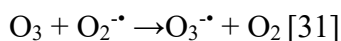
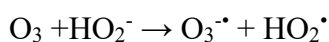
Ozonavimo procesas vyksta dvejais etapais:

- 1 etapas. Tiesioginė oksidacijos reakcija, naudojant ozono dujas.

Šio etapo metu ozono dujos tiesiogiai reaguoja su įvairiais teršalais. Pirmiausia oksiduojami teršalai, kurių molekulinėje struktūroje yra neprisotinti ryšiai (dvigubas, trigubas ryšys) bei aromatinės struktūros junginiai. Oksidacijos reakcijos gali būti trijų tipų:

1. Oksidacijos - redukcijos reakcijos mechanizmas;
2. Elektrofiliųjų pakaitų reakcijos mechanizmas;
3. Ciklo prijungimo reakcijos mechanizmas.

Šio ozonavimo etapo pagrindinės reakcijos:

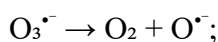
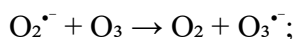
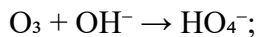


- 2 etapas. Netiesioginė oksidacijos reakcija su hidroksilo radikalais ($-OH$).

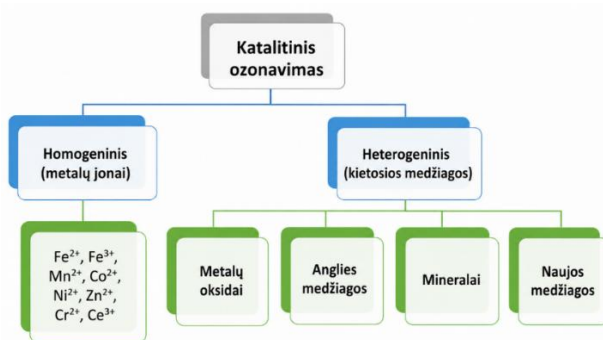
Nuotekas veikiant ozono dujomis, nuotekose formuojasi laisvieji hidroksilo radikalai ($-OH$), kurie yra itin agresyvūs reaguojant su teršalais. Kaip minėta anksčiau, šie radikalai turi aukštą redokso

potencialą, kuris yra lygūs 2,8 eV. Tai reiškia, jog radikalai turi stiprias oksidacines savybes. Šie radikalai neselektyviai gali atlikti oksidacijos reakcijas, skaidant beveik visas organinės kilmės medžiagas bei dalį neorganinės kilmės medžiagų. Šis reakcijos mechanizmas suteikia aukštą teršalų skaidymo nuotekose efektyvumą.

Šio ozonavimo etapo pagrindinės reakcijos:



Ozonavimo procesas gali būti kombinuotas kartu su kataliziniais procesais. Katalizatoriai ozonavimo procesuose naudojami, kad būtų pagerinamas darbo efektyvumas. Katalizatoriai gali būti dviejų tipų, priklausomai nuo ozonavimo proceso pobūdžio (1.7. pav.):



1.7. pav. Katalitinio ozonavimo proceso skirstymas

- Homogeniniai katalizatoriai.

Šio tipo katalizatoriai yra metalų jonai, kurie yra tirpūs rūgščioje terpėje. Jonai pagreitina ozono molekulės skilimo procesą iki hidroksilo radikalų nuotekose. Populiariausi metalų jonų, naudojami kaip katalizatoriai yra: cinko (Zn^{2+}), vario (Cu^{2+}), kobalto (Co^{2+}), mangano (Mn^{2+}) ir geležies (Fe^{3+}). Yra nemažai tyrimų, kurie parodė, kad šių katalizatorių naudojimas suteikia didelį efektyvumą skaidant organinius teršalus, kuriuos yra sunkiau skaidyti pirmame ozonavimo etape. Buvo pastebėta, kad kobalto jonų katalizatorius efektyviausiai gali katalizuoti būtent oksalo rūgštį, esant rūgštinės terpės sąlygoms ($\text{pH} = 2$). Per trumpą laiką buvo pasiektas maksimalus šios rūgšties pašalinimas iš nuotekų, kai ozono sunaudojimo efektyvumas buvo 25 %. Tačiau homogeninių katalizatorių naudojimas gali sukelti antrinę taršą nuotekose, nes dalis metalo jonų likučių lieka nuotekose, todėl jų naudojimas yra ribojamas [32].

- Heterogeniniai katalizatoriai.

Šio tipo katalizatoriai yra kietosios medžiagos, kurios yra naudojamos kaip paviršiaus plotas ozono dujoms aktyvinti ir teršalams adsorbuoti. Šie katalizatoriai yra veiksmingi rūgštinėje ir šarminėje terpėje, yra lengvai atskiriami iš nuotekų ir turi mažesnę riziką antrinei taršai susidaryti.

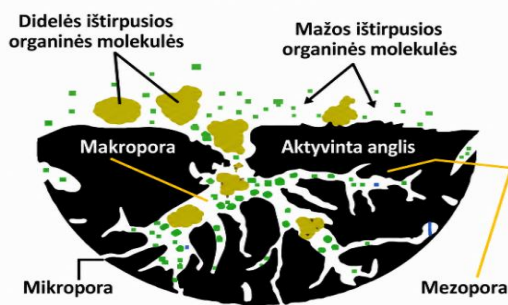
Populiariausi heterogeniniai katalizatoriai: mangano dioksidas (MnO_2), geležies oksidai (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ir aliuminio oksidai (Al_2O_3). Efektyviausiu katalizatoriumi laikomas – mangano dioksidas, nes jis naudojamas kaip ozono dujų aktyvatorius ir kaip organinių teršalų oksidatorius. Geležies oksidai yra ekologiškiausi ir dažniau randami gamtoje. Šių katalizatorių veikimo principas yra sudarytas iš kelių etapų: ozono dujų adsorbavimas ant katalizatoriaus paviršiaus ir hidroksilo radikalų susidarymas. Nuotekose esantys organiniai teršalai yra adsorbuojami ant katalizatoriaus paviršiaus, tokiu būdu vyksta tiesioginės oksidacijos reakcijos. Oksidacijos reakcijos vyksta ir ant katalizatoriaus paviršiaus, ir nuotekose. Susiformavę tarpiniai organinių teršalų produktai gali būti oksiduojami iki dar smulkesnių junginių [32].

Ozonavimo technologijos nuotekų valyklose gali būti diegiamos trijose vietose, priklausomai nuo nuotekų tipo. Gali būti diegiama technologija prieš biologinį nuotekų valymą. Tokiu būdu būtų skaidomi sunkiai skylantys junginiai į paprastesnės struktūros junginius, kurie būtų lengviau pašalinami biologinio nuotekų valymo etape. Šiuo būdu padidinamas valymo efektyvumas ir sumažinama darbo apkrova biologiniame nuotekų valymo etape. Galimas diegimas po biologinio nuotekų valymo etapo. Tada likusius teršalus būtų galima skaidyti ozono dujomis. Ozonavimo technologijos gali būti taikomos ir kaip galutinis valymo etapas, siekiant naikinti patogeninius mikroorganizmus. Šis procesas gali būti efektyvus, nes ozonas greitai skyla, tačiau yra tikimybė susidaryti bromatams, kurie yra pavojingi žmogaus sveikatai. Dėl šios priežasties turėtų būti svarstomos galimos technologijos, kad būtų sumažinti bromatų patekimas į aplinką [33].

Nors ozonavimo ir katalizinio ozonavimo technologijų diegimas nuotekų valymo procesuose dar tik plečiasi, tačiau kyla ir nemažai ateities iššūkių. Vienas iš iššūkių – ištirti katalizatorių veikimo principus, kokie veiksniai gali gerinti ar bloginti darbo efektyvumą. Prie viso to svarbu nepamiršti ekonominės dalies. Svarbu, kad katalizatoriai būtų ekonomiškai, patvarūs ir draugiški aplinkai bei būtų lengvos regeneravimo galimybės. Dar viena svarbi dalis yra išsiaiškinti ozonavimo technologijų integravimą nuotekų valyklose. Kurioje technologijos linijos vietoje yra efektyviausia diegti ozonavimo technologiją, priklauso nuo tam tikrų veiksnių. Nuotekų sudėtis, katalizatorių keliama antrinė tarša ar tarpinių produktų susidarymo procesai turi įtakos šio tipo technologijų taikymui.

1.5. Aktyvintos anglies panaudojimas mikroteršalų šalinimo efektyvumo didinimui

Vienas iš populiariausių metodų, kuris yra naudojamas mikroteršalams šalinti iš nuotekų yra granuliuotos aktyvintos anglies metodas (1.8. pav.). Ši technologija pasižymi geromis adsorbcinėmis savybėmis dideliame paviršiaus plote. Dėl šios savybės mikroteršalų šalinimo efektyvumas yra labai aukštas. Aktyvinta anglis yra viena iš geresnių adsorbentų rūšių, nes jos struktūra turi didelį paviršiaus plotą ir adsorbcija vyksta visame plote.



1.8. pav. Aktyvintos anglies adsorbcijos proceso schema

Granuliuotos aktyvintos anglies (GAA) metodo veikimo principas yra apibūdinamas adsorbcijos procesu, kuomet įvairūs organiniai junginiai yra prijungiami prie granuliuotos aktyvintos anglies paviršiaus. Tačiau GAA efektyvumas sumažėja, kuomet jau adsorbcija nebegalima. Kuomet nebelieka laisvo paviršiaus ploto adsorbuoti organiniams junginiams, granuliuota aktyvinta anglis tampa neaktyvi ir efektyvumas sumažėja. Tačiau yra galimi keli būdai, kaip ši problema gali būti išspręsta. Pirmu atveju, granuliuota aktyvinta anglis yra praplaunama, tokiu būdu dalis organinių junginių yra išplaunami iš aktyvintos anglies struktūros. GAA gali būti naudojama toliau, tačiau efektyvumas mikroteršalų šalinimui bus mažesnis, nei buvo pirmas GAA panaudojimas. Kitas atvejis – GAA metodo naudojimas kartu su mikrobiologiniu komponentu. Biologinis granuliuotos aktyvintos anglies (BGAA) – metodas, kuris susideda iš adsorbcijos ir biologinio skaidymo procesų. Granuliuota aktyvinta anglis veikia substrato principu. Mikroorganizmai prisitvirtina prie GAA paviršiaus ploto, organiniai mikroteršalai yra adsorbuojami į GAA poras. Vėliau adsorbuoti mikroteršalai yra skaidomi su mikroorganizmų pagalba. Tokiu būdu galima pastebėti ilgesnį GAA metodo naudojimo laiką ir tuo pačiu padidinti mikroteršalų skaidymo ir šalinimo efektyvumą [34].

Yra atlikta tyrimų, kurie parodė, jog tiek GAA, tiek BGAA naudojimas, nulėmė aukštus mikroteršalų šalinimo efektyvumus. Tyrimuose buvo stebėtas ištirpusios organinės anglies (IOA) kiekis ir jo pokytis nuotekose. BGAA veiksmingumas yra apibūdinamas dvejais procesais, kurie leidžia pasiekti aukštą mikroteršalų efektyvumą bei prailgina naudojimo laiką, sumažinant regeneracijos poreikį. Taip pat yra pastebėtų rezultatų, kurie parodė, kad BGAA efektyvumas gali padidėti su laiku. Kadangi mikrobiologinė kolonija turi galimybę prisitaikyti prie specifinių nuotekų srauto ir organinių teršalų koncentracijų. Dėl šių savybių granuliuotos aktyvintos anglies adsorbcija yra laikoma daug žadančia technologija ketvirtinio nuotekų valymo etape, ypač šalinant sudėtingus mikroteršalus, tokius kaip vaistinius preparatus ar kitus sunkiai šalinamus organinius junginius [34].

Apžvelgus granuliuotos aktyvintos anglies ypatumus ir veikimo mechanizmą, galima išskirti šios technologijos privalumus ir trūkumus:

Privalumai:

- aktyvintos anglies didelis adsorbcinis paviršiaus plotas ir didelis porų skaičius (paviršiaus plotas yra $\sim 950 \text{ m}^2/\text{g}$, o porų dydis – $2,2 \text{ nm}$);
- universalumas šalinant skirtingus organinius junginius iš nuotekų (turi savybę adsorbuoti įvairaus tipo organinius mikroteršalus);
- ilgas veikimo laikotarpis (priklausomai nuo nuotekų sudėties, vidutis granuliuotos aktyvintos anglies naudojimo laikotarpis – 12 savaičių);
- aukštas mikroteršalų šalinimo efektyvumas (mikroteršalų šalinimo efektyvumas gali siekti apie 98 %) [35].

Trūkumai:

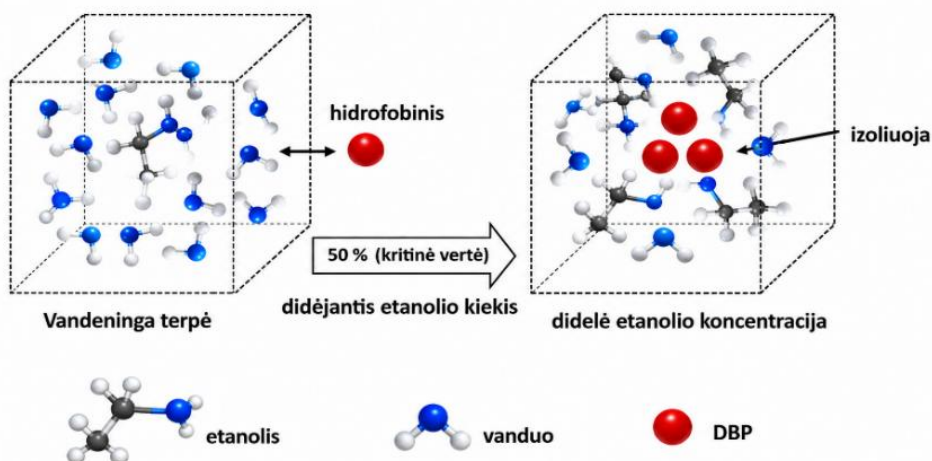
- poreikis regeneruoti GAA (pasiekus maksimalią adsorbavimo ribą, reikia atlikti GAA praplovimą);
- GAA pakeitimas į naują (pasiekus 12 savaičių ribą, stebimas GAA efektyvumas, jei jis mažėja – reikia keisti granuliuotą aktyvintą anglį);
- galimos GAA sąveikos su junginiais (nuotekose gali būti ir organinių, ir neorganinių junginių, kurie gali slopinti tam tikrų medžiagų adsorbciją) [35].

1.5.1. Panaudotos granuliuotas aktyvintos anglies regeneravimo galimybės

Aktyvintos anglies metodas yra vienas iš efektyvių adsorbicija paremtu metodų, skirtų pašalinti mikroteršalus iš nuotekų. Tačiau siekiant išvengti tolimesnės adsorbuotų mikroteršalų sklaidos, pastaruoju metu vis daugiau dėmesio yra skiriama ne tik aktyvintos anglies adsorbcinio efektyvumui didinti, bet ir jos regeneravimui bei pakartotiniam panaudojimui. Tokiu būdu būtų pasiekiami tvaresni žiedinės ekonomikos sprendimai. Mokslinėje literatūroje yra pabrėžiama, kad aktyvintos anglies atgavimas ir regeneravimas padėtų sumažinti pirminių žaliavų poreikį bei susidarantių atliekų kiekį [36].

Farmacinės medžiagos ir jų metabolitai yra organiniai junginiai, kurie gerai adsorbuojasi ant aktyvintos anglies paviršiaus, todėl aktyvintos anglies metodas yra tinkamas naudoti. Tačiau adsorbcinė geba aktyvintos anglies sumažėja ir tada reikia priimti technologinius sprendimus. Vienas iš sprendimų yra regeneracija. Literatūroje yra minimas vienas iš naujausių ir efektyviausių regeneracijos būdų – mikrobangų technologija. Šis metodas yra paremtas aktyvintos anglies paviršiaus šildymu elektromagnetinėmis bangomis. Šiluminis šokas sukelia farmacinių medžiagų skilimą ir atskyrimą iš anglies porų. Šis metodas leidžia nuo 70 % iki 90 % atkurti aktyvintos anglies sorbcines savybes [37].

Ftalatų atveju yra ypač svarbu parinkti tinkamą regeneracijos būdą. Ftalatų esteriai (dietilo ftalatas, dibutilo ftalatas, di(2-etilheksil)ftalatas) gerai adsorbuojasi į aktyvintos anglies poras dėl hidrofobinių savybių [38]. Todėl regeneracijai taikomas dažniausiai literatūroje minimas būdas – tirpiklių plovimo metodas, kuris yra paremtas alkoholinių tirpiklių (etanolio) panaudojimo praplauti ftalatais užterštą aktyvintą anglį. Etanolis sumažina ftalatų adsorbiciją ant anglies porų ir atskiria ftalatų junginius nuo anglies paviršiaus. Metodo veikimo principas pavaizduotas 1.9. paveiksle.



1.9. pav. Ftalatų šalinimas iš aktyvintos anglies porų naudojant etanolio tirpalą

Remiantis moksliniame straipsnyje aprašytais tyrimais galima teigti, kad naudojant etanolio tirpalą, nuo 70 % iki 90 % ftalatų adsorbicija aktyvintos anglies porose sumažėja iki 10 %. Tai reiškia, kad šis metodas leidžia pašalinti iki 90 % ftalatų iš anglies porų ir atkurti aktyvintos anglies adsorbcines savybes [39].

Tačiau PFAS junginių išplovimas iš anglies porų kelia didesnių iššūkių dėl savo cheminių ir terminio stabilumo savybių. Dėl šių savybių reikia metodo su sudėtingomis ir agresyviomis sąlygomis.

Literatūroje pabrėžiama, kad tradiciniai metodai, tokie kaip tirpiklių regeneracijos ar žemos temperatūros oksidacijos metodai yra neveiksmingi šiems junginiams. Efektyviausias PFAS skaidymo būdas – aukštos temperatūros apdorojimas (virš 700 laipsnių temperatūros). Šio proceso metu PFAS junginių skilimas vyksta iki neorganinių fluoridų, kurie yra nekenksmingi aplinkai [40].

Apibendrinant, aktyvintos anglies regeneracija yra galima, siekiant iš anglies porų pašalinti farmacinius ir ftalatų junginius. Tačiau jei aktyvintos anglies porose yra adsorbuoti PFAS junginiai ir aktyvinta anglis yra praradus sorbcines savybes, ši anglis turės būti saugiai utilizuota aukštoje temperatūroje, siekiant išvengti antrinės taršos mikroteršalais ir ilgalaikės rizikos aplinkai.

1.6. Literatūros apžvalgos santrauka

Literatūros apžvalgoje aprašoma mikroteršalų grupių: PFAS, farmacinių medžiagų, ftalatų ir mikroplastikų grėsmė aplinkai ir žmogaus sveikatai. Analizėje yra akcentuojama, kad vis dažniau mikroteršalai mažomis koncentracijomis yra aptinkami visose aplinkos matricose. Dėl to būtina plėtoti technologinius sprendimus, kurie būtų efektyvūs, siekiant šalinti įvairius pavojingus organinius junginius. Dabartinės naudojamos nuotekų valymo technologijos nėra pakankamai efektyvios šalinant mikroteršalus iš nuotekų. Todėl ketvirtinis nuotekų valymas tampa privalomu etapu, siekiant spręsti šią problemą. ES atnaujintoje miesto nuotekų direktyvoje aiškiai įvardinama esama problema ir ragina visas ES šalis diegti ketvirtinio nuotekų valymo technologijas nuotekų valyklose. Ši apžvalga suteikia žinių, siekiant plėtoti tolimesnius tyrimus, kad būtų pasiekiamas ekonomiškiausias ir didžiausias kombinuotos ketvirtinio nuotekų valymo technologijos mikroteršalų šalinimo efektyvumas. Šių tyrimų tikslas yra svarbus tiek aplinkos apsaugos, tiek visuomenės sveikatos atžvilgiu.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

Šiame baigiamajame projekte pristatomas tyrimas, finansuotas EMPEREST tarptautinio projekto lėšomis, pagal „Interreg Baltic Sea region 2021–2027“ programą. Projektas yra skirtas spręsti augančią mikroteršalų problemą Baltijos jūros regione. Projekto tikslas yra didinti miestų nuotekų valymo sistemų pasirengimą diegti pažangias ketvirtinio valymo technologijas, kurios yra skirtos mikroteršalų šalinimui. EMPEREST projekte kuriami ir realiomis sąlygomis testuojami mobilūs pilotiniai ketvirtinio nuotekų valymo įrenginiai. Tokiu būdu yra vertinamas jų technologinis, aplinkosauginis ir ekonominis potencialas. Apibendrinti projekto rezultatai virsta rekomendacijomis savivaldybėms ir nuotekų valymo įmonėms Baltijos jūros regione.

2.1. Tyrimo planas ir analizuojami parametrai

Tyrimo metu buvo vykdoma 10 testavimų serijų su skirtingomis proceso sąlygomis. Sąlygos, kurios buvo keičiamos:

- ozono koncentracija (O_3 , g O_3/m^3);
- kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje (KT O_3 , min);
- kontakto su granuluota aktyvinta anglimi įkrovos trukmė (KĪT GAA, min).

Proceso sąlygų parinkimas priklausė nuo kelių faktorių. Esminis tikslas buvo pasiekti ne mažesni nei 80 % išvalymo efektyvumą farmacinių junginių atžvilgiu, kaip ir reikalauja nauja miesto nuotekų valymo direktyva. Kitas svarbus tikslas – kartu pasiekti ir geriausią ekonominę efektyvumą.

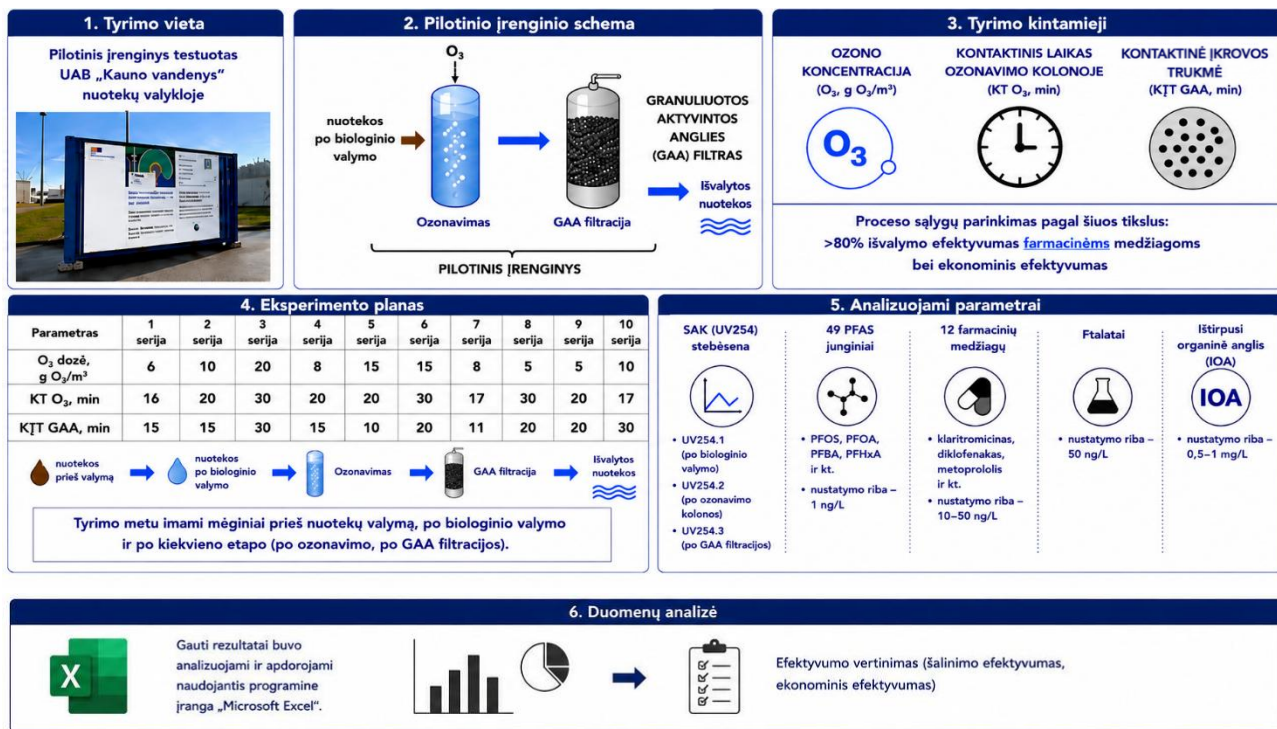
2.1. lentelė. Eksperimento plano duomenys

Parametras	1 serija	2 serija	3 serija	4 serija	5 serija	6 serija	7 serija	8 serija	9 serija	10 serija
O_3 dozė, g O_3/m^3	6	10	20	8	15	15	8	5	5	10
KT O_3 , min	16	20	30	20	20	30	17	30	20	17
KĪT GAA, min	15	15	30	15	10	20	11	20	20	30

Kiekvienos testavimo serijos metu buvo imami mėginiai prieš nuotekų valymą ir po kiekvieno technologinio etapo (po biologinio valymo, po ozonavimo kolonos, po GAA filtracijos). Mėginių analizuojami parametrai:

- spektrinės absorbcijos koeficiento (SAK) verčių stebėseną realiuoju laiku: UV254.1 (po biologinio valymo), UV254.2 (po ozonavimo kolonos), UV254.3 (po GAA filtracijos).
- 49 PFAS junginiai (PFOS, PFOA, PFBA, PFHxA ir kt.; nustatymo riba – 1 ng/L).
- 12 farmacinių medžiagų (klaritromicinas, diklofenakas, metoprololis ir kt.; nustatymo riba – 10–50 ng/L).
- ftalatai (nustatymo riba – 50 ng/L).
- ištirpusi organinė anglis (IOA).

Gauti rezultatai buvo analizuojami ir apdorojami naudojantis programine įranga „Microsoft Excel“. Tyrimo planas grafiškai pavaizduotas paveiksle (2.1. pav.).



2.1.pav. Tyrimo planas ir analizuojami parametrai

2.2. Ištirpusios organinės anglies koncentracijos nustatymo metodas

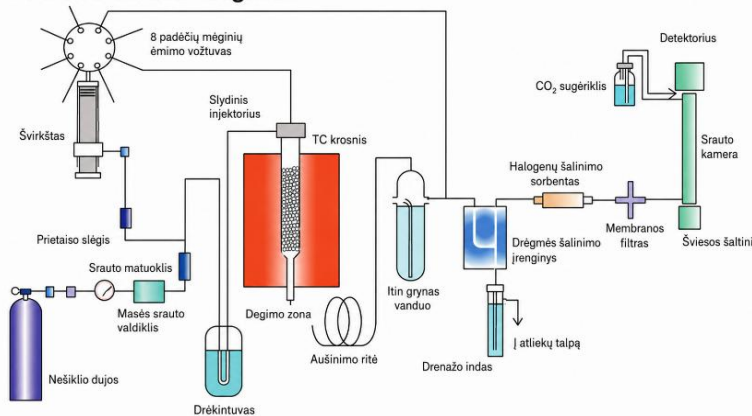
Ištirpusios organinės anglies (IOA) koncentracijos nustatymui buvo naudojamas ISO 8245:1999 metodas. Analizė buvo atliekama Kauno technologijos universiteto Aplinkosaugos technologijos katedros laboratorijoje. Analizės matavimo paklaidos paprastai siekia ± 5 –10 %.

Ištirpusios organinės anglies (IOA) mėginių tara, pagal standartą, yra plastikiniai 50 mL mėgintuvėliai. Mėginių tara turi būti sterili. Iki transportavimo šie mėginiai turi būti laikomi šaldytuve, o transportavimo metu laikomi temperatūrą palaikančiame šaltkrepyje, kartu su šaldymo elementais. Mėginių laikymas ne šaldytuve, gali sukelti mikrobiologinį aktyvumą ir ištirpusios organinės anglies koncentracijos sumažėjimą. Visų reikalavimų laikymasis yra būtinas, nes jei mėginys bus laikomas ir transportuojamas neteisingai, analizės rezultatai gali būti netikslūs.

Analizei naudojamas bendrosios organinės anglies TOC-L analizatorius (Shimadzu corp., Japonija). Paveiksle (2.2. pav.) pavaizduotas analizatorius ir jo veikimo principas.



TOC-VCSN srauto diagrama



2.2.pav. TOC-L analizatorius ir jo veikimo principas

Naudojami reagentai:

Sieros rūgštis 4M (H_2SO_4), azoto dujos (N_2).

Naudojama aparatūra:

TOC-L analizatorius (Shimadzu corporation).

Metodo atlikimo eiga:

Prieš pradėdant analizę mėginiai yra kruopščiai paruošiami. Mėginiai yra sušildomi iki kambario temperatūros ir į kiekvieną mėginį įlašinama po 1 lašą 4M sieros rūgšties (H_2SO_4). Mėginiai yra kaitinami, kol pradeda intensyviai kilti burbuliukai, ir vėliau yra aeruojami su azoto dujomis apie 1 minutę laiko. Tokiu būdu iš mėginių yra pašalinama karbonatuose ir hidrokarbonatuose esanti neorganinė anglis. Po aeravimo mėginiai yra atvėsunami šaltu vandeniu.

Nustatant IOA koncentraciją yra naudojamas TOC-L analizatorius, kuris veikia pagal $680^{\circ}C$ katalitinės degimo oksidacijos principą. Mėginyje esantys organiniai junginiai yra oksiduojami iki anglies dioksido dujų. Naudojant nedispersinį infraraudonųjų spindulių detektorių (NDIR) yra nustatoma anglies dioksido koncentracija. Mėginys yra įvedamas į analizės sistemą, kuri gali veikti pagal pasirinktą režimą. Ištirpusios organinės anglies koncentracija gali būti nustatyta tiesiogiai, kuomet mėginys patenka į deguonies prisotintą srautą, praeina pro platinos katalizatoriumi užpildytą aukštatemperatūrinę degimo kamerą. Šioje kameroje anglies junginiai yra pilnai oksiduojami iki anglies dioksido dujų. Susidariusios dujos išvalomos nuo drėgmės ir patenka į NDIR detektorių. Gautas signalas iš detektoriaus yra konvertuojamas į anglies koncentraciją pagal kalibracinę kreivę. TOC-L pasižymi plačia matavimo riba, kuri yra nuo $\mu g/L$ iki dešimčių tūkstančių mg/L [41].

2.3. Mikroteršalų koncentracijos nustatymo metodai

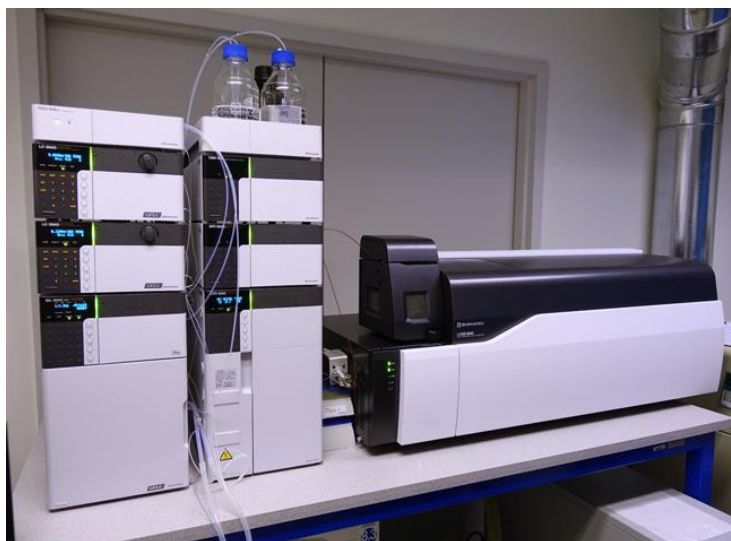
Mikroteršalų koncentracijos nustatymui nuotekų mėginiai buvo imti: prieš nuotekų valymą, po biologinio nuotekų valymo, po ozonavimo kolonos, po granuliuotos aktyvios anglies (GAA) filtrų. Surinkti mėginiai buvo siunčiami į laboratorinį servisą „Measurlabs“ Suomijoje. Mikroteršalų koncentracijos nustatymui buvo naudojami specializuoti metodai, priklausomai nuo mikroteršalų tipo.

2.3.1. PFAS koncentracijų nustatymo metodas

Tyrimų metu buvo analizuojami 49 PFAS junginiai. Koncentracijos aptikimo ribos yra 1–2 ng/L. PFAS analizės matavimo paklaidos LC-MS/MS metodu akredituotose laboratorijose paprastai siekia ± 5 –10 %, ypač esant koncentracijoms arti aptikimo ribos [52]. PFAS junginių sąrašas yra pateikiamas 1. priede.

PFAS mėginių tara pagal standartus yra 250 mL plastikiniai didelio tankio polietileno (HDPE) buteliukai. Iki transportavimo šie mėginiai turi būti laikomi šaldytuve. Transportavimo metu laikyti temperatūrą sulaikančiame šaltkrepyje, kartu su šaldymo elementais. Laikant mėginius ne šaldytuve, PFAS mėginiuose gali lengvai adsorbuotis ant plastikinių butelių sienelių bei papildomi temperatūrų svyravimai gali sukelti mikrobiologinį aktyvumą. Visų reikalavimų laikymasis yra būtinas, nes jei mėginys bus laikomas ir transportuojamas neteisingai, analizės rezultatai gali būti netikslūs.

PFAS junginių koncentracijos nustatomos naudojant skysčių chromatografijos su tandemine masių spektrometrija metodą (LC-MS-MS). Šiam metodui reikalinga aparatūra pavaizduota paveiksle (2.3. pav.).



2.3. pav. Skysčių chromatografas su tandeminiu masių spektrometru (LC-MS-MS)

PFAS junginių koncentracijos nustatomos pagal EPA1633 metodą. Mėginių analizė turi būti atliekama per 14 dienų nuo mėginio paėmimo dienos [42].

Naudojami reagentai:

Metodui skirtas metanolis, acetonitrilas, distiliuotas vanduo (be PFAS), amonio acetatas (5 mM), skruzdžių arba acto rūgštis, amonio hidroksidas (0,1 %), izotopiškai pažymėti PFAS standartiniai tirpalai [42].

Naudojama aparatūra:

- 1) kietos fazės ekstrakcijos sistema – Vacuum Manifold 12-part;
- 2) skysčių chromatografas – Water acquity UPLC;
- 3) masės spektrometras – Sciex 6500+ QTRAP;
- 4) programinė įranga – MassHunter Agilent [42].

Metodo atlikimo eiga:

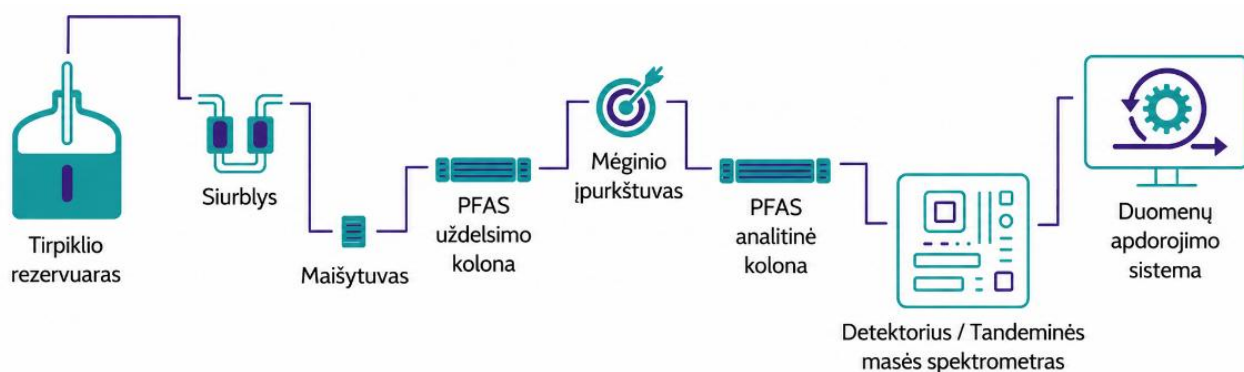
Analizė pradedama nuo mėginių paruošimo, kuomet į mėginius pridedami izotopiškai pažymėti PFAS junginiai, kurie yra naudojami kaip vidiniai standartai kiekybiniam rezultatų įvertinimui. Taip pat svarbu sureguliuoti pH iki maždaug 3–4 vertės, naudojant skruzdžių arba acto rūgštį. Tokiu būdu sumažinama matricos įtaka ir užtikrinamas geras ekstrakcijos efektyvumas.

Kada mėginiai paruošti, kitas etapas – kietosios fazės ekstrakcija. Šio etapo tikslas – sukcentruoti PFAS junginius bei pašalinti organinius ir neorganinius junginius. Naudojant silpno anijonų mainų (WAX) kasetes, jos vėsina metanolio ir distiliuotu vandeniu. Vėliau pro kasetę vienodu srautu 5 mL/min praleidžiamas mėginys. Išplauta kasetė yra džiovinama azoto sraute arba vakuume. PFAS junginiai yra išplaunami su metanolio, o gautas eliuentas koncentruojamas garinant azotu iki maždaug 0,5 L tūrio. Po to praskiedžiamas su 1 mL metanolio ir vandeniu atitinkamai santykiu 50:50. Šis tirpalas jau yra tinkamas injekcijai į skysčių chromatografą.

Paruošto mėginio analizė vykdoma su skysčių chromatografu, kuris yra prijungtas prie trigubo kvadrupolio masių spektrofotometro. C18 tipo kolonėlėje vyksta chromatografinis atskyrimas, kuriame yra naudojamas metanolio ir amonio acetato vandeninio tirpalo mišinys – mobilioms fazėms. Atskyrimas kolonėlėje vyksta pagal PFAS junginių grandinių ilgus. Tada jie patenka į masių spektrofotometrą, kuriame yra jonizuojami neigiamo jonų režimu.

Masės spektrometras veikia dvigubu masės filtravimo režimu (MRM režimu). Pirmas kvadrupolis atranka tikslus molekulinis jonus, o antrasis skirtas fragmentacijai. Trečiasis skirtas registruoti susidariusius fragmentus, užtikrinant didelį PFAS nustatymo specifiskumą ir jautrumą. Kiekybinė analizė yra paremta kalibracinės kreivės metodu. Kreivė sudaryta iš kelių standartinių tirpalų (0,5–50 ng/L). Vidiniai standartai yra skirti kompensuoti signalo svyravimus bei mėginių paruošimo nuostolius [42].

Gautus signalus apdoroja programinė įranga. Pradžioje patikrinami kokybės kontrolės mėginiai, kurie yra vadinami laboratoriniais tuščiais mėginiais, o vėliau ir papildytieji mėginiai bei kalibravimo kontrolės taškų. Galutinės PFAS junginių koncentracijos yra apskaičiuojamos pagal vidinių standartų atsaką. Galutiniai rezultatai yra pateikiami ng/L vienetais. Šiam metodui reikalingos aparatūros schema pavaizduota paveiksle (2.4. pav.).



2.4. pav. Skysčių chromatografo su tandeminiu masių spektrometru (LC-MS-MS) schema

2.3.2. Farmacinių medžiagų koncentracijos nustatymo metodas

Pagal atnaujintą miesto nuotekų valymo direktyvos prioritetinių medžiagų sąrašą, farmacinių medžiagų sąrašas yra suskirstytas į dvi kategorijas. Šis sąrašas yra pateiktas 1.1 skyriuje. Šio projekto metu analizuotos farmacinės medžiagos yra pateikiamos 2.2. lentelėje. Šios medžiagos yra laikomos direktyvoje prioritetinėmis. Farmacinių medžiagų koncentracijos aptikimo ribos - 0,005–0,05 µg/L. Įprastinė farmacinių junginių analizės rezultatų paklaida siekia $\pm 3 - 15$ %, priklausomai nuo junginio ir mėginio matricos [43].

2.2. lentelė. Direktyvoje minimų farmacinių medžiagų analizės paketas

Nr.	Pavadinimas	Tarptautinis pavadinimas	CAS Nr.	Cheminė formulė
1	Amisulpridas	Amisulpride	71675-85-9	C ₁₇ H ₂₇ N ₃ O ₄ S
2	Karbamazepinas	Carbamazepine	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
3	Citalopramas	Citalopram	59729-33-8	C ₂₀ H ₂₁ FN ₂ O
4	Klaritromicinas	Clarithromycin	81103-11-9	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃
5	Diklofenakas	Diclofenac	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
6	Hidrochlorotiazidas	Hydrochlorothiazide	58-93-5	C ₇ H ₈ ClN ₃ O ₄ S ₂
7	Metoprololis	Metoprolol	37350-58-6	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
8	Venlafaksinas	Venlafaxine	93413-69-5	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂
9	Benzotriazolas	Benzotriazole	95-14-7	C ₆ H ₅ N ₃
10	Kandesartanas	Candesartan	139481-59-7	C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₃
11	Irbesartanas	Irbesartan	138402-11-6	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O
12	4-metilbenzotriazolas / 6-metilbenzotriazolas	4-methylbenzotriazole / 6-methylbenzotriazole	136-85-6 / 29878-31-7	C ₇ H ₇ N ₃

Farmacinių medžiagų mėginiai pagal standartą turi būti pristatyti analizei 50 mL rudo stiklo buteliukuose. Iki transportavimo šie mėginiai turi būti laikomi šaldytuve. Transportavimo metu laikyti temperatūrą palaikančiame šaltkrepyje, kartu su šaldymo elementais. Laikant mėginius ne šaldytuve, mėginiuose esančios farmacinės medžiagos gali lengvai adsorbuotis ant stiklinių butelių sienelių bei papildomi temperatūrų svyravimai gali sukelti mikrobiologinį aktyvumą. Rudo stiklo tara yra būtina, nes rudas stiklas apsaugo nuo UV ar matomos šviesos. Farmacinių medžiagų mėginius veikiant UV ar matoma šviesa galima sudaryti palankias sąlygas fotocheminiam skilimui. Visų reikalavimų laikymasis yra būtinas, nes jei mėginys bus laikomas ir transportuojamas neteisingai, analizės rezultatai gali būti netikslūs.

Farmacinių medžiagų koncentracijos nustatomos naudojant skysčių chromatografijos su tandemine masių spektrometrija metodą (LC-MS-MS). Šio metodo reikalinga aparatūra pavaizduota 2.2.1. skyriuje. Nors aparatūra naudojama tokia pati, tačiau skiriasi analizės atlikimo eiga ir naudojami reagentai. Farmacinių medžiagų koncentracijos nustatomos pagal EPA1694 metodą.

Naudojami reagentai:

Metanolis, acetonitrilas, distiliuotas vanduo, amonio acetatas (5 mM), skruzdžių rūgštis (0,1 %), natrio hidroksidas, izotopiškai pažymėti vidiniai standartiniai tirpalai (pvz.: d₅ - diklofenakas) [43].

Naudojama aparatūra:

1) kietos fazės ekstrakcijos sistema – Vacuum Manifold 12-part;

- 2) skysčių chromatografas – Water acquity UPLC;
- 3) masės spektrometras – Sciex 6500+ QTRAP;
- 4) programinė įranga – MassHunter Agilent [43].

Metodo atlikimo eiga:

Metodo eiga prasideda nuo mėginio paruošimo. Įprastai analizei užtenka 50 mL nuotekų mėginio, kuris yra filtruojamas per 0,45 µm membraninį filtrą. Tokiu būdu atskyrus suspenduotas daleles į kiekvieną mėginį įpilama izotopiškai pažymėtų vidinių standartinių tirpalų. Kuomet mėginiai paruošti, toliau galima pradėti kietosios fazės ekstrakciją.

Šio etapo metu farmaciniai junginiai sukonzentruojami ir pašalinami šalutiniai junginiai. Pro kolonėlę pastoviu greičiu praleidžiamas visas mėginio tūris. Po to kasetė yra praplaunama su vandeniu ir džiovinama azoto dujų srautu. Junginiai eliuojami 5-10 mL su metanolio ar acetonitrilo. Gautas produktas yra išgarinamas azoto dujų sraute praskiedžiant su 1 mL metanolio ir vandeniu atitinkamai santykiu 50:50.

Vėliau mėginys yra analizuojamas skysčių chromatografu, naudojant C18 tipo kolonėles bei naudojant buferinį tirpalą. Skirtingai nei PFAS analizei naudojamas neigiamo jonų režimas. Farmaciniams junginiams analizuoti yra naudojamas teigiamų jonų režimas, nes dauguma farmacinių junginių turi bazinių savybių.

Junginiai patenka į trigubo kvadrupolio masių spektrometrą. Pirmasis kvadrupolis atrenka tikslinį molekulinį joną, antrasis jį fragmentuoja ir trečiasis – aptinka susidariusį fragmentą. Kiekybinė analizė yra paremta kalibracinės kreivės metodu. Kreivė sudaryta iš kelių standartinių tirpalų (0,005-0,05 µg/L).

Gautus signalus apdoroja programinė įranga. Pradžioje patikrinami kokybės kontrolės mėginiai, kurie yra vadinami laboratoriniais tuščiais mėginiais, o vėliau ir papildytieji mėginiai bei kalibravimo kontrolės taškų. Galutinės farmacinių junginių koncentracijos yra apskaičiuojamos pagal vidinių standartų atsaką. Galutinių rezultatai yra nustatomi µg/L vienetais [43].

2.3.3. Ftalatų koncentracijos nustatymo metodas

Analizuotų ftalatų junginių sąrašas yra pateikiamas 2.3 lentelėje. Ftalatų koncentracijos aptikimo riba - 0,05 µg/L. Ftalatų junginiai yra individualiai analizuojami naudojant dujų chromatografijos su masių spektrometrija metodu (GC-MS). Ftalatų analizės paklaidos dažniausiai vertinamos ±20–30 %. Ši paklaida apima tiek instrumentinę analizės dalį, tiek mėginių paruošimo ir laikymo metu atsirandančius nuostolius. Tačiau tik instrumentinės analizės paklaida yra ± 7–15 %. Ftalatų mėginiams yra naudojamas dujų chromatografas, nes ftalatai pasižymi lakiomis savybėmis, todėl skysčių chromatografas būtų netinkamas naudoti šių junginių analizei atlikti.

2.3. lentelė. Ftalatų analizės paketas

Nr.	Pavadinimas	Tarptaunis pavadinimo ir jo sutrumpinimas	CAS Nr.	Cheminė formulė
1	Dimetilo ftalatas	Dimethyl phthalate (DMP)	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
2	Dietilo ftalatas	Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄

2.3.lentelės tęsinys. Ftalatų analizės paketas.

Nr.	Pavadinimas	Tarptautinis pavadinimo ir jo sutrumpinimas	CAS Nr.	Cheminė formulė
3	Di-n-propilo ftalatas	Di-n-propyl phthalate (DnPP)	131-16-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₄
4	Di-n-butilo ftalatas	Di-n-butyl phthalate (DBP)	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
5	Diizobutilo ftalatas	Diisobutyl phthalate (DIBP)	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
6	Dipentilftalatas	Dipentyl phthalate (DPP)	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄
7	Di-n-oktilo ftalatas	Di-n-octyl phthalate (DNOP)	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
8	Di(2-etilheksil)ftalatas	Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
9	Benzilbutilftalatas	Benzyl butyl phthalate (BBP)	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄
10	Dicikloheksilftalatas	Dicyclohexyl phthalate (DCHP)	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄

Pagal standartą ftalatų mėginiai turėtų būti pristatyti 1000 mL rudo stiklo buteliukuose. Iki transportavimo šie mėginiai turi būti laikomi šaldytuve. Transportavimo metu laikyti temperatūrą palaikančiame šaltkrepyje, kartu su šaldymo elementais. Rudo stiklo tara yra būtina, nes rudas stiklas apsaugo nuo UV ar matomos šviesos. Ftalatų mėginius veikiant UV ar matoma šviesa galima sudaryti palankias sąlygas fotocheminiam skilimui. Be to, plastinių kamščių sudėtyje yra ftalatų, todėl jų kontaktas su ftalatų mėginiais turi būti atskirtas aliuminio folija. Ši veikia kaip barjeras ir neleidžia vykti papildomų ftalatų difundavimui į mėginio tūrį. Visų reikalavimų laikymasis yra būtinas, nes jei mėginys bus laikomas ir transportuojamas neteisingai, analizės rezultatai gali būti netikslūs.

Tačiau ftalatų mėginių analizė prieš nuotekų valymą buvo atliekama Lietuvoje, nes Suomijos laboratorijoje negalėjo atlikti šios analizės dėl nuotekų matricos apribojimų. Į Suomiją buvo siųsti likusieji ftalatų mėginiai (po biologinio nuotekų valymo, po ozonavimo ir po GAA). Lietuvoje ftalatų analizės naudotas metodas - LST EN ISO 18856:2005. Suomijoje ftalatų junginių koncentracijos nustatomos pagal EPA8270e metodą. Mėginių analizė turi būti atliekama per 14 dienų nuo mėginio paėmimo datos [44].

Naudojami reagentai:

Dichlormetanas, n-heksanas, acetonas, natrio sulfatas, silicio dioksidas, izotopiškai pažymėti vidiniai standartiniai tirpalai (pvz.: d₄ - DBP) [44].

Naudojama aparatūra:

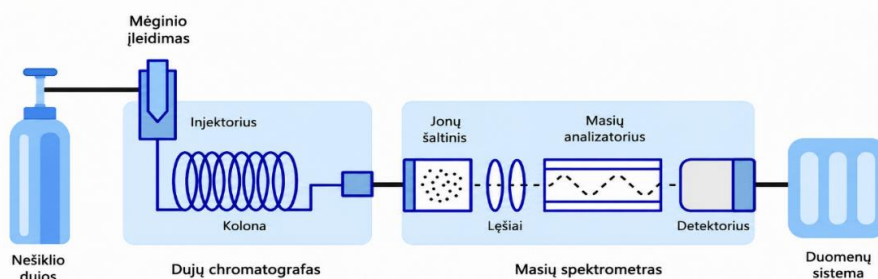
- 1) ekstrakcijos sistema – Biotage SPE Dry 96;
- 2) skysčių chromatografas – Agilent 7890B;
- 3) masės spektrometras – Agilent 5977B MSD;
- 4) programinė įranga – MassHunter Agilent [44].

Metodo atlikimo eiga:

Metodas prasideda nuo mėginio paruošimo. Šie mėginiai yra ekstrahuojami dichlormetanu (DCM) arba n-heksanu naudojant skysčio-skysčio ekstrakcijos metodą. Vėliau mėginys turi būti prafiltruotas su natrio sulfatu, jog būtų pašalinta drėgmė iš mėginio. Jeigu reikalinga, mėginys gali būti pravalomas silicio dioksido kolonėlėje. Tuomet mėginys yra koncentruojamas su vidiniais standartais (pvz.: d₄ - DBP), kad padėtų gauti tikslesnį rezultatą.

Mėginys analizuojamas dujų chromatografe, kuomet 1 μL ekstrakto yra suleidžiama į dujų chromatografą su kapiliarine kolonėle. Vėliau mėginys yra kaitinamas 250 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, kad nuotekų mėginys taptų dujų būsenos. Tada mėginio garus inertinės dujos (paprastai naudojamos helio dujos) stumia per kolona. Kolonoje laipsniškai keliama temperatūra tam, kad junginiai atsiskirtų pagal lakumą ir sąveika su stacionare faze, pasireiškiančia skirtingais sulaikymo laikais (RT).

Atskirti ftalatų junginiai patenka į masių spektrometrą, kur jie yra jonizuojami elektronų smūgio būdu. Proceso metu susidarantys jonai fragmentuojami, o spektrometro detektorius registruoja masės-krūvio santykį (m/z). Ftalatų junginių identifikacija yra atliekama lyginant junginių sulaikymo laikus ir masių spektrus su kalibraciniais ftalatų standartais ir esamais įrašais NIST bibliotekoje. Kiekybinė analizė paprastai nustatoma pagal kalibracinės kreivės metodą. Kalibracinei kreivei sudaryti yra naudojami 5-7 taškai, 0,05–5 $\mu\text{g/L}$ koncentracijų intervale. Šiam metodui reikalingos aparatūros schema pavaizduota paveiksle (2.5. pav.). Gauti rezultatai yra apdorojami duomenų analizės programinėje įrangoje – MassHunter Agilent. Gautos koncentracijos yra nustatomos $\mu\text{g/L}$ [44].



2.5. pav. Dujų chromatografo su masių spektrometro (GC-MS) schema

2.4. Daugiakriterinis svertinis metodas

Siekiant nustatyti kurios serijos taikytos proceso sąlygos (ozono koncentracija gO_3/m^3 , kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje KT O_3 , min., kontaktinė įkrovos trukmė $\text{K}\dot{\text{I}}\text{T GAA}$, min.) pasižymėjo geriausiu mikroteršalų skaidymo, šalinimo efektyvumu ir procesinių sąnaudų balansu buvo pasirinktas – svertinis daugiakriterinis vertinimo metodas [45]. Šis metodas yra paprastas ir dažnai naudojamas praktikoje, siekiant atrasti geriausias proceso sąlygas. Svarbu nustatyti serijų galutinius procesų efektyvumus ir įvertinti proceso sąnaudas, kad būtų galima atlikti serijų lyginimą per gautus efektyvumo/ sąnaudų santykius.

Prieš pradedant rezultatų apdorojimą, svarbu nusistatyti minimalias ir maksimalias reikšmes visoms vertinamoms sąlygoms ir kiekvienai serijai atitinkamai perskaičiuot reikšmių normalizavimo vertes [45]:

1. mikroteršalų pašalinimo efektyvumas – $E_{\min} = x \%$; $E_{\max} = y \%$.
2. ozono dujų koncentracija (gO_3/m^3) – $\text{O}_3 = 5 \text{ g/m}^3$; $\text{O}_3 = 20 \text{ g/m}^3$.
3. kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje (KT O_3 , min) – $\text{KT}_{\min} = 16 \text{ min.}$; $\text{KT}_{\max} = 30 \text{ min.}$
4. kontaktinė su GAA trukmė ($\text{K}\dot{\text{I}}\text{T GAA}$, min) - $\text{K}\dot{\text{I}}\text{T}_{\min} = 10 \text{ min.}$; $\text{K}\dot{\text{I}}\text{T}_{\max} = 30 \text{ min.}$

Pašalinimo efektyvumo reikšmės normalizavimas:

$$E_{\text{norm}} = \frac{E_x - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}}; \quad (1)$$

čia E_x - vertinamas serijos (mikroteršalų vienos grupės) pašalinimo efektyvumas, %; E_{min} - visų serijų gautas mažiausias (mikroteršalų vienos grupės) pašalinimo efektyvumas, %; E_{max} - visų serijų gautas didžiausias (mikroteršalų vienos grupės) pašalinimo efektyvumas, %.

Ozono dujų koncentracijos reikšmės normalizavimas:

$$O_{3norm} = \frac{O_{3max} - O_{3x}}{O_{3max} - O_{3min}}; \quad (2)$$

čia O_{3x} - vertinama serijoje parinkta ozono koncentracija, g/m³; O_{3min} - visų serijų parinkta mažiausia ozono koncentracija, g/m³; O_{3max} - visų serijų parinkta didžiausia ozono koncentracija, g/m³.

Kontaktinės trukmės (ozonavimo kolonoje) reikšmės normalizavimas:

$$KT_{norm} = \frac{KT_{max} - KT_x}{KT_{max} - KT_{min}}; \quad (3)$$

čia KT_x - vertinama serijoje parinkta kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje, min.; KT_{min} - visose serijose naudota trumpiausia kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje, min.; KT_{max} - visose serijose naudota ilgiausia kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje, min.

Kontaktinės su GAA trukmės reikšmės normalizavimas:

$$K\dot{I}T_{norm} = \frac{K\dot{I}T_{max} - K\dot{I}T_x}{K\dot{I}T_{max} - K\dot{I}T_{min}}; \quad (4)$$

čia $K\dot{I}T_x$ - vertinama serijoje parinkta kontaktinė įkrovos trukmė GAA filtruose, min.; $K\dot{I}T_{min}$ - visose serijose naudota trumpiausia kontaktinė įkrovos trukmė GAA filtruose, min.; $K\dot{I}T_{max}$ - visose serijose naudota ilgiausia kontaktinė įkrovos trukmė GAA filtruose, min.

Tuomet galutinis svertinis balas (GSB) gaunamas pagal formulę:

$$GSB = 0,5 \cdot E_{norm} + 0,2 \cdot O_{3norm} + 0,15 \cdot KT_{norm} + 0,15 \cdot K\dot{I}T_{norm}. \quad (5)$$

Formulės koeficientai (0,5; 0,2; 0,15; 0,15) buvo parinkti atsižvelgiant į tai, kad mikroteršalų šalinimo efektyvumas yra pagrindinis technologinis vienetas, o procesų sąlygos tiesiogiai priklauso ir lemia eksploatacines ir kapitalines sąnaudas [45]. 50 % skirta pašalinimo efektyvumui, nes tai yra pagrindinis tyrimo tikslas. 20 % ozono koncentracijai, nes tai yra energetiškai brangiausia proceso sąlyga. Kontaktinei trukmei ozonavimo sistemoje ir GAA filtruose skirta po 15 %, nes šios sąlygos nėra energetiškai brangios, tačiau technologiškai turi svarbų poveikį.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Tyrimo metu buvo naudojamas pilotinis ketvirtinio nuotekų valymo įrenginys, kuris buvo eksploatuojamas UAB „Kauno vandenys“ nuotekų valykloje. Darbe analizuojamas pilotinio įrenginio veikimo principas, proceso monitoringui naudojamo spektrinės absorbcijos koeficiento (SAK) metodo pritaikomumo įvertinimas lyginant su ištirpusios organinės anglies koncentracijos (IOA) nustatymo rezultatais. Pagrindinis dėmesys skiriamas mikroteršalų skaidymo ir šalinimo efektyvumo vertinimui.

3.1. Pilotinio įrenginio veikimo principas

Pilotinis įrenginys buvo eksploatuojamas po biologinio nuotekų valymo etapo ir yra skirtas pažangių mikroteršalų šalinimo technologijų vertinimui realiomis eksploatacinėmis sąlygomis. Pilotinio įrenginio veikimo mechanizmas apima mechaninį valymą, pažangios oksidacijos procesą – ozonavimą ir adsorbcinį filtravimą, naudojant granuliuotą aktyvintą anglį. Įrenginio technologinė schema yra pavaizduota paveiksle (3.1. pav.), o detalesnė technologinė schema pavaizduota prieduose (3 priedas).

Biologiškai apdorotos nuotekos į pilotinį įrenginį tiekiamos pagrindiniu panardinamuoju siurbliu (P.1), kurio debitas reguliuojamas rutuliniu ventiliu ir kontroliuojamas srauto matuokliu (Q.1). Pirmas pilotinio įrenginio etapas – mechaninis valymas būgniniu audinio filtru (DF), kuris yra skirtas skendinčių dalelių pašalinimui. Šis etapas yra svarbus, norint sumažinant apkrovą vėlesniems technologiniams etapams ir užtikrinti stabilesnes ozonavimo proceso sąlygas. Tačiau mikroteršalų koncentracijos atžvilgiu, nuotekos po mechaninio valymo yra tolygu po biologinio valymo etapo atitekančios nuotekos. Filtruotos nuotekos patenka į tarpinį rezervuarą (WT.1), kuriame įrengti realiu laiku veikiantys matavimo prietaisai – spektrinės absorbcijos koeficiento sensorius (UV254.1) ir drumstumo matavimo sensorius (TURB.1). Šie sensoriai leidžia realiuoju laiku įvertinti mechaninio valymo efektyvumą. Iš tarpinio rezervuaro (WT.1) nuotekos tiekiamos toliau tarpiniu siurbliu (P.2), o srautas reguliuojamas ir matuojamas naudojant srauto matuoklį (Q.2).

Toliau nuotekos nukreipiamos į ozonavimo sistemą. Sistemą sudaro: deguonies koncentratorius (PSA), veikiantis slėginės adsorbcijos (PSA) principu, ir ozono generatorius (OG). Pradžioje aplinkos ore esantį deguonį sukonzentruoja deguonies koncentratorius (PAS), vėliau yra tiekiamas į ozono generatorių (OG), kad šis koncentruotą deguonį oksiduotų iki ozono dujų. Sugeneruotas ozonas yra tiekiamas į ozonavimo kontaktinę koloną (CT), kurioje užtikrinamas reguliuojamas kontaktinis laikas (10-30 min). Kolonos viršuje yra sukonstruotas ozono likučių neutralizavimo įrenginys (VOD). Ozonavimo metu selektyviai oksiduojami chromoforiniai ir biologiniam skaidymui atsparūs organiniai junginiai. Po ozonavimo kontaktinės kolonos nuotekos surenkamos į tarpinį rezervuarą (WT.2), kuriame įrengtas spektrinės absorbcijos koeficiento (UV254.2) sensorius, kuris leidžia fiksuoti spektrinės sugerties sumažėjimą dėl organinių junginių struktūrų suardymo.

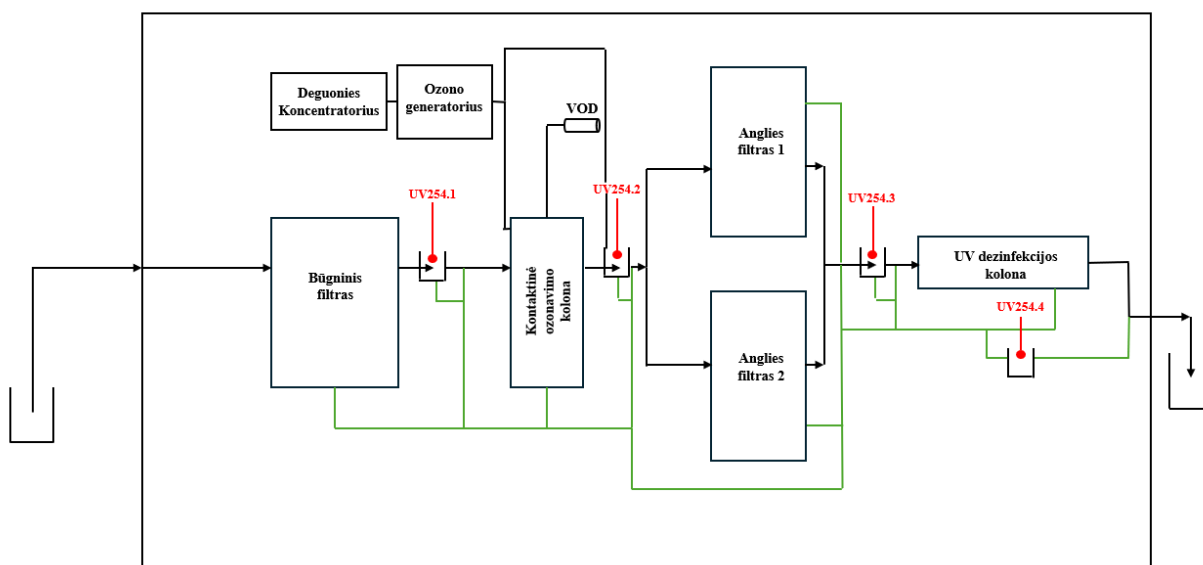
Iš tarpinio rezervuaro (WT.2) nuotekos tiekiamos į granuliuotos aktyvintos anglies (GAA) filtracijos sistemą, naudojant tarpinius siurblius (P.3 ir P.4), o srautai kontroliuojami srauto matuokliais (Q.3 ir Q.4). Filtracijos sistema sudaryta iš dviejų GAA filtrų (F.1 ir F.2), kurie gali būti eksploatuojami nuosekliai arba lygiagrečiai, priklausomai nuo situacijos. Filtruose naudojama granuliuota aktyvinta anglis, parinkta mikroteršalų adsorbcijai. Filtracijos srautai reguliuojami elektrinėmis reguliavimo sklendėmis (VR.1 ir VR.2). GAA filtrai atlieka adsorbcinę funkciją ir yra skirti pašalinti likusius mikroteršalus ir ozonavimo metu susidariusius oksidacijos tarpinius produktus. Adsorbcijos procesas

ypač reikšmingas hidrofoinių junginių, tokių kaip PFAS ir ftalatai, šalinimui. Kuomet filtravimo efektyvumas mažėja, rekomenduojama atlikti filtrų praplovimą. Filtrams praplauti naudojamas – režimas į apačios į viršų tiekiant orą ir vandenį. Šį procesą užtikrina: oro kompresorius (AC), atplovimo siurblys (P.7) ir oro srauto matuoklis (QA), kartu su valdymo vožtuvais (VRA.1 ir VRA.2).

Po GAA filtracijos nuotekos surenkamos į tarpinį rezervuarą (WT.3) ir toliau tiekiamos siurbliu (P.5). Galutinio valymo etapo efektyvumui stebėti įrengtas spektrinės absorbcijos koeficiento sensorius (UV254.3) ir drumstumo matavimo sensorius (TURB.2).

Pilotinio įrenginio technologinėje schemoje taip pat numatyta ultravioletinės dezinfekcijos sistema (UV), kuri yra skirta galutiniam nuotekų dezinfekavimui. Nors šio tyrimo metu UV dezinfekcijos etapas nebuvo eksploatuojamas, jo buvimas schemoje užtikrina technologinės linijos universalumą.

Pilotinis ketvirtinio nuotekų valymo įrenginys sudarytas iš kelių tarpusavyje susietų technologinių įrenginių, užtikrinančių nuoseklų nuotekų valymą ir mikroteršalų skaidymą bei šalinimą. Technologinę liniją sudaro mechaninio valymo, pažangios oksidacijos ir adsorbcinio valymo įrenginiai. Taip pat pagalbinių siurblių, tarpiniai rezervuarai ir vožtuvai, kurie yra būtini stabiliai ir valdomai proceso eigai. Šių įrenginių parinkimas ir konfigūracija leidžia keisti eksploatacinius parametrus, vertinti atskirų proceso etapų efektyvumą ir pritaikyti technologiją realioms Kauno miesto nuotekų valyklos sąlygoms. Pilotinio įrenginio technologiniai įrenginiai yra pavaizduoti prieduose (3 priedas).

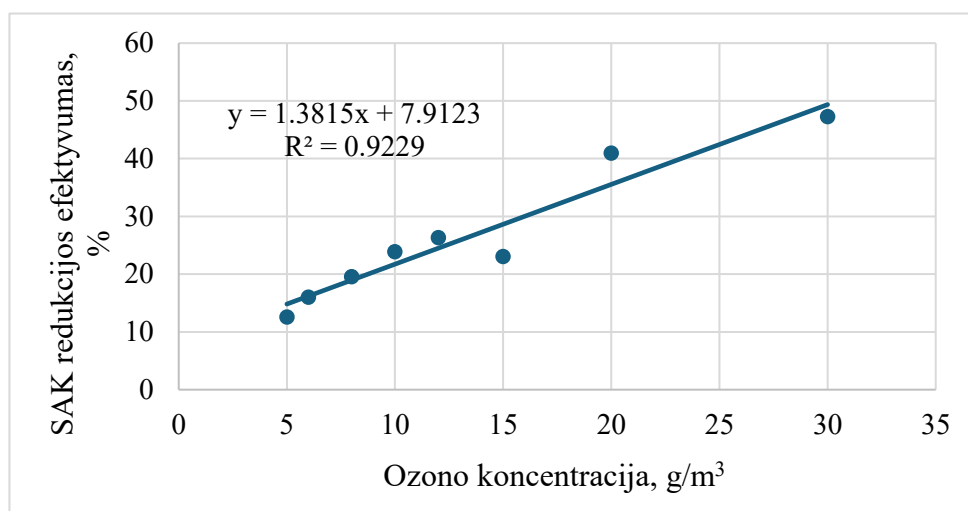


3.1. pav. Pilotinio įrenginio technologinė schema

Pilotiniame įrenginyje įdiegta integruota monitoringo sistema, kuri leidžia realiuoju laiku stebėti pagrindinius nuotekų kokybės ir proceso parametrus. Monitoringo įrenginiai apima srauto, spektrinės absorbcijos, drumstumo ir ozono koncentracijos matavimo prietaisus, išdėstytus po kiekvieno pagrindinio technologinio etapo. Ši sistema sudaro prielaidas operatyviam procesų valdymui, technologinių parametrų optimizavimui ir tyrimo metu gautų rezultatų tikslumo užtikrinimui. Pilotinio įrenginio monitoringo ir matavimo įrenginiai yra pavaizduoti prieduose (4 priedas).

3.2. Spektrinės absorbcijos koeficiento (SAK) ir ištirpusios organinės anglies (IOA) tarpusavio ryšio įvertinimas

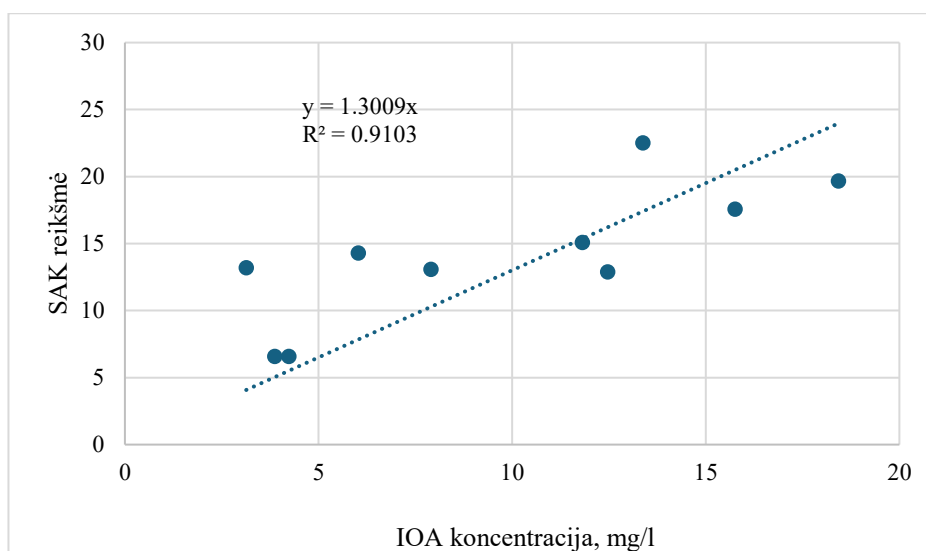
Kadangi šalinamų teršalų koncentracijos yra labai mažos, nuotekų išvalymo kokybės monitoringui realiu laiku naudojamas spektrinės absorbcijos koeficiento (SAK) metodas (UV₂₅₄ nm bangos ilgyje), leidžiantis įvertinti organinių medžiagų skaidymo ir pašalinimo efektyvumą. Papildomai analizuojama ištirpusios organinės anglies (IOA) koncentracija, kuri suteikia papildomų žinių apie nuotekose esančias organines medžiagas ir yra kaip atskaitos taškas, leidžiantis įvertinti SAK metodo patikimumą. Ištirpusios organinės anglies (IOA) ir spektrinės absorbcijos koeficiento (SAK) parametrų tarpusavio ryšys yra pastebimas jau ilgą laiką [47]. Šių parametrų koreliacija yra patraukli dėl paprasto ir greito SAK matavimo, kuris gali fiksuoti rezultatus realiu laiku, palyginti su lėtesniais ir brangesniais ištirpusios organinės anglies tyrimais. Šio tyrimo tikslas yra įvertinti SAK metodo taikymo ketvirtinio nuotekų valymo efektyvumo kontrolei galimybes bei išanalizuoti SAK ir IOA parametrų koreliaciją.



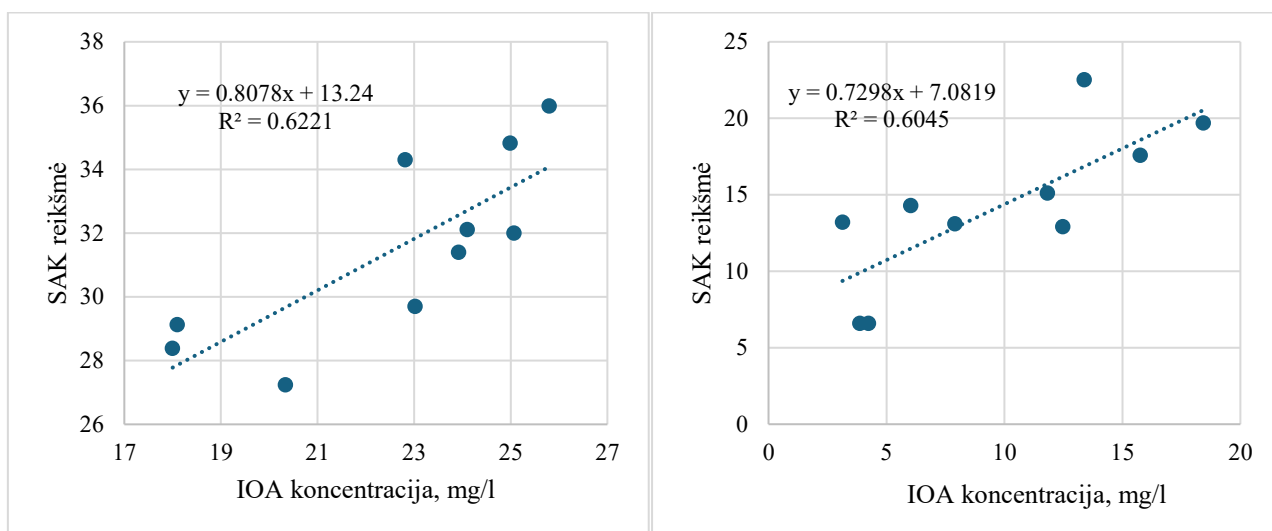
3.2. pav. SAK redukcijos efektyvumo priklausomybė nuo ozono koncentracijos

Grafikas (3.2. pav.) atspindi SAK redukcijos efektyvumo priklausomybę nuo ozono koncentracijos. Priklausomybė rodo, kad didinant ozono koncentraciją, proceso efektyvumas taip pat didės. Tačiau, atsižvelgiant į ekonominį naudingumą, buvo ieškoma ozono koncentracija, prie kurios pasiekiamas mikroteršalų pašalinimo efektyvumas, tenkinantis atnaujintą miesto nuotekų direktyvą. Direktyvoje nurodyta, kad farmacinių medžiagų šalinimo efektyvumas turi siekti ne mažiau 80%.

Paveiksle (3.3. pav.) vaizduojami trys grafikai po kiekvieno technologinio proceso etapo (a - po biologinio nuotekų valymo, b - po ozonavimo, c - po granuliuotos anglies filtracijos). Šių duomenų analizei buvo pasirinkta linijinė tendencijos linija, nors tarp šių dviejų parametrų tarpusavio ryšys nėra griežtai tiesinis visame verčių diapazone. Mokslinėje literatūroje yra minima, jog dėl ištirpusios organinės medžiagos cheminės sudėties pokyčių, vykstančių oksidacijos bei adsorbcijos procesų metu, SAK ir IOA verčių santykis gali kisti netiesiškai. [46] Todėl kaip ir šiuo atveju buvo naudota linijinė regresija, kuri leidžia tiksliau aprašyti stebimas šių parametrų tendencijas. 3.3. paveiksle atvaizduoti rezultatai parodo, jog tarp SAK ir IOA nustatyta aiški teigiama koreliacija. Didėjant ištirpusios organinės anglies koncentracijai didėja ir SAK reikšmės. Tai patvirtina literatūroje minima faktą, jog absorbcija yra glaudžiai susijusi su aromatinių organinių struktūrų ir bendru ištirpusiu organinės anglies kiekiu nuotekose [47].



a



b

c

3.3.pav. SAK ir IOA reikšmių koreliacijos priklausomybė (a - po biologinio nuotekų valymo, b - po ozonavimo, c - po granuliotos anglies filtracijos)

Analizuojant grafiką po biologinio nuotekų valymo etapo (3.3. pav. a), lygtis $y = 1,3099x$ ir $R^2 = 0,9103$ rodo stiprią teigiamą linijinę koreliaciją tarp SAK ir IOA reikšmių. Tai reiškia, kad SAK reikšmės gana tiksliai atspindi IOA koncentraciją nuotekose – net 91 % IOA pokyčių gali būti paaiškinta vien SAK pokyčiais. Po šio etapo, galima teigti, kad nuotekose dominuoja aromatiniai organiniai junginiai, kurie gerai sugeria UV spinduliuotę. Dėl šios priežasties SAK reikšmės gali būti naudojamos kaip netiesioginis organinės medžiagos kiekio nuotekose nustatymo metodas [47].

Analizuojant grafiką po ozonavimo etapo (3.3. pav. b), lygtis $y = 0,8078x + 13,14$ ir $R^2 = 0,6221$ rodo vidutinio stiprumo teigiamą linijinę koreliaciją tarp SAK ir IOA reikšmių. Tai reiškia, kad SAK reikšmės tiksliai atspindi IOA koncentraciją nuotekose – 62 % IOA pokyčių gali būti paaiškinta vien SAK pokyčiais. Ozonavimo proceso metu dalinai oksiduojami aromatiniai organiniai junginiai. Šie junginiai yra transformuojami į mažesnės molekulinės masės junginius. Koeficientas rodo, kad apie 62 % SAK reikšmių kitimo gali būti paaiškinta IOA koncentracijos pokyčiais, o likusi dalis priklauso

nuo kitų veiksnių, tokių kaip organinių junginių sudėtis, oksidacijos laipsnis ar susidarantys tarpiniai produktai. [48].

Analizuojant grafiką po aktyvintos anglies filtracijos etapo (3.3. pav. c), lygtis $y = 0,7298x + 7,0819$ ir $R^2 = 0,6045$ rodo vidutinio stiprumo teigiamą linijinę koreliaciją tarp SAK ir IOA reikšmių. Tai reiškia, kad SAK reikšmės tiksliai atspindi IOA koncentraciją nuotekose – 60 % IOA pokyčių gali būti paaiškinta vien SAK pokyčiais. Nors ryšys tarp šių dviejų parametru išlieka teigiamas, tačiau yra pastebima didesnė reikšmių sklaida, palyginti su kitais procesų gautais rezultatais. Ši duomenų sklaida yra siejama su selektyvia GAA adsorbcija, kuri pirmiausia adsorbuoja aromatinius, hidrofobinius ir didelės molekulinės masės organinius junginius, kurie pasižymi geresne UV spinduliuotės sugertimi. Dėl šios selektyvios adsorbcijos, likusi IOA dalis nuotekose yra mažesnės molekulinės masės junginiai, kurie pasižymi hidrofiliškomis ir struktūriškai paprastesnėmis savybėmis. Tokie junginiai tiek prasčiau sugeria UV spinduliuotę 254 nm bangos ilgyje, dėl to SAK reikšmės yra mažesnės. Be to, GAA absorbcijos efektyvumą lemia ir aktyvintos anglies porų struktūra, paviršiaus cheminės savybės ir konkurencinė absorbcija tarp skirtingų struktūrinių organinių junginių [49]. Šie procesai lemia pagrindines priežastis, kodėl tarp SAK ir IOA reikšmių susidaro didelė duomenų sklaida.

Pagal gautus rezultatus galima teigti, kad yra aiški teigiama koreliacija tarp šių dviejų parametru (SAK ir IOA) visuose technologiniuose etapuose. Po biologinio valymo etapo nustatyta stipri teigiama duomenų koreliacija, rodanti, kad net 91 % IOA pokyčių gali būti paaiškinta vien SAK pokyčiais. Po ozonavimo etapo nustatyta, kad 62 % IOA pokyčių gali būti paaiškinta vien SAK pokyčiais. Po aktyvintos anglies filtracijos ryšys išliko vidutiniškas, nes 60 % IOA pokyčių gali būti paaiškinta vien SAK pokyčiais. Tačiau padidėjo duomenų sklaida dėl selektyvios aromatinių ir UV₂₅₄ sugeriančių junginių absorbcijos. Šie rezultatai leidžia daryti išvadą, kad SAK gali būti alternatyva IOA būdui, nes SAK metodas yra greitas, pigus ir patikimas nustatymo metodas. Tai atveria galimybę naudoti SAK kaip realaus laiko monitoringo įrankį, kuris padeda kontroliuoti ir optimizuoti valymo procesus efektyviau.

3.3. Mikroteršalų šalinimo efektyvumo tyrimo rezultatai

3.3.1. PFAS junginių šalinimo rezultatai

Perfluorinti ir polifluorinti junginiai (PFAS) yra didelė sintetinių organinių medžiagų grupė, kuri pasižymi itin stipriais, stabiliais anglies ir fluoro ryšiais. Šios C-F jungties buvimas junginiams suteikia išskirtinį cheminį bei terminį atsparumą, dėl ko kyla iššūkių norint šias medžiagas suskaidyti ir pašalinti iš nuotekų. Dėl plataus naudojimo pramonėje PFAS junginiai vis dažniau ir didesniais kiekiais patenka į miesto nuotekų sistemas. Įprastinės nuotekų valymo technologijos nėra pajėgios tinkamai suskaidyti ir pašalinti PFAS junginius. Tačiau biologinio nuotekų valymo etape nedidelė dalis šių junginių yra pašalinami kartu su dumbliu, bet ši dalis yra nepakankama lyginant su bendru PFAS kiekiu esančiu nuotekose. Atsižvelgiant į šias grėsmes, buvo atnaujinta Europos Sąjungos miesto nuotekų tvarkymo direktyva, kuri privalomai įpareigoja nuotekų valyklas, turinčias gyventojų (>100.000 ekvivalentas) vykdyti PFAS, farmacinių medžiagų, ftalatų monitoringą atitenkančiose ir išvalytose nuotekose. Tokiu būdu yra pabrėžiama ir įvertinama ketvirtinio nuotekų valymo technologijų svarba.

Tyrimo metu buvo atlikta 49 PFAS junginių analizė, siekiant išsiaiškinti tiek kokybinę, tiek kiekybinę Kauno miesto nuotekų sudėtį. Nuotekose buvo nustatyti tik 8 PFAS junginiai iš 49 tirtų. Aptikti nuotekose PFAS aprašyti pavaizduoti 3.3 lentelėje.

3.3. lentelė. PFAS junginiai Kauno miesto atitekančiame nuotekų sraute

Nr.	Pavadinimas	Pavadinimo sutrumpinimas	CAS numeris	Cheminė formulė	Junginio tipas
1	6:2 fluortelomer sulfonrūgštis	6:2 FTSA	27619-97-2	$C_8H_5F_{13}O_3S$	ilgagrandis
2	Perfluorbutano rūgštis	PFBA	375-22-4	$C_4HF_7O_2$	trumpagrandis
3	Perfluorbutano sulfonatas	PFBS	375-73-5	$C_4HF_9O_3S$	trumpagrandis
4	Perfluorheptano rūgštis	PFHpA	375-85-9	$C_7HF_{13}O_2$	ilgagrandis
5	Perfluorheksano rūgštis	PFHxA	307-24-4	$C_6HF_{11}O_2$	trumpagrandis
6	Perfluorpentano rūgštis	PFPeA	2706-90-3	$C_4HF_9O_2$	trumpagrandis
7	Perfluoroktano rūgštis	PFOA	335-67-1	$C_8HF_{15}O_2$	ilgagrandis
8	Perfluoroktano sulfonatas	PFOS	1763-23-1	$C_8HF_{17}O_3S$	ilgagrandis

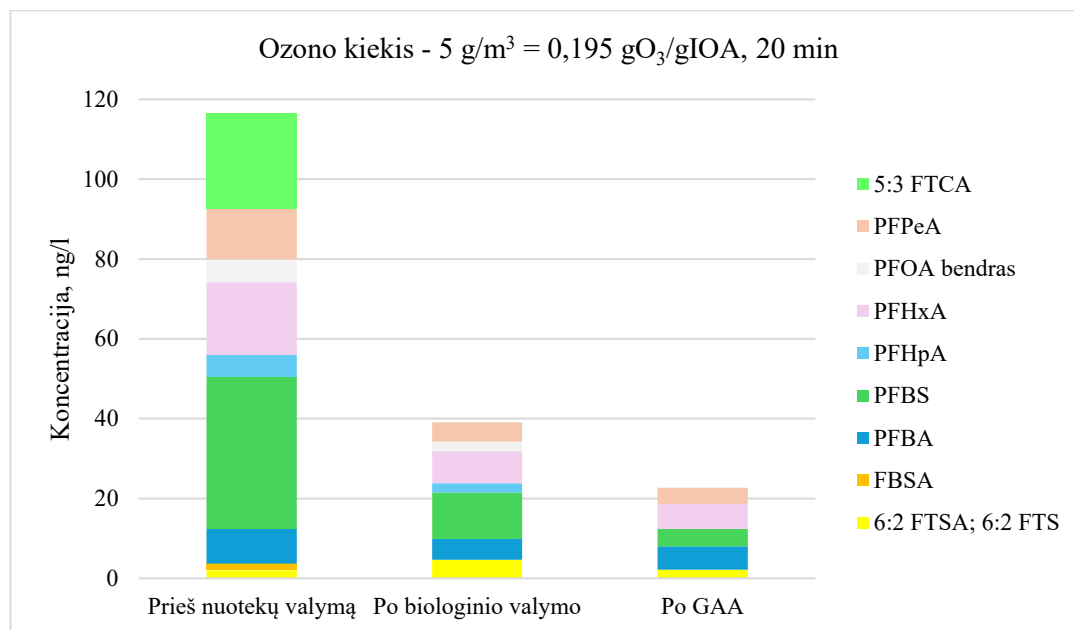
Pagal 2.1. skyriuje pateiktą tyrimo planą pirmųjų trijų bandymų serijų metu PFAS mėginiai buvo imami: po biologinio nuotekų valymo, po ozonavimo sistemos, po granuliuotos aktyvintos anglies (GAA) filtracijos. Nuo ketvirtosios bandymų serijos PFAS mėginiai buvo imti: prieš nuotekų valymą (atitenkančios miesto nuotekos), po biologinio nuotekų valymo, po ozonavimo sistemos, po granuliuotos aktyvintos anglies (GAA) filtracijos. Po penktosios bandymo serijos buvo nutrauktas PFAS mėginių ėmimas po ozonavimo sistemos, nes buvo pastebėtas ribotas skaidymo efektyvumas. Tolimesnė analizė buvo skirta PFAS mėginių GAA filtracijos efektyvumui vertinti.

Skyriuose (3.3.1.1. - 3.3.1.3.) yra aprašyti serijų rezultatai, kurie technologiškai buvo efektyviausi ir unikaliausi. Likusius neaptartus 3, 5, 7, 8, 10 serijų bandymų rezultatų grafikus galima rasti 5 priede.

3.3.1.1. Biologinio nuotekų valymo etapo poveikis PFAS junginių skaidymui ir pašalinimui

Biologinio nuotekų valymo etapas yra reikšmingas PFAS junginių atžvilgiu, kadangi dauguma šios grupės junginių pasižymi hidrofobiškomis savybėmis. Šie junginiai yra linkę sorbuotis ant aktyviojo dumblo daleles ir būti pašalinti kartu su juo. Toks mechanizmas būdingas perfluoralkilsulfonatoms ir ilgos grandinės perfluoralkilkarboksirūgštims. Svarbu paminėti, jog biologinio nuotekų valymo etapas veikia PFAS junginių pasiskirstymą tarp ištirpusios ir kietos fazės. Dėl to matuojamoje ištirpusioje frakcijoje yra pastebimas akivaizdus PFAS junginių koncentracijos mažėjimas [50]. Paveiksle (3.4. pav.) 9 serijos bandymo PFAS suskaidymo ir pašalinimo efektyvumas po biologinio nuotekų valymo siekia – 66,51 %.

Po biologinio nuotekų valymo ir papildomo mechaninio filtravimo etapo, nuotekos yra apdorojamos ozono dujomis. Ozonavimo etape buvo taikyta maža ozono koncentracija (5 mg O_3/L) ir vidutinė kontaktinė trukmė (20 minučių). Tačiau mėginiai po šio etapo nebuvo imami. Granuliuotos aktyvintos anglies (GAA) filtravimo etapas turi reikšmingą poveikį PFAS koncentracijų sumažėjimui, nes po šio etapo bendras proceso efektyvumas – 80,52 %. Šiame etape kontaktinė trukmė yra 20 minučių, todėl ilgagrandžiai PFAS tokios kaip PFOA, PFHpA ir 6:2 FTSA buvo pašalinti efektyviau nei trumpagrandžiai PFAS.

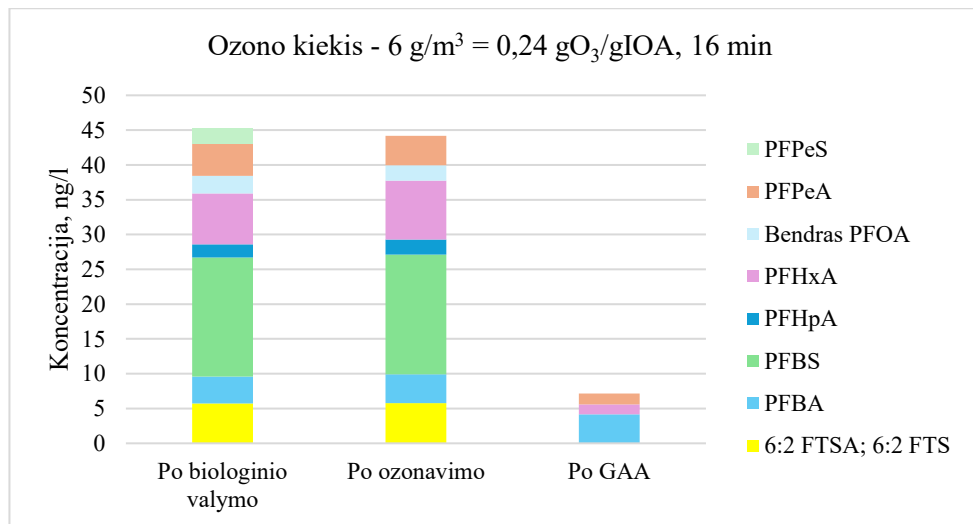


3.4. pav. 9 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai

3.3.1.2. Ozonavimo etapo poveikis PFAS junginių skaidymui ir pašalinimui

Paveiksle (3.5. pav.) 1 serijos bandymo po ozonavimo etapo matomas nedidelis PFAS junginių pašalinimo efektyvumas – 2,39 %. Tai reiškia, kad ozonavimas nėra pakankamai efektyvi technologija PFAS junginiams skaidyti ir šalinti, kai tiekiamo ozono koncentracija yra maža ($6 \text{ mg O}_3/\text{L}$) ir kontaktinė trukmė 16 minučių. Ozono dujos veikia ne kaip destruktorius, o kaip transformacinis agentas, kuris gali PFAS junginius suoksiduoti iki trumpesnių grandinių PFAS junginių [51]. Dėl to ozonavimo poveikis labiau pastebimas PFAS pirmtakams, kurie pasižymi labiau reaktyviomis funkcinėmis grupėmis. PFAS pirmtakams yra priskiriami: fluorotelomeriniai sulfonatai (6:2 FTCA), fluorotelomerinė karboksirūgštis (5:3 FTCA), fluorobutano sulfonamidas (FBSA). Šių junginių oksidacija yra greitesnė ir kaip galutiniai oksidacijos produktai gali susidaryti per- ir polifluoroalkilinės rūgštys, kurios yra trumpesnių grandinių ir labai stabilios struktūros PFAS junginiai [52]. Pavyzdžiui, ilgagrandis 6:2 FTSA gali oksiduotis iki trumpagrandžio PFHxA. Prieš ozonavimo etapą 6:2 FTSA – $11,6 \text{ ng/L}$, po ozonavimo etapo – $10,3 \text{ ng/L}$, o PFHxA prieš ozonavimo etapą – $9,76 \text{ ng/L}$, po ozonavimo etapo – $11,3 \text{ ng/L}$.

Tačiau po granuliotos aktyvintos anglies (GAA) filtracijos pastebimas aukštas PFAS junginių pašalinimo efektyvumas – 84,23 %, kai kontaktinė trukmė – 15 minučių. GAA filtravimas grindžiamas adsorbcijos mechanizmu, kuomet PFAS junginiai prisijungia prie aktyvintos anglies porėto paviršiaus, o tai lemia šių junginių hidrofobinės savybės ir elektrostatinės sąveikos. Adsorbcijos efektyvumas stipriai priklauso nuo molekulės struktūros ir jos ilgio. Didėjant PFAS junginių grandinės ilgiui, šalinimo efektyvumas taip pat didėja [52]. Paveiksle (3.5. pav.) ilgagrandžiai junginiai tokie kaip PFOA ir PFHpA yra adsorbuojami iš nuotekų greičiau. Trumpagrandžiai junginiai tokie kaip perfluorbutano rūgštis (PFBA) ir perfluorpentano rūgštis (PFPeA) yra adsorbuojami prasčiau. Taip pat literatūroje yra minima, kad trumpagrandžių junginių prasiveržimas vyksta anksčiau ir tam tikrais atvejais pastebėta net jų deadsorbcija, kai anglies porėtas paviršius užsipildo stipriau adsorbuojamais junginiais ar konkuruojančia organine medžiaga. O tai rodo, jog trumpagrandžiai junginiai gali būti išplaunami iš jau prisotinto anglies filtro [53].

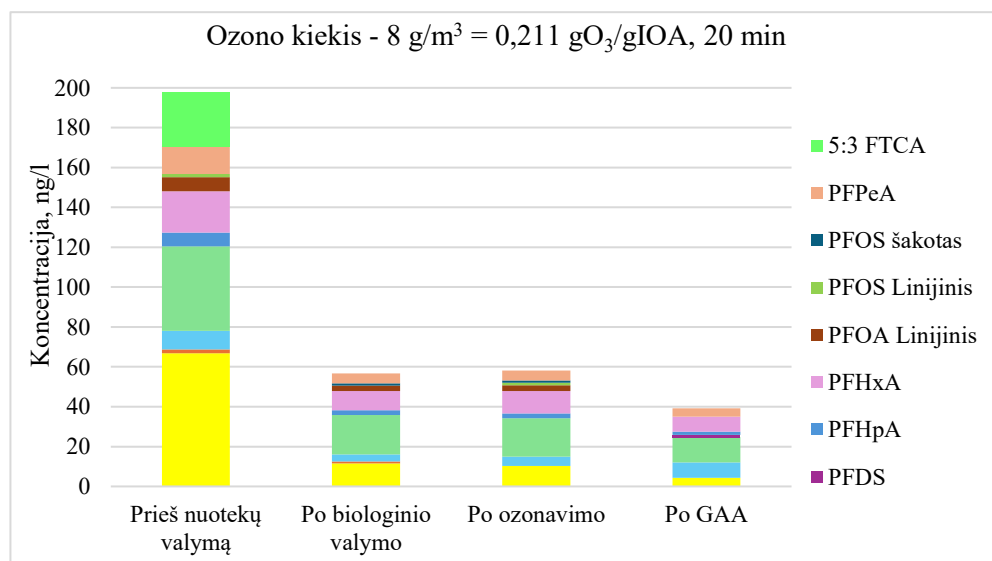


3.5. pav. 1 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai

Paveiksle (3.6. pav.) 4 serijos bandymo mėginiai buvo imti prieš nuotekų valymą ir po kiekvieno technologinio etapo. PFAS suskaidymo ir pašalinimo efektyvumas po biologinio nuotekų valymo siekia –71,38 %. Kaip ir buvo minėta anksčiau, jog šie junginiai yra linkę sorbuotis ant aktyviojo dumblo dalelių ir būti pašalinti kartu su juo.

Po ozonavimo etapo pastebimas PFAS junginių koncentracijos padidėjimas. Šio technologinio etapo efektyvumas siekia – 70,62 %. Nuotekų matricoje gausu ir kitų ištirpusių organinių medžiagų, kurios lengvai oksiduojamos ozono dujomis, taip sumažindamos prieinamumą PFAS molekulėms. Taigi, esant 8 g/m^3 ozono dozei ir 20 minučių kontaktinei trukmei, efektyvus PFAS molekulių oksidavimas yra sunkiau pasiekiamas. Be to ozonavimo efektyvus oksidavimas priklauso ir nuo reakcijos terpės ir pH vertės. Kuomet pH vertė yra daugiau nei 7, tada ozonas dalinai oksiduodamas skyla iki hidroksilo radikalų (-OH). Šie radikalai yra mažiau selektyvūs oksidatoriai, kurie nėra pakankamai efektyvūs visiškai PFAS junginių skaidytum ir pašalinimui.

Po granuliotos aktyvintos anglies filtracijos pasiekiamas bendras PFAS junginių pašalinimo efektyvumas –80,16 %, kai kontaktinė trukmė –15 minučių.

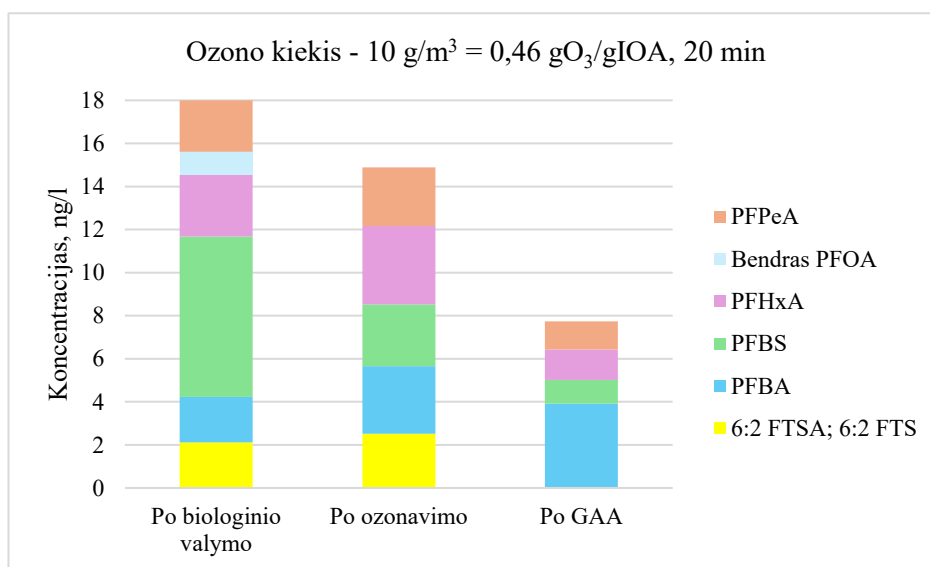


3.6. pav. 4 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai

3.3.1.3. Granuliuotos aktyvintos anglies poveikis PFAS junginių skaidymui ir pašalinimui

Miesto nuotekas po biologinio valymo oksiduojant didesne ozono koncentracija pastebimas didesnis proceso efektyvumas, nei tose bandymuose, kur buvo oksiduojama mažesne ozono koncentracija. Didėjant ozono koncentracijai, didėja PFAS junginių suskaidymo efektyvumas [53]. Paveiksle (3.7. pav.) 2 serijos bandymuose efektyvumas po ozonavimo –17,28 %. Panašius rezultatus aprašė Shun-hwa Lee ir kiti autoriai straipsnyje [54]. Straipsnyje buvo tirtas PFAS junginių pašalinimas iš nuotekų, kurios buvo paimtos iš nuotekų valyklos po biologinio nuotekų valymo. Autoriai atliko laboratorinį eksperimentą, kuriame nuotekas oksidavo su ozono dujomis. Ozono dujos buvo tiekiamos 5–30 mg/L, o kontaktinė trukmė buvo 20 minučių. Vertinant tokias pačias sąlygas, kaip ir tyrime (10 mg/L ir 20 minučių kontaktinė trukmė), straipsnyje nustatyta, kad visų tirtų PFAS junginių (PFOA, PFHxA, PFNA, PFPeA ir PFHxS) koncentracijos reikšmingai nesumažėjo. Tačiau PFAS junginių pašalinimo efektyvumas siekė –5 % [54].

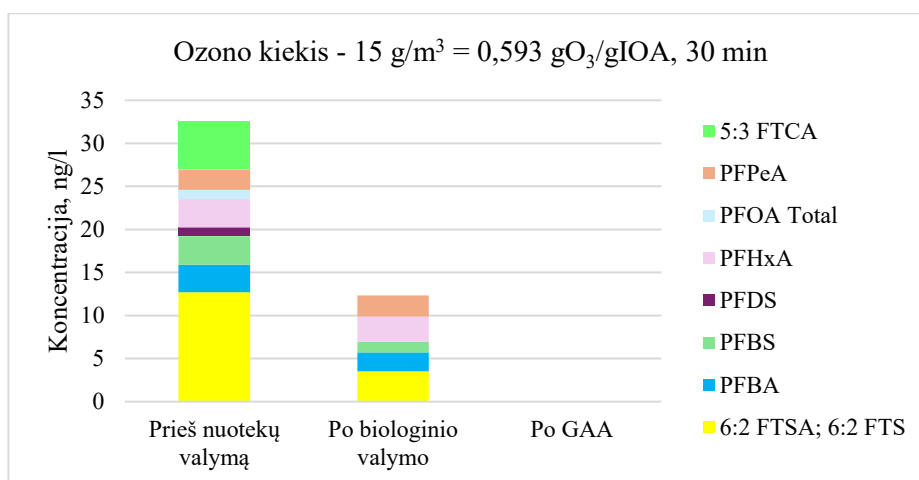
Straipsnyje aprašomas ir granuliuotos aktyvintos anglies poveikis PFAS junginiams. GAA filtravime buvo taikytos nuo 5 iki 15 minučių kontaktinės trukmės. Po 15 minučių kontaktinės trukmės ilgagrandžių PFAS junginių pašalinimas siekė 60–70 %, o trumpagrandžių pašalinimo efektyvumas siekia 30–50 % [54]. Tyrime po 15 minučių kontaktinės trukmės (3.7. pav.) pastebimas ilgagrandžių pašalinimo efektyvumas siekia beveik 100 %, o trumpagrandžių –57,06 %.



3.7. pav. 2 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai

Paveiksle (3.8. pav.) 6 serijos bandymo PFAS suskaidymo ir pašalinimo efektyvumas po biologinio nuotekų valymo siekia – 62,08 %. Ozonavimo etape buvo taikyta 15 mg/L ozono koncentracija ir 30 minučių kontaktinė trukmė. Tačiau mėginiai po šio etapo nebuvo imami.

Šios serijos bandymo rezultatai yra unikalūs, nes proceso efektyvumas po ozonavimo ir po GAA – siekia 100 %. Literatūros apžvalga parodė, jog derinant tarpusavyje ozonavimo ir GAA procesus galima pasiekti aukštą proceso efektyvumą. Taigi, tiekiant 15 mg/L ozono koncentraciją ir parenkant 30 minučių kontaktinę trukmę derinant kartu su GAA 20 minučių kontaktine trukme galima pasiekti 92–100 % PFAS junginių pašalinimo efektyvumą [55].



3.8. pav. 6 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.

3.3.1.4. Optimalių sąlygų parinkimas atsižvelgiant į PFAS junginių savybes

Siekiant nustatyti kurios serijos taikytos proceso sąlygas (ozono koncentracija gO_3/m^3 , kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje KT O_3 , min., kontaktinė trukmė KĪT GAA, min.) pasižymėjo geriausiu PFAS junginių skaidymo ir šalinimo efektyvumu ir procesinių sąnaudų balansu buvo pasirinktas – svertinis daugiakriterinis vertinimo metodas.

3.4. lentelė. PFAS junginių šalinimo efektyvumai visų 10 serijų bandymų

Parametras	1 serija	2 serija	3 serija	4 serija	5 serija	6 serija	7 serija	8 serija	9 serija	10 serija
O_3 dozė, gO_3/m^3	6	10	20	8	15	15	8	5	5	10
KT O_3 , min	16	20	30	20	20	30	17	30	20	17
KĪT GAA, min	15	15	30	15	10	20	11	20	20	30
Efektyvumas po biologinio valymo, %	-	-	-	71,38	-16,5	62,08	-146,9	42,34	66,51	53,43
Efektyvumas po ozonavimo, %	2,39	17,28	-33,18	70,62	-	-	-	-	-	-
Efektyvumas po GAA, %	84,23	57,06	80,82	80,16	100	100	60,76	55,74	80,52	36,32

Prieš pradėdant rezultatų apdorojimą, svarbu nusistatyti minimalias ir maksimalias reikšmes visoms vertinamoms sąlygoms:

1. PFAS junginių pašalinimo efektyvumas – $E_{\min} = 36,32 \%$; $E_{\max} = 100 \%$;
2. ozono dujų koncentracija (gO_3/m^3) – $\text{O}_3_{\min} = 5 \text{ g/m}^3$; $\text{O}_3_{\max} = 20 \text{ g/m}^3$;
3. kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje (KT O_3 , min) – $\text{KT}_{\min} = 16 \text{ min}$; $\text{KT}_{\max} = 30 \text{ min}$;
4. kontaktinė trukmė su GAA (KĪT GAA, min) - $\text{KĪT}_{\min} = 10 \text{ min}$; $\text{KĪT}_{\max} = 30 \text{ min}$.

Kiekvienai serijai apskaičiuotos reikšmių normalizavimo vertės. Pavyzdžiui, 1 serijos rezultatai: PFAS pašalinimo efektyvumo reikšmė normalizuota pagal (1) formulę:

$$E_{\text{norm}} = \frac{E_1 - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} = \frac{84,23 - 36,32}{100 - 36,32} = 0,752; \quad (1)$$

ozono dujų koncentracijos reikšmė normalizuota pagal (2) formulę:

$$O_{3norm} = \frac{O_{3max} - O_{31}}{O_{3max} - O_{3min}} = \frac{20 - 6}{20 - 5} = 0,933; \quad (2)$$

kontaktinės trukmės (ozonavimo kolonoje) reikšmė normalizuota pagal (3) formulę:

$$KT_{norm} = \frac{KT_{max} - KT_1}{KT_{max} - KT_{min}} = \frac{30 - 16}{30 - 16} = 1; \quad (3)$$

kontaktinės trukmės (GAA filtruose) reikšmė normalizuota pagal (4) formulę:

$$K\dot{I}T_{norm} = \frac{K\dot{I}T_{max} - K\dot{I}T_1}{K\dot{I}T_{max} - K\dot{I}T_{min}} = \frac{30 - 15}{30 - 10} = 0,750; \quad (4)$$

Tuomet galutinis svertinis balas (GSB) gaunamas pagal (5) formulę:

$$GSB = 0,5 \cdot E_{norm} + 0,2 \cdot O_{3norm} + 0,15 \cdot KT_{norm} + 0,15 \cdot K\dot{I}T_{norm}. \quad (5)$$

Pavyzdžiui, 1 serijos galutinis svertinis balas (GSB):

$$GSB = 0,5 \cdot 0,752 + 0,2 \cdot 0,933 + 0,15 \cdot 1 + 0,15 \cdot 0,750 = 0,83.$$

Apskaičiuojami ir likusių serijų galutiniai svertiniai balai, kurie yra pavaizduoti 3.5. lentelėje.

3.5. lentelė. PFAS junginių šalinimo galutiniai svertiniai balai visų 10 serijų bandymų

Parametras	1 serija	2 serija	3 serija	4 serija	5 serija	6 serija	7 serija	8 serija	9 serija	10 serija
O ₃ dozė, gO ₃ /m ³	6	10	20	8	15	15	8	5	5	10
KT O ₃ , min	16	20	30	20	20	30	17	30	20	17
K $\dot{I}$ T GAA, min	15	15	30	15	10	20	11	20	20	30
PFAS pašalinimo efektyvumas, %	84,23	57,06	80,82	80,16	100	100	60,76	55,74	80,52	36,32
Galutinis svertinis balas	0,83	0,52	0,35	0,72	0,82	0,64	0,63	0,43	0,73	0,27

Taikant svertinį daugiakriterinį vertinimo metodą nustatyta, kad 1 serija pasižymėjo geriausiu efektyvumu ir procesinių sąnaudų balansu (0,83 balo). Taigi, galima teigti, kad PFAS junginių šalinimui tinkamiausios proceso sąlygos yra, kai tiekama ozono koncentracija yra 6 gO₃/m³, kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje – 16 minučių, o kontaktinė trukmė GAA filtruose – 15 minučių. Su šiomis sąlygomis pasiekiamas 84,23 % PFAS junginių pašalinimo efektyvumas. Šių junginių šalinimui nepalankiausiomis sąlygomis laikomos 10 serijoje naudotos sąlygos, kai tiekama ozono koncentracija yra 10 gO₃/m³, kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje – 17 minučių, o kontaktinė trukmė GAA filtruose – 30 minučių.

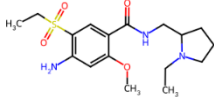
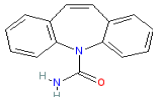
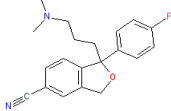
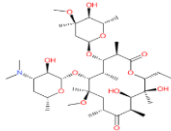
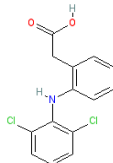
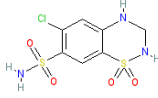
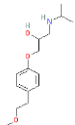
3.3.2. Farmacinių junginių šalinimo rezultatai

Farmaciniai junginiai gali būti laikomi tiek vaistų veikliosios medžiagos, tiek jų metabolitai. Ši didelė sintetinių organinių junginių grupė pasižymi įvairiomis cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis.

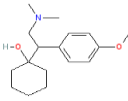
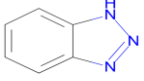
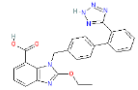
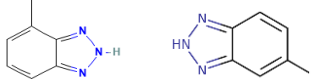
Farmacinės medžiagos į miesto nuotekų sistemas patenka daugiausiai su gyventojų buitinėmis nuotekomis. Ne maža dalis jų patenka iš gydymo įstaigų ir farmacijos įmonių. Dėl tirpumo ir jonizacijos savybių dalis farmacinių medžiagų nuotekų matricoje išlieka stabilios, sunkiai skaidomas biologiniame nuotekų valymo etape. Įprastinės nuotekų valymo technologijos nėra pajėgios farmacinių medžiagų skaidymui ir pašalinimui iš nuotekų. Atsižvelgiant į šias grėsmes, buvo atnaujinta Europos Sąjungos miesto nuotekų tvarkymo direktyva, kuri įvardina, jog bendras farmacinių medžiagų pašalinimo efektyvumas turi būti ne mažesnis nei 80 %.

Tyrimo metu analizei buvo parinkta 14 farmacinių junginių, siekiant išsiaiškinti tiek kokybinę, tiek kiekybinę Kauno miesto nuotekų sudėtį. 3.6. lentelėje pavaizduotos direktyvoje minimos 11 farmacinių medžiagų, kurios buvo aptiktos nuotekose. Tačiau irbesartanas - vienintelė farmacinė medžiaga (iš direktyvoje pateikto sąrašo), kuri nebuvo aptikta Kauno miesto nuotekose.

3.6. lentelė. Farmacinės medžiagos Kauno miesto atitekančiame nuotekų sraute

Pavadinimas	CAS nr.	Cheminė formulė	Junginio struktūrinė formulė [56]
Amisulpridas	71675-85-9	$C_{17}H_{27}N_3O_4S$	
Karbamazepinas	298-46-4	$C_{15}H_{12}N_2O$	
Citalopramas	59729-33-8	$C_{20}H_{21}FN_2O$	
Klaritromicinas	81103-11-9	$C_{38}H_{69}NO_{13}$	
Diklofenakas	15307-86-5	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	
Hydrochlorotiazidas	58-93-5	$C_7H_8ClN_3O_4S_2$	
Metoprololis	37350-58-6	$C_{15}H_{25}NO_3$	

3.6. lentelės tęsinys. Farmacinės medžiagos Kauno miesto atitekančiame nuotekų sraute

Pavadinimas	CAS nr.	Cheminė formulė	Junginio struktūrinė formulė [56]
Venlafaksinas	93413-69-5	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	
Benzotriazolis	95-14-7	C ₆ H ₅ N ₃	
Kandesartanas	139481-59-7	C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₃	
4-metilbenzotriazolis / 6-metilbenzotriazolis	136-85-6 / 29878-31-7	C ₇ H ₇ N ₃	

Pagal 2.1. skyriuje pateiktą tyrimo planą pirmųjų dviejų bandymų serijų metu farmacinių junginių mėginiai buvo imami: po biologinio nuotekų valymo, po ozonavimo sistemos, po granuluotos aktyvintos anglies (GAA) filtracijos. Nuo trečiosios bandymų serijos mėginiai buvo imti: prieš nuotekų valymą (atitekančios miesto nuotekos), po biologinio nuotekų valymo, po ozonavimo sistemos, po granuluotos aktyvintos anglies (GAA) filtracijos.

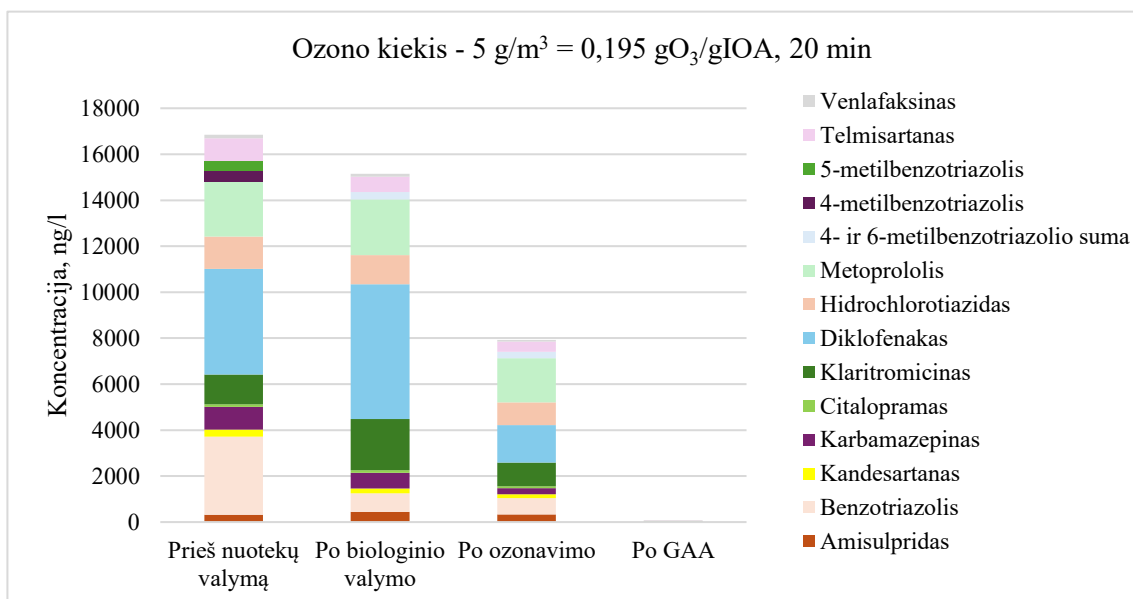
Skyriuose (3.3.2.1. - 3.3.2.3.) yra aprašyti serijų rezultatai, kurie technologiškai buvo efektyviausi ir unikaliausi. Likusius neaptartus 1, 5, 6, 7, 8, 10 serijų bandymų rezultatų grafikus galima rasti 6 priede.

3.3.2.1. Biologinio nuotekų valymo etapo poveikis farmacinių junginių skaidymui ir pašalinimui

Paveiksle (3.9. pav.) pavaizduoti 9 serijos rezultatai vaizduoja, kad biologinio nuotekų valymo etapas yra reikšmingas farmacinių junginių atžvilgiu, pašalinimo efektyvumas siekia –10,08 %. Pagrindinis farmacinių medžiagų pašalinimo mechanizmas yra biotransformacija, kuri priklauso nuo junginio cheminės struktūros ir mikroorganizmų skaičiaus aktyviajame dumble. Dėl šios priežasties, paprastesnės cheminės struktūros junginiai (benzotriazolis) yra suskaidomi lengviau biologiniame nuotekų valyme. Sudėtingesnės cheminės struktūros farmaciniai junginiai yra stabilesni ir jų koncentracija išlieka nepakitusi [57]. Tačiau, dalis junginių pasižymi hidrofobiškomis savybėmis, kas lemia adsorbicinius procesus ant aktyvaus dumblo dalelių. Dauguma junginių yra poliniai ir vandenyje tirpūs junginiai, todėl jų adsorbcinės savybės yra prastesnės ir tokiu būdu yra neužtikrinamas pakankamas pašalinimo efektyvumas [57]. Tačiau, pasitaiko atvejų, kuomet farmacinių junginių koncentracija po biologinio nuotekų valymo gali padidėti. Pavyzdžiui, paveiksle (3.9. pav.) diklofenako koncentracija prieš nuotekų valymą –4600 ng/l, o po biologinio nuotekų valymo –5870 ng/l. Diklofenako koncentracijos padidėjimas siekia –27,61 %. Mokslinėje literatūroje yra minima, kad dažnu atveju diklofenako koncentracija gali padidėti po biologinio nuotekų valymo [58]. Svarbus įtakojantis veiksnys – dekonjungacija. Kuomet žmogaus organizme diklofenakas yra metabolizuojamas ir yra išskiriamas ne tik kaip veiklioji medžiaga, bet ir kaip konjuguojantys metabolitai. Šie metabolitai kartu su šlapimu patenka į nuotekas. Mikroorganizmai turi fermentų, kurie gali hidrolizuoti šiuos junginius, atskirdami jungiamąsias grupes ir atstatyti pradinę diklofenako

molekulės struktūrą [58]. Straipsnyje yra pateikiama informacija iš kelių nuotekų valyklų apie diklofenako ir kitų farmacinių medžiagų koncentracijas prieš ir po biologinio nuotekų valymo. Nuotekų valykloje A diklofenako koncentracija prieš nuotekų valymą siekė $-2,9 \text{ ng/L}$, o po biologinio nuotekų valymo siekė $-22,6 \text{ ng/L}$ [58].

Ozonavimo sistemoje buvo naudota $5 \text{ mg O}_3/\text{L}$ ir 20 minučių kontaktinė trukmė. Su šiomis sąlygomis pavyko pasiekti $-52,96 \%$ efektyvumą. Šioje serijoje po ozonavimo buvo gautas mažiausias efektyvumas iš 10 serijų rezultatų, nes buvo naudota mažiausia ozono koncentracija ir vidutinė kontaktinė trukmė. Po granuliotos aktyvintos anglies filtracijos efektyvumas pasiekė $-99,64 \%$, kai kontaktinė trukmė buvo 20 minučių.

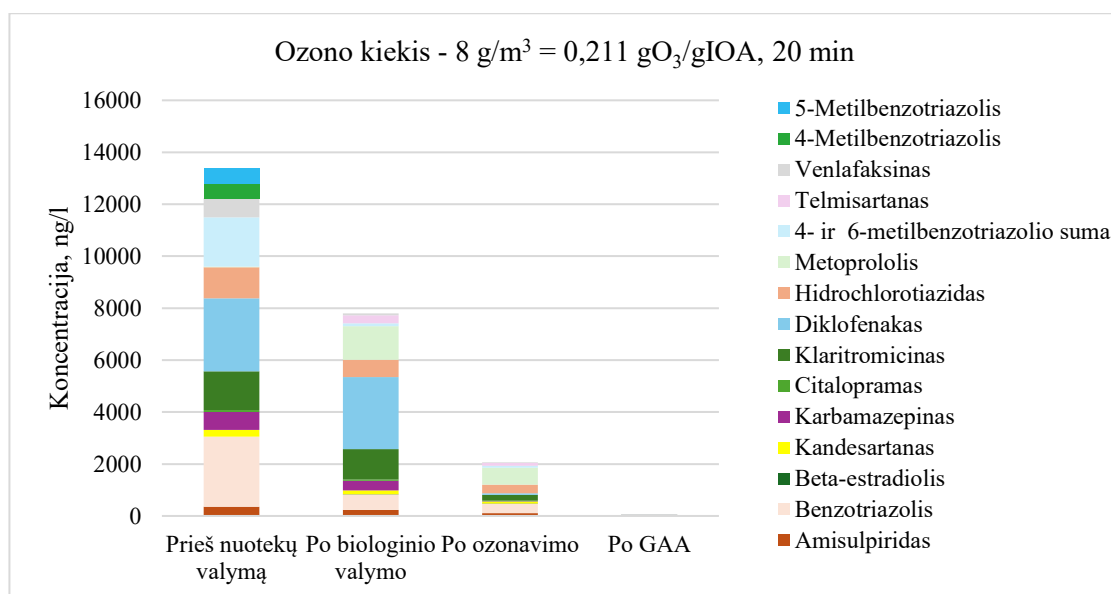


3.9. pav. 9 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai

3.3.2.2. Ozonavimo etapo poveikis farmacinių junginių skaidymui ir pašalinimui

Po biologinio nuotekų valymo farmacinių junginių pašalinimo efektyvumas siekia $-49,40 \%$. Ozonavimo procesas turi reikšmingą poveikį farmacinių junginių skaidymui. Aromatinės ir amininės grupės turinčios medžiagos yra reaktyvios ir pasižymi spartesnėmis oksidacinėmis reakcijomis su ozonu. Tokie junginiai kaip diklofenakas, venlafaksinas ir karbamazepinas, taikant ozono koncentraciją ($8 \text{ mg O}_3/\text{L}$) ir 20 minučių kontaktinę trukmę, jų koncentracijos gali sumažėti daugiau kaip $80-95 \%$ [59]. Paveiksle (3.10. pav.) po ozonavimo diklofenako koncentracija sumažėjo $97,57 \%$, venlafaksino $-96,48 \%$, karbamazepino $-97,39 \%$, o bendras farmacinių junginių pašalinimo efektyvumas siekia $-88,66 \%$. Heterocikliniai junginiai (benzotriazolis, 4- ir 5-metilbenzotriazolis) yra mažiau reaktyvūs, jie oksiduojasi lėčiau. Todėl norint juos efektyviai pašalinti, reiktų didinti kontaktinę trukmę daugiau nei 20 minučių. Po ozonavimo benzotriazolio pašalinimo efektyvumas – $38,87 \%$. Mokslinėje literatūroje, taikant $0,21 \text{ gO}_3/\text{gIOA}$, buvo pastebėti dideli efektyvumai reaktyvių farmacinių junginių. Pavyzdžiui, po ozonavimo diklofenako koncentracija sumažėjo 96% , venlafaksino -84% , karbamazepino -95% , o mažiau reaktyvių junginių 4- ir 5-metilbenzotriazolių -66% [59].

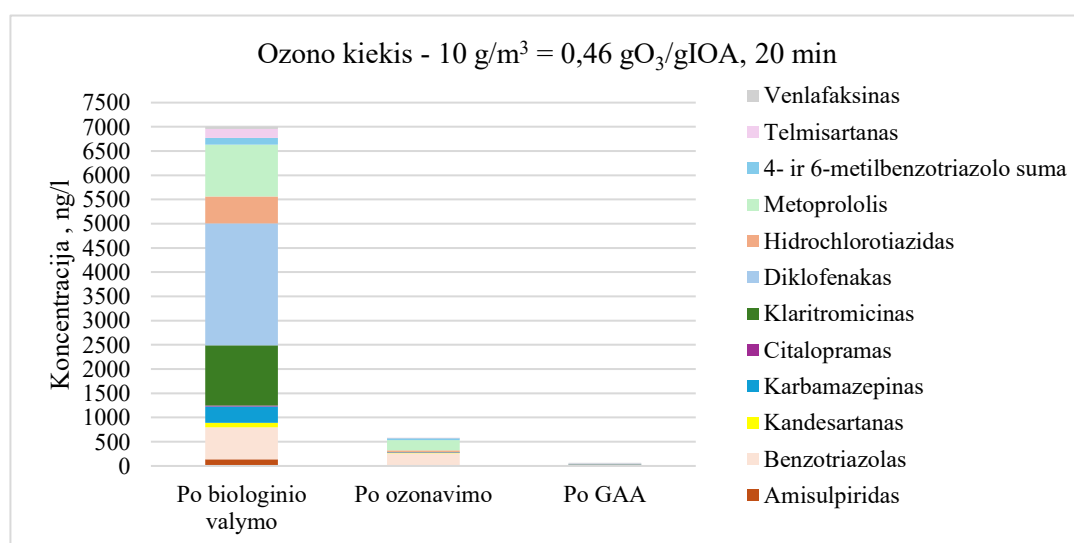
Po granuliotos aktyvintos anglies filtracijos efektyvumas pasiekė $-99,63 \%$, kai kontaktinė trukmė buvo 15 minučių.



3.10. pav. 4 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai

Šioje serijos bandyme ozono koncentracija buvo $10 \text{ mg O}_3/\text{L}$ ir kontaktinė trukmė 20 minučių. Kuomet ozono koncentracija didelė, pastebimas ryškus farmacinių junginių koncentracijos sumažėjimas, kas lemia $-91,72 \%$ efektyvumą. Paveiksle (3.11. pav.) daugumos medžiagų koncentracijos nustatytos arti aptikimo ribos, išskyrus mažiau reaktyvių junginių (benzotriazolis, 4- ir 6-metilbenzotriazolis). Nors kontaktinė trukmė tokia pati, kaip ir 4 serijos, tačiau šios serijos ozono koncentracija didesnė ir tai duoda mažiau reaktyvių junginių suskaidymo didesnę efektyvumą. Po ozonavimo efektyvumai: benzotriazolio – $60,42 \%$, o 4- ir 6-metilbenzotriazolių bendras efektyvumas $-75,18 \%$. Nors literatūroje minima, kad ozonavimas dažnai lemia ne pilną junginių oksidaciją, o jų transformaciją į polinius oksidacijos reakcijos produktus, kurie gali būti toliau šalinami adsorbentiniu (granuluotos aktyvintos anglies) etapu [59]. Dėl šios priežasties ozonavimo etapas dažnai integruojamas į kombinuotą ketvirtinio valymo technologijos liniją, kuri užtikrina tiek pirminių farmacinių junginių, tiek proceso šalutinių produktų koncentracijų sumažinimą.

Po granuluotos aktyvintos anglies filtracijos efektyvumas pasiekė $-99,14 \%$, kai kontaktinė trukmė buvo 15 minučių.



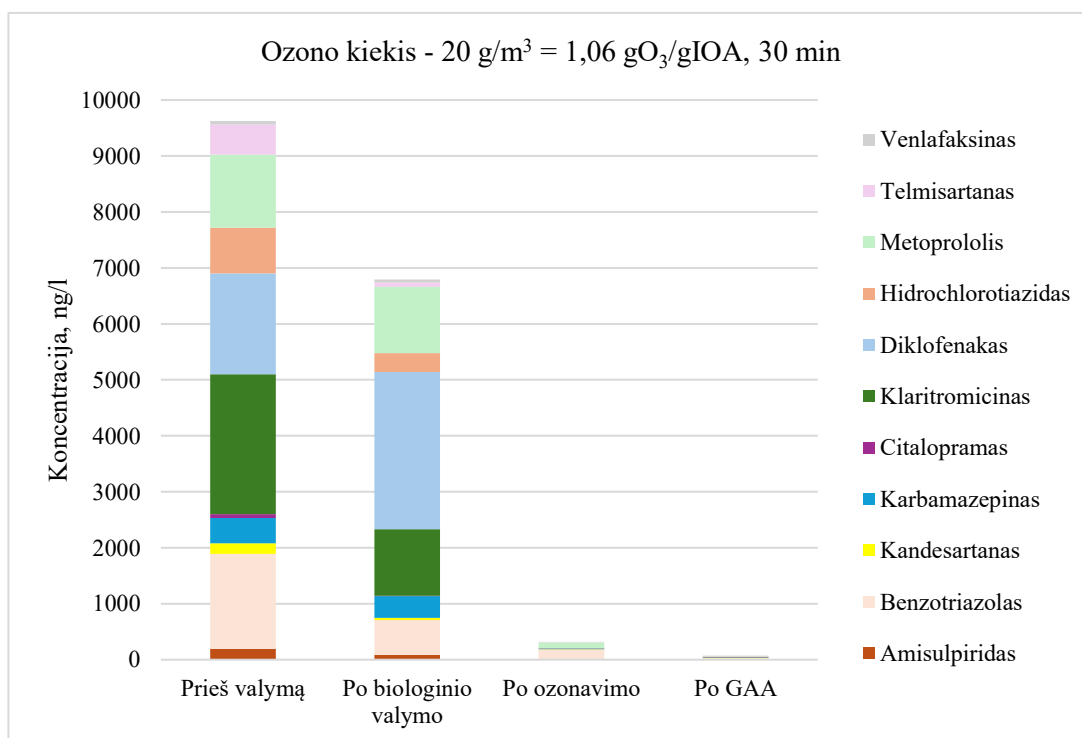
3.11. pav. 2 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai

3.3.2.3. Granuliuotos aktyvintos anglies filtracijos poveikis farmacinių junginių pašalinimui

Po biologinio nuotekų valymo farmacinių junginių pašalinimo efektyvumas siekia –29,56 %. Paveiksle (3.12. pav.) pastebimas diklofenako koncentracijos padidėjimas. Tokia pati situacija buvo pastebėta ir aprašyta aptariant 9 serijos bandymo rezultatus.

Ozonavimo etape buvo tiekiamas ozonas (20 mg O₃/L), o kontaktinė trukmė parinkta – 30 minučių. Po ozonavimo farmacinių junginių pašalinimo efektyvumas siekia –96,65 %. Šis rezultatas patvirtina teiginį, jog kuo didesnė ozono koncentracija yra tiekama, tuo didesnis mikroteršalų pašalinimo efektyvumas. Tačiau atsižvelgiant į kitų serijų farmacinių medžiagų rezultatus, taikant ir mažas ozono koncentracijas yra pasiekiamas aukštas bendras proceso efektyvumas, todėl tiekti didesnes ozono koncentracijas ekonominiu požiūriu nėra prasmės.

Po granuliuotos aktyvintos anglies filtracijos efektyvumas visų serijų siekė daugiau nei 99 %. 3 serijos bandymuose pasiekė –99,20 %, kai kontaktinė trukmė buvo 30 minučių. Kadangi didžioji farmacinių junginių dalis buvo pašalinta ozonavimo etape, GAA filtravimas padeda pašalinti likusius ir šalutinius produktus, taip pasiekiant beveik pilna farmacinių medžiagų pašalinimo efektyvumą. Mokslinėje literatūroje minima, kad farmacinių medžiagų pašalinimo efektyvumas po GAA filtracijos svyruoja nuo 90–100 %, kai kontaktinė trukmė yra 15 minučių [60]. Daugumos farmacinių junginių struktūroje galima rasti aromatinių žiedų. GAA adsorbcijos efektyvumas yra geresnis hidrofofinių ir aromatinių savybių turintiems junginiams. Tačiau proceso efektyvumas gali kisti priklausomai nuo hidraulinių sąlygų ir kontaktinės trukmės. Literatūroje yra minima, kad trumpėjant kontaktinei trukmei, esant dideliui nuotekų srautui, kai kurių medžiagų šalinimas sumažėja [61]. Taigi, literatūroje yra pabrėžiama, kad norint pasiekti aukštą efektyvumą, reikalingas kontaktinis laikas nuo 20 iki 30 minučių. Jei kontaktinė trukmė per trumpa – neišnaudojama adsorbcinė talpa, o jei kontaktinė trukmė per ilga – aktyvintos anglies sąnaudos didėja be proporcingo pašalinimo pagerėjimo [61].



3.12. pav. 3 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai

3.3.2.4. Optimalių sąlygų parinkimas atsižvelgiant į farmacinių junginių savybes

Siekiant nustatyti kurios serijos taikytos proceso sąlygas (ozono koncentracija gO_3/m^3 , kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje KT O_3 , min., kontaktinė trukmė KĪT GAA, min.) pasižymėjo geriausiu farmacinių junginių skaidymo ir šalinimo efektyvumu ir procesinių sąnaudų balansu buvo pasirinktas – svertinis daugiakriterinis vertinimo metodas.

3.7. lentelė. Farmacinių junginių šalinimo efektyvumai visų 10 serijų bandymų

Parametras	1 serija	2 serija	3 serija	4 serija	5 serija	6 serija	7 serija	8 serija	9 serija	10 serija
O_3 dozė, gO_3/m^3	6	10	20	8	15	15	8	5	5	10
KT O_3 , min	16	20	30	20	20	30	17	30	20	17
KĪT GAA, min	15	15	30	15	10	20	11	20	20	30
Efektyvumas po biologinio valymo, %	-	-	29,56	49,40	58,71	43,35	-18,79	-3,38	10,08	-13,10
Efektyvumas po ozonavimo, %	64,48	91,72	96,65	88,66	95,56	96,93	56,52	49,71	52,96	79,42
Efektyvumas po GAA, %	99,26	99,14	99,20	99,63	99,58	99,51	99,54	99,60	99,64	99,53

Pagal 2.3.4. skyriuje pateiktas formules ir pagal 3.3.1 pateiktu pavyzdžiu apskaičiuojami serijų galutiniai svertiniai balai, kurie yra pavaizduoti 3.8. lentelėje.

3.8. lentelė. Farmacinių junginių šalinimo galutiniai svertiniai balai visų 10 serijų bandymų

Parametras	1 serija	2 serija	3 serija	4 serija	5 serija	6 serija	7 serija	8 serija	9 serija	10 serija
O_3 dozė, gO_3/m^3	6	10	20	8	15	15	8	5	5	10
KT O_3 , min	16	20	30	20	20	30	17	30	20	17
KĪT GAA, min	15	15	30	15	10	20	11	20	20	30
Farmacinių medžiagų pašalinimo efektyvumas, %	99,26	99,14	99,20	99,63	99,58	99,51	99,54	99,60	99,64	99,53
Galutinis svertinis balas (GSB)	0,57	0,35	0,06	0,87	0,76	0,51	0,84	0,74	0,88	0,66

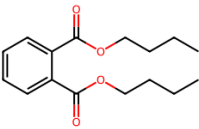
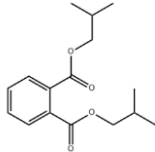
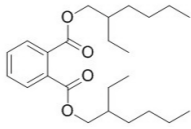
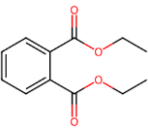
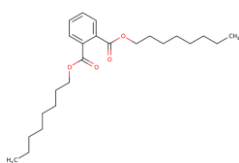
Taikant svertinį daugiakriterinį vertinimo metodą nustatyta, kad 9 serija pasižymėjo geriausiu efektyvumu ir procesinių sąnaudų balansu (0,88 balo). Taigi, galima teigti, kad farmacinių junginių šalinimui tinkamiausios proceso sąlygos yra, kai tiekama ozono koncentracija yra $5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje – 20 minučių, o kontaktinė trukmė GAA filtruose – 20 minučių. Tokiomis sąlygomis pasiekiamas 99,64 % farmacinių medžiagų pašalinimo efektyvumas. Šių junginių šalinimui ekonomiškai nepalankiausiomis sąlygomis laikomos 3 serijoje naudotos sąlygos, kai tiekama ozono koncentracija yra $20 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje – 30 minučių, o kontaktinė trukmė GAA filtruose – 30 minučių.

3.3.3. Ftalatų junginių šalinimo rezultatai

Ftalatai yra sintetinių organinių junginių grupė, kuri yra plačiai naudojama kaip plastifikatoriai. Ftalatai suteikia plastikams lankstumo bei elastingumo. Ftalatai nėra stipriai chemiškai prisijungę prie plastikinių produktų matricos, dėl to jie lengvai gali pateikti į gamybos, naudojimo ar atliekų tvarkymo aplinkas. Šie junginiai dėl savo fizikinių ir cheminių savybių pasižymi patvarumu aplinkoje ir stipriu gebėjimu adsorbuotis ant organinių dalelių. Dėl didelio jų naudojimo pramonėje mąsto ftalatai vis dažniau aptinkami miesto nuotekų sudėtyje. Įprastinės nuotekų valymo technologijos nėra pajėgios efektyviai suskaidyti ir pašalinti šiuos junginius. Tačiau, nedidelė dalis šių junginių yra suskaidomos mikroorganizmų arba pašalinami kartu su aktyviuoju dumbly.

Tyrimo metu buvo pasirinkta analizuoti 10 ftalatų junginių, siekiant išsiaiškinti tiek kokybinę, tiek kiekybinę Kauno miesto nuotekų sudėtį. Tačiau tyrimo metu nuotekose buvo aptikti tik 5 ftalatų grupės junginiai, kurie pavaizduoti 3.9. lentelėje.

3.9. lentelė. Ftalatai Kauno miesto atitekančiame nuotekų sraute

Pavadinimas	Pavadinimo sutrumpinimas	CAS nr.	Cheminė formulė	Junginio struktūrinė formulė [56]
di-n-butilo ftalatas	DBP	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$	
di-izobutilo ftalatas	DIBP	84-69-5	$C_{16}H_{22}O_4$	
di(2-etilheksil)ftalatas	DEHP	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$	
dietilo ftalatas	DEP	84-66-2	$C_{12}H_{14}O_4$	
di-n-oktilo ftalatas	DNOP	117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$	

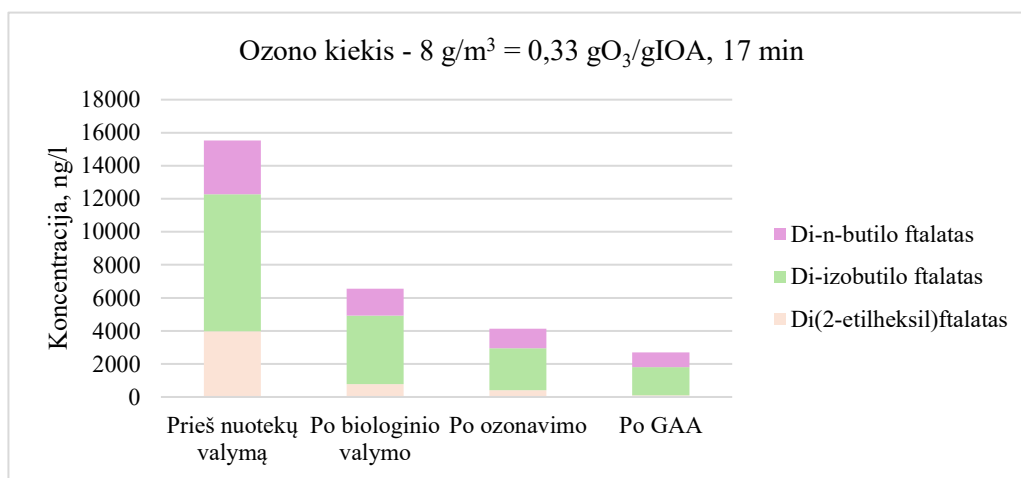
Pagal 2.1. skyriuje pateiktą tyrimo planą, bandymų metu ftalatų mėginiai buvo imami: prieš nuotekų valymą, po biologinio nuotekų valymo, po ozonavimo sistemos, po granuliuotos aktyvintos anglies (GAA) filtracijos. Tačiau ftalatų mėginių analizė prieš nuotekų valymą buvo atliekama Lietuvoje, nes Suomijos laboratorijoje negalėjo atlikti šios analizės dėl nuotekų matricos apribojimų. Į Suomiją buvo siųsti likusieji ftalatų mėginiai (po biologinio nuotekų valymo, po ozonavimo ir po GAA).

Skyriuose (3.3.3.1. - 3.3.3.3.) yra aprašyti serijų rezultatai, kurie technologiškai buvo efektyviausi ir unikaliausi. Likusius neaptartus 1, 3, 6, 8, 9 serijų bandymų rezultatų grafikus galima rasti 7 priede.

3.3.3.1. Biologinio nuotekų valymo etapo poveikis ftalatų junginių skaidymui ir pašalinimui

Biologinio nuotekų valymo metu ftalatai yra šalinami dvejais būdais: biologinis mikroorganizmų skaidymas ir sorbcija ant aktyviojo dumblo dalelių. Kaip ir prieš tai aptartų mikroteršalų elgsena biologinio nuotekų valymo metu, ftalatų elgsena nesiskiria. Mikroorganizmų fermentai hidrolizuoja ftalatų molekules iki smulkesnių junginių. Be to, dauguma ftalatų pasižymi hidrofobinėmis savybėmis (pvz.: DEHP), kurios lemia greitesnę adsorbciją ant aktyvaus dumblo ir jų skaidymas yra lėtesnis. Ftalatų, kurie pasižymi dideliu tirpumu, skaidymas vyksta sparčiau. Paveiksle (3.13. pav.) 7 serijos bandymo metu po biologinio nuotekų valymo buvo pasiektas 57,84 %. Vertinant pašalinimo efektyvumus ftalatų grupės junginiams atskirai, gaunami rezultatai: DnBP- 50,28 %, DiBP – 50,05%, DEHP –80,23%. Moksliniame straipsnyje buvo tiriamos ftalatų koncentracijos įtekančiame ir ištekančiame nuotekų sraute po biologinio nuotekų valymo [62]. Įtekančiame nuotekų sraute DBP– 20,48 µg/L, DEHP–71,89 µg/L, o ištekančiame sraute DBP–2,38 µg/L, DEHP–4,92 µg/L [62]. Buvo atlikti ir papildomi tyrimai, siekiant išsiaiškinti kiek ftalatų lieka dumble, kur buvo aptiktas mažas kiekis DBP –1,19 mg/kg, o DEHP liko daug daugiau –67,18 mg/kg. Straipsnyje yra pateikiami skaičiavimo rezultatai, leidžiantys įvertinti kokia ftalatų dalis buvo suskaidyta realiai biologinio nuotekų valymo metu. Minima, kad DBP –0,546 kg/d, o DEHP –1,291 kg/d. Šie rezultatai leidžia daryti išvadą, kad biologinis nuotekų valymas suteikia DBP–90,7 % pašalinimo efektyvumą, o DEHP pašalinimo efektyvumas siekia –81,7 % [62].

Po ozonavimo pasiektas –36,97 % pašalinimo efektyvumas, kai ozono koncentracija (8 mg O₃/L) ir kontaktinė trukmė –17 minučių. Po GAA pasiektas –58,75 % pašalinimo efektyvumas, kai kontaktinė trukmė –11 minučių.



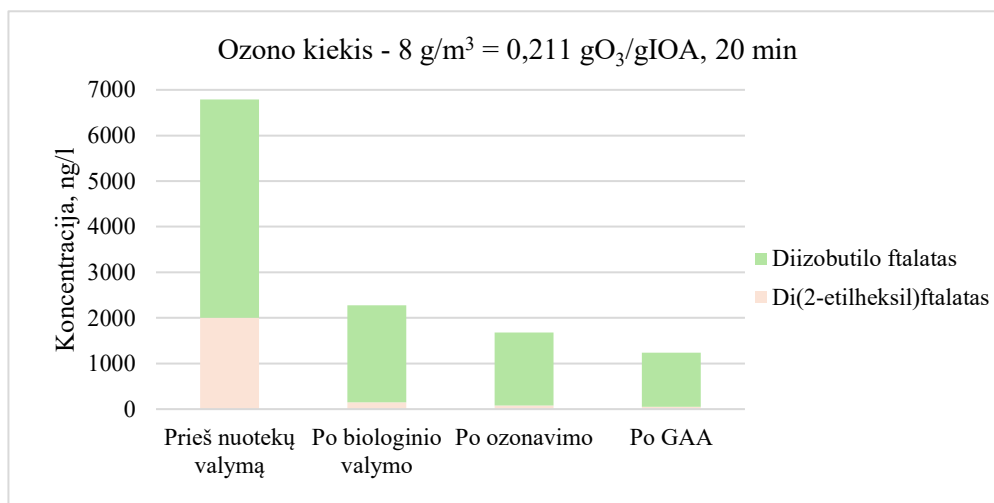
3.13. pav. 7 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai

3.3.3.2. Ozonavimo etapo poveikis ftalatų junginių skaidymui ir pašalinimui

Ftalatų oksidacijos reakcija, naudojant ozoną, vyksta tiesiogiai, kuomet sistemoje nesusidaro reikšmingas hidroksilo radikalų (-OH) kiekis. Šis reakcijos vyksmas būdingas, kai yra rūgšti terpė, tada ozono skilimas į hidroksilo radikalus yra slopinamas, todėl dominuoja selektyvi molekulių oksidacijos reakcija. Straipsnio aprašomame tyrime yra minima, kad norint išlaikyti stipriai rūgštinę terpę, buvo naudotas butanolio tirpalas [63]. Ftalatų esterių struktūrą sudaro aromatiniai žiedai ir dvi esterių grandinės. Šie junginiai neturi aktyvių funkcinių grupių, todėl oksidacijos su ozonu efektyvumas yra santykinai mažas. Ftalatų oksidacija yra aprašoma antros eilės kinetine lygtimi, kurioje reakcijos greitis priklauso nuo ozono ir ftalatų koncentracijos. Kadangi aromatiniai žiedai turi

dvigubąsias jungtis, ozonas elektrofiliškai dalinai oksiduoja būtent šias vietas, o vėliau ir esterių grandinės yra atskiriamos nuo žiedo struktūros [63]. Ftalatai yra priskiriami kaip mažai reaktyvūs ozonui junginiai, todėl vien tik ozonavimas nėra reikšmingas ftalatų atžvilgiu.

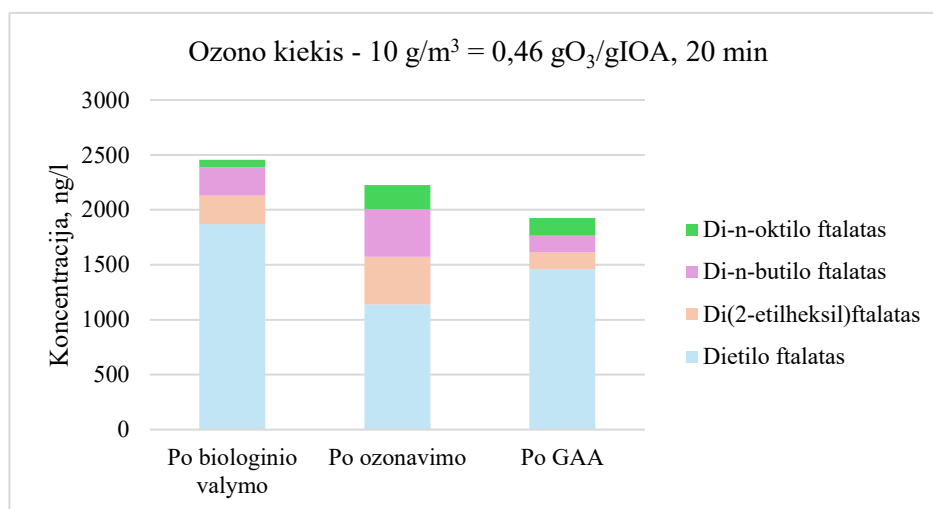
Paveiksle (3.14. pav.) 4 serijos bandymui buvo taikyta 8 mg O₃/L ir parinkta 20 minučių kontaktinė trukmė. Po biologinio nuotekų valymo buvo pasiektas 66,44 % ftalatų pašalinimo efektyvumas, o po ozonavimo pasiektas 75,22 % ftalatų pašalinimo efektyvumas. Reikia paminėti, kad tyrime tirtos nuotekos yra lengvai šarminės ir oksidacijos metu susidaro daugiau hidroksilo radikalų, kurie suteikia geresnį ftalatų junginių pašalinimo efektyvumą. Straipsnyje buvo vykdomas tyrimas, kurio tikslas buvo nustatyti tiesioginės molekulinio ozono reakcijos kinetiką [63]. Analitinės medžiagos buvo – DMP, DEP, DBP, DPP. Tiekama ozono koncentracija buvo 4 mg O₃/L, o kontaktinė trukmė nuo 30 minučių iki 240 minučių. Kadangi ozonavimo procesas yra apribotas nuo hidroksilo radikalų susidarymo, proceso efektyvumas net po 240 minučių išlieka mažas. Proceso efektyvumas: DMP – 8,8 %, DEP – 10,3 %, DBP – 11,1 %, DPP – 13,2 % [63]. Po GAA pasiektas – 81,81 % pašalinimo efektyvumas, kai kontaktinė trukmė – 15 minučių.



3.14. pav. 4 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai

Tyrimo metu pasitaikė atvejų, kad tiekiant tiek mažą, tiek didelę ozono koncentraciją, ftalatų koncentracija padidėjo po ozonavimo etapo. Paveiksle (3.15 pav.) ftalatų bendras pašalinimo efektyvumas po ozonavimo – 11,17 %, kai ozono koncentracija buvo 10 mg O₃/L ir kontaktinė trukmė buvo 20 minučių. Tačiau atskirų junginių pašalinimo efektyvumai yra neigiami. Pavyzdžiui, DNOP – 231,82 %; DBP – 66,92 %; DEHP – 247,54 %. Tačiau bendras pašalinimo efektyvumas išlieka teigiamas, nes DEP pašalinimo efektyvumas siekia 39,04 %. Panašią tendenciją aprašo ir paaiškina straipsnis [64]. Straipsnyje buvo atliktas tyrimas, kai buvo naudojamas tiesioginis ozonavimas nuotekoms ir buvo tirti ftalatų koncentracijų pokyčiai. Autorių nurodyta, kad nuotekose prieš ozonavimą nebuvo aptiktos ftalatų (DEHP, DBP) koncentracijos arba jos buvo mažesnės nei aptikimo riba. Esant 400 mg/h tiekiamo ozono koncentracijos debitui ir 120 minučių kontaktinei trukmei buvo nustatytas ftalatų koncentracijos padidėjimas: DEHP – 5,6 µg/L, DBP – 6,9 µg/L [64]. Autoriai pateikia priežastis, kodėl tokia tendencija galima. Nuotekose gausu augalinės kilmės produktų, kuriuose yra celiuliozės ir lignino. Šių junginių oksidacijos metu susidaro aromatiniai junginiai su funkcinėmis karboksilo grupėmis, kurios gali būti lengvai esterifikuojamos. Tokiu būdu didelė galimybė suformuoti ftalatų struktūros junginius, tai gali lemti ftalatų koncentracijos padidėjimus [64].

Po GAA pasiektas –14,40 % bendras pašalinimo efektyvumas, kai kontaktinė trukmė –15 minučių. Tačiau, pastebimas dietilo ftalato koncentracijos padidėjimas, kuris siekia –28,07%. Taip gali atsitikti, nes po ozonavimo susiformuoja tarpiniai junginiai, kurie gali anglies filtre susijungti ir atstatyti pradinę DEP molekulės struktūrą. Taip pat nuotekose gausu įvairių hidrofobinių junginių, kurie tarpusavyje konkuruoja. Hidrofobiškesni junginiai (DEHP, DIBP, DNOP) gali išstumti silpniau adsorbuotas DEP molekules iš anglies porų, sukeliant dietilo ftalato deadsorbiciją [64].

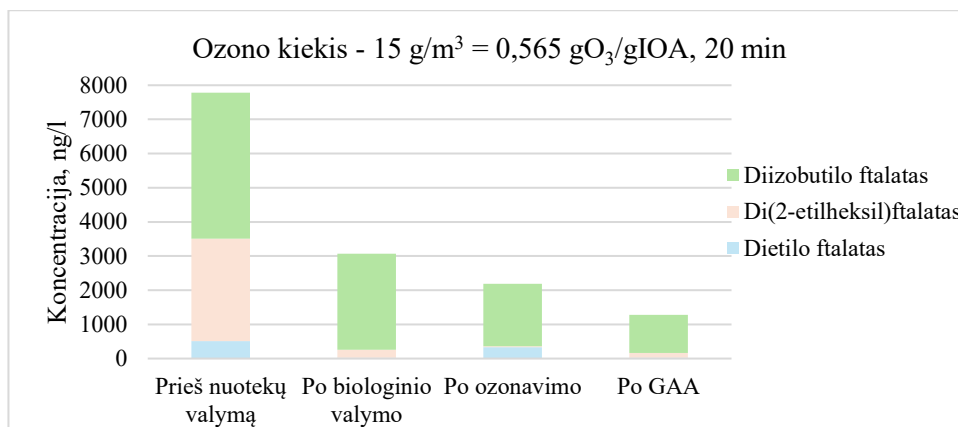


3.15. pav. 2 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai

3.3.3.3. Granuliuotos aktyvintos anglies filtracijos poveikis ftalatų junginių pašalinimui

Paveiksle (3.16. pav.) ftalatų pašalinimo efektyvumas po biologinio nuotekų valymo siekia –60,55 %. po ozonavimo siekia –71,88 %. Šioje serijoje DIBP ir DEHP koncentracijos po ozonavimo sumažėjo, taikant $15 \text{ mg O}_3/\text{L}$ ozono koncentraciją ir parinktą 20 minučių kontaktinę trukmę.

Po granuliuotos aktyvintos anglies filtracijos ftalatų pašalinimo efektyvumas siekia –83,52 %, kai kontaktinė trukmė 10 minučių. Po ozonavimo etapo ftalatų elgsena aktyvintos anglies filtravimo etape priklauso nuo ftalatų struktūros, kuri susiformuoja po ozonavimo. Pagal kinetinius ftalatų duomenis, šie junginiai (DEP, DBP) yra santykinai atsparūs molekulinei ozono oksidacijai ir jų tiesioginė oksidacija vyksta lėtai. Šie junginiai patekę į GAA filtrą yra dalinai oksiduoti, dėl savo struktūroje esančio aromatinio žiedo ir hidrofobinių savybių gali efektyviai adsorbuotis ant anglies paviršiaus. Tuo tarpu po sėkmingos oksidacijos ftalatų junginiai tampa labiau poliniais junginiais, kurie gali silpniau adsorbuotis anglies paviršiuje [65]. Taip pat yra žinoma, kad adsorbicijos efektyvumas priklauso nuo kontaktinės trukmės. Esant 10 minučių kontaktinei trukmei, DEP koncentracija yra mažiau už aptikimo ribą. DEP yra mažos molekulinės masės junginys, kuris greičiau prisitvirtina prie anglies porų. DEHP ir DIBP yra didesnės molekulinės masės ir hidrofobiški junginiai, kurie teoriškai turėtų greičiau adsorbuotis, bet dėl trumpos kontaktinės trukmės adsorbuojasi lėčiau. Taip pat yra galima prielaida, kad DEP junginys po ozonavimo gali būti transformuotas į lengviau adsorbuojamus junginius, o DEHP ir DIBP gali būti prisijungę su hidrofobinėmis ištirpusios organinės anglies frakcijomis. Kuomet taikoma trumpa kontaktinė trukmė, adsorbicijos efektyvumą lemia labiau difuzijos greitis, nei granuliuotos aktyvintos anglies sorbcinė talpa [65].



3.16. pav. 5 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai

3.3.3.4. Optimalių sąlygų parinkimas atsižvelgiant į ftalatų junginių savybes

Siekiant nustatyti kurios serijos taikytos proceso sąlygas (ozono koncentracija gO_3/m^3 , kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje KT O_3 , min., kontaktinė trukmė KĪT GAA, min.) pasižymėjo geriausiu ftalatų skaidymo ir šalinimo efektyvumu ir procesinių sąnaudų balansu buvo pasirinktas – svertinis daugiakriterinis vertinimo metodas.

3.10. lentelė. Ftalatų šalinimo efektyvumai visų 9 serijų bandymų

Parametras	1 serija	2 serija	3 serija	4 serija	5 serija	6 serija	7 serija	8 serija	9 serija
O_3 dozė, gO_3/m^3	6	10	20	8	15	15	8	5	5
KT O_3 , min	16	20	30	20	20	30	17	30	20
KĪT GAA, min	15	15	30	15	10	20	11	20	20
Efektyvumas po biologinio valymo, %	-	-	-	66,44	60,55	75,33	57,84	53,53	47,62
Efektyvumas po ozonavimo, %	-50,61	11,17	38,29	75,22	71,88	79,15	73,43	62,34	75,91
Efektyvumas po GAA, %	-47,56	14,40	10,16	81,81	83,52	85,75	82,61	77,46	58,30

Pagal 2.3.4. skyriuje pateiktas formules ir pagal 3.3.1 pateiktu pavyzdžiu apskaičiuojami serijų galutiniai svertiniai balai, kurie yra pavaizduoti 3.11. lentelėje.

3.11. lentelė. Ftalatų šalinimo galutiniai svertiniai balai visų 9 serijų bandymų

Parametras	1 serija	2 serija	3 serija	4 serija	5 serija	6 serija	7 serija	8 serija	9 serija
O_3 dozė, gO_3/m^3	6	10	20	8	15	15	8	5	5
KT O_3 , min	16	20	30	20	20	30	17	30	20
KĪT GAA, min	15	15	30	15	10	20	11	20	20
Ftalatų pašalinimo efektyvumas, %	-47,56	14,40	10,16	81,81	83,52	85,75	82,61	77,46	58,30
Galutinis svertinis balas (GSB)	0,45	0,59	0,22	0,86	0,72	0,64	0,93	0,74	0,78

Taikant svertinį daugiakriterinį vertinimo metodą nustatyta, kad 7 serija pasižymėjo geriausiu efektyvumu ir procesinių sąnaudų balansu (0,93 balo). Taigi, galima teigti, kad ftalatų šalinimui tinkamiausios proceso sąlygos yra, kai tiekama ozono koncentracija yra $8 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje –17 minučių, o kontaktinė trukmė GAA filtruose –11 minučių. Su šiomis sąlygomis pasiekiamas 82,61 % ftalatų pašalinimo efektyvumas. Šių junginių šalinimui nepalankiausiomis sąlygomis laikomos 3 serijoje naudotos sąlygos, kai tiekama ozono koncentracija yra $20 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje –30 minučių, o kontaktinė trukmė GAA filtruose –30 minučių.

3.4. Optimalių sąlygų parinkimas atsižvelgiant į gautus tyrimo rezultatus

Siekiant nustatyti kurios taikytos proceso sąlygos (ozono koncentracija gO_3/m^3 , kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje KT O_3 , min, kontaktinė įkrovos trukmė KĮT GAA, min) pasižymėjo geriausiu mikroteršalų skaidymo ir šalinimo efektyvumu ir procesinių sąnaudų balansu buvo apskaičiuotas galutinių svertinių balų vidurkis. 10 serijos rezultatai nebuvo vertinti bendrai, nes nebuvo imti ftalatų mėginiai. Gauti rezultatai pateikti 3.12 lentelėje:

3.12 lentelė. Galutinių svertinių balų vidurkis visų tirtų mikroteršalų atžvilgiu

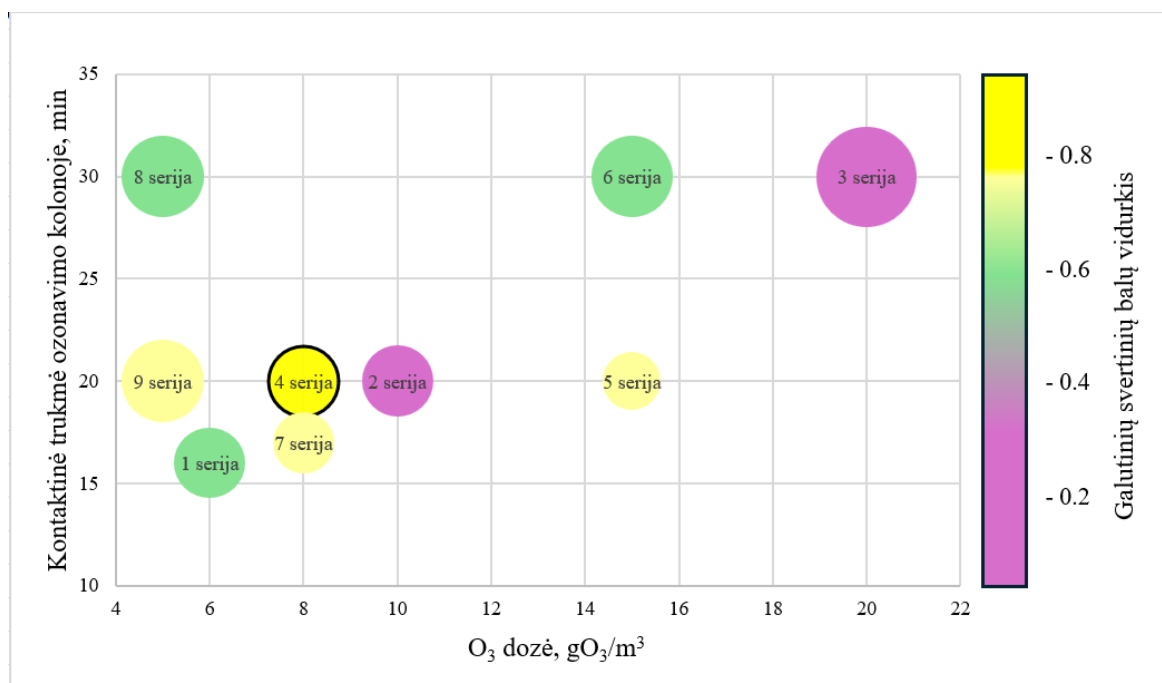
Parametras	1 serija	2 serija	3 serija	4 serija	5 serija	6 serija	7 serija	8 serija	9 serija	10 serija
O_3 dozė, gO_3/m^3	6	10	20	8	15	15	8	5	5	10
KT O_3 , min	16	20	30	20	20	30	17	30	20	17
KĮT GAA, min	15	15	30	15	10	20	11	20	20	30
PFAS pašalinimo efektyvumas, %	84,23	57,06	80,82	80,16	100	100	60,76	55,74	80,52	36,32
Farmacinių medžiagų pašalinimo efektyvumas, %	99,26	99,14	99,20	99,63	99,58	99,51	99,54	99,60	99,64	99,53
Ftalatų pašalinimo efektyvumas, %	-47,56	14,40	10,16	81,81	83,52	85,75	82,61	77,46	58,30	-
Galutinių svertinių balų vidurkis	0,62	0,49	0,21	0,82	0,8	0,6	0,8	0,64	0,8	-

Analizuojant gautus rezultatus galima teigti, kad skirtingų proceso sąlygų kombinacijos turėjo skirtingą poveikį atskirų mikroteršalų grupių šalinimo efektyvumui. Suminis farmacinių medžiagų šalinimo efektyvumas buvo labai aukštas (>99 %). Tuo tarpu PFAS ir ftalatų šalinimo efektyvumai pasižymėjo gerokai didesne variacija.

PFAS šalinimo efektyvumas svyravo nuo 55,74 % iki 100 %. Geriausi rezultatai gauti 5 ir 6 serijų metu, kuriose buvo naudota didesnė ozono dozė ($15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$) ir ilgesnė kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje (20–30 min.). Šie rezultatai parodo, kad efektyviam PFAS skaidymui ir pašalinimui reikalingos didesnės ozono dozės ir ilgesnės kontaktinės trukmės. Tačiau vertinant proceso ekonomiškumą, serijose buvo patiriamos didesnės eksploatacinės sąnaudos.

Ftalatų šalinimo efektyvumas svyravo nuo 10,16 % iki 85,75 %. Geriausi rezultatai gauti 5 ir 6 serijų metu, tačiau kaip ir minėjau, serijų eksploatacinės sąnaudos yra didelės. Tuo tarpu 4 serijos ftalatų šalinimo efektyvumas siekė 81,81 %, kas buvo tik nežymiai mažiau nei geriausiose serijoje, tačiau buvo pasiekta naudojant mažesnę ozono dozę ir trumpesnę kontaktinę trukmę.

Vertinant galutinių svertinių balų vidurkių, galima teigti, kad aukščiausi balai buvo gauti: 4, 5, 7 ir 9 serijose (GSB svyravo nuo 0,8 iki 0,82). Tačiau 4 serija pasižymėjo didžiausiu GSB (0,82). Serijose buvo naudota ozono koncentracija (8 mg O₃/L), ozonavimo kolonoje kontaktinė trukmė – 20 minučių, o kontaktinė trukmė GAA filtruose – 15 minučių. PFAS, farmacinių medžiagų ir ftalatų pašalinimo efektyvumai siekė atitinkamai 80,16 %, 99,63 % ir 81,81 %. Nors 5 serijose buvo gautas aukštas GSB (0,8) ir pasiektas maksimalus PFAS pašalinimo efektyvumas (100 %), tačiau serijose naudota didesnė ozono dozė (15 gO₃/m³) bei ilgesnės kontaktinės trukmės, o tai didina proceso eksploatacines sąnaudas. 7 serijoje buvo pasiektas aukštas GSB (0,8), bet gauti mažesni PFAS ir farmacinių medžiagų pašalinimo efektyvumai. Tuo tarpu 3 serijoje, kurioje taikyta didžiausia ozono koncentracija ir ilgiausios kontaktinės trukmės, gautas mažiausias galutinių svertinių balų vidurkis – 0,21. Tai rodo, kad didesnės ozono dozės ir ilgesnės proceso trukmės ne visada užtikrina proporcingai didesnį mikroteršalų pašalinimo efektyvumą.



3.17. pav. Ketvirtinio nuotekų valymo proceso sąlygų optimizavimas pagal mikroteršalų šalinimo efektyvumo ir ekonomiškumo santykį.

Šias tendencijas aiškiai iliustruoja grafikas (3.17 pav.), kuriame ant x ašies – ozono dozė, y ašies – kontaktinė trukmė ozonavimo kolonoje. Burbuliuko spalva – galutinio svertinio balo vidurkio reikšmė (jei burbuliukas geltonas – aukštas GSB vidurkis, jei violetinis – žemas GSB vidurkis). Burbuliuko dydis nusako GAA filtruose naudota kontaktinę įkrovos trukmę (didesnis burbuliukas – ilgesnė trukmė, mažesnis – trumpesnė trukmė).

Aukščiausi GSB vidurkiai buvo gauti, kuomet buvo tiekiama vidutinė ozono koncentracija (5-15 gO₃/m³) ir taikytos vidutinės kontaktinės trukmės (17–20 min.). 4 serija yra tarp aukščiausių galutinių balų vidurkių gavusių taškų, tačiau yra arčiau mažesnių ozono dozių ir trumpesnių kontaktinių trukmių zonos. Tai patvirtina, kad pasirinktos sąlygos leidžia pasiekti aukštą PFAS, farmacinių medžiagų ir ftalatų šalinimo efektyvumą, kartu išlaikant ekonomiškai pagrįstą proceso sąlygų parinkimą. Tačiau 4 serijos rezultatai pasižymėjo optimaliausiu mikroteršalų pašalinimo efektyvumo ir proceso ekonomiškumo santykiu. Šios serijos sąlygos yra stabiliausias sprendinys Kauno miesto nuotekų valyklai.

4. Rekomendacijų dalis

Remiantis atliktu darbu ir įgytomis žiniomis, pateikiamos rekomendacijos pažangios ketvirtinio nuotekų valymo technologijos taikymo ir proceso valdymo tobulinimui:

1. Rekomenduojama atlikti papildomus tyrimus, orientuotus į platesnį mikroteršalų spektrą, ypač įtraukiant mikroplastikus, pesticidus bei kitus prioritetinius teršalus. Kadangi tyrimo metu nustatyta, jog skirtingoms mikroteršalų grupėms optimalios proceso sąlygos skyrėsi, tikslinga toliau tirti individualių teršalų grupių elgseną bei parinkti specifines proceso sąlygas, kurios padidintų bendrą ketvirtinio valymo efektyvumą.
2. Esant panašioms mikroteršalų koncentracijoms atitekančiame nuotekų sraute rekomenduojama praktiniam diegimui vertinti 4 serijos sąlygas ($8 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, taikant 20 minučių kontaktinę trukmę ozonavimo metu ir parinkta 15 minučių kontaktinę trukmę GAA filtruose) – kaip technologiškai stabiliausią sprendimą. Ateities tyrimuose siūloma papildomai vertinti ozono dozavimo valdymą pagal realaus laiko nuotekų sudėties pokyčius. Taip pat optimizuoti aktyvintos anglies filtrų eksploatavimo laiką ir regeneracijos dažnį, siekiant sumažinti eksploatacines sąnaudas.
3. Rekomenduojama atlikti pilotinio įrenginio mastelio didinimo analizę, vertinant technologijos integravimo galimybes pilno masto miestų komunalinėse nuotekų valyklose. Tikslinga įvertinti technologinius ir ekonominius aspektus, atsižvelgiant į Europos Sąjungos miesto nuotekų valymo direktyvos reikalavimus bei būsimą ketvirtinio valymo diegimą.
4. Rekomenduojama ateityje ištirti ozonavimo metu galimai susidarančius šalutinius produktus bei jų poveikį aplinkai. Taip pat įvertinti panaudotos granuliuotos aktyvintos anglies regeneracijos efektyvumą ir pakartotinio panaudojimo galimybes. Tai leistų užtikrinti ne tik efektyvų mikroteršalų šalinimą, bet ir proceso tvarumą ilgalaikėje perspektyvoje.
5. Rekomenduojama plėsti mikroteršalų, ypač PFAS junginių, stebėsenos programas miesto komunalinėse nuotekų valyklose, įtraukiant reguliarius koncentracijų tyrimus atitekančiose ir išvalytose nuotekose. Tikslinga diegti sistemingą monitoringą, kuris leistų anksti identifikuoti taršos pokyčius, vertinti ketvirtinio valymo efektyvumą bei užtikrinti atliktą būsimiems Europos Sąjungos reguliaciniams reikalavimams. Tokia stebėsenos sistema sudarytų prielaidas operatyviam proceso valdymui ir technologijų pritaikymui pagal realią nuotekų sudėtį.
6. Rekomenduojama įvertinti išmanių valdymo sistemų diegimo galimybes, integruojant operatyvius kontrolės rodiklius, tokius kaip spektrinės absorbcijos koeficientas ($\text{SAK}/\text{UV}_{254}$) ir ištirpusi organinė anglis (IOA), į automatizuotą proceso valdymą. Tokios sistemos leistų realiu laiku koreguoti ozono koncentracijos dozavimą, ozonavimo kontaktinį laiką ar kontaktinę trukmę aktyvintos anglies filtruose, atsižvelgiant į nuotekų sudėties pokyčius. Tai pagerintų mikroteršalų šalinimo efektyvumą, sumažintų energijos ir reagentų sąnaudas ir padidintų ketvirtinio nuotekų valymo proceso stabilumą realiomis eksploatacinėmis sąlygomis.

Išvados

1. Atlikta mokslinės literatūros analizė parodė, kad mikroteršalai (PFAS, farmacinės medžiagos ir ftalatai) pasižymi dideliu atsparumu skaidymui ir kelia reikšmingą riziką aplinkai bei žmogaus sveikatai. Įprastinės nuotekų valymo technologijos nėra pakankamai efektyvios šių junginių suskaidymui ir pašalinimui. Todėl pažangios ketvirtinio nuotekų valymo technologijos (ozonavimas, aktyvintos anglies filtracija ir jų kombinacijos) yra būtinos siekiant užtikrinti efektyvų mikroteršalų suskaidymą ir pašalinimą iš nuotekų.
2. Atlikus ketvirtinio nuotekų valymo pilotinio įrenginio testavimą UAB „Kauno vandenys“ nuotekų valykloje nustatyta, kad ozonavimo ir granuliuotos aktyvintos anglies technologijų kombinacija gali būti sėkmingai taikoma realiomis eksploatacinėmis sąlygomis. Tyrimų metu rezultatai parodė, kad pilotinis įrenginys efektyviai šalina mikroteršalus ir ši kombinacija yra tinkama ketvirtinio nuotekų valymo etapui komunalinėse miesto nuotekų valyklose.
3. Įvertinus mikroteršalų šalinimo efektyvumą nustatyta, kad didžiausias pasiektas PFAS šalinimo efektyvumas siekė 100 %, farmacinių medžiagų –99,64 %, o ftalatų –85,75 %. Taip pat nustatyta, kad ozonavimo ir granuliuotos aktyvintos anglies derinys leidžia pasiekti aukštą farmacinių medžiagų šalinimo efektyvumą (>99 %), tačiau PFAS ir ftalatų šalinimas išlieka sudėtingesnis ir labiau priklausomas nuo proceso sąlygų. Ekonominis vertinimas parodė, kad trumpesnės kontaktinės trukmės gali užtikrinti panašų efektyvumą su mažesnėmis energijos sąnaudomis. Tai leidžia optimizuoti ketvirtinį nuotekų valymą ne tik technologiniu, bet ir ekonominiu požiūriu - pasiekti aukštus mikroteršalų pašalinimo efektyvumus kartu sumažinant ozono dujų generavimo sąnaudas, energijos poreikį ir pailginant aktyvintos anglies naudojimo periodą.
4. Atlikus tyrimus nustatyta, kad optimalios proceso sąlygos mikroteršalų suskaidymui ir pašalinimui priklauso nuo ozono koncentracijos, ozonavimo kontaktinio laiko ir kontaktinės trukmės granuliuotos aktyvintos anglies filtruose. Geriausi rezultatai gauti 4 serijoje (galutinių svertinių balų vidurkis – 0,82). PFAS, farmacinių medžiagų ir ftalatų pašalinimo efektyvumai siekė atitinkamai 80,16 %, 99,63 % ir 81,81 %. 4 serijos rezultatai pasižymėjo optimaliausiu mikroteršalų pašalinimo efektyvumo ir proceso ekonomiško santykiu, kai proceso sąlygos: 8 gO₃/m³, taikant 20 minučių kontaktinę trukmę ozonavimo metu ir parinkta 15 minučių kontaktinė trukmė GAA filtruose.
5. Remiantis gautais tyrimo rezultatais nustatyta, kad pažangios ketvirtinio nuotekų valymo technologijos gali būti efektyviai integruojamos į esamas miesto nuotekų valymo technologines linijas. Ozonavimo ir granuliuotos aktyvintos anglies kombinacija yra perspektyvus sprendimas, leidžiantis pasiekti aukštą mikroteršalų šalinimo efektyvumą bei atlikti Europos Sąjungos keliamiems reikalavimus. Tačiau, siekiant užtikrinti ilgalaikį mikroteršalų suskaidymo ir pašalinimo efektyvumą, būtinas tolimesnis proceso optimizavimas ir nuotekų monitoringas.

Literatūros sąrašas

1. Pistocchi, A., Andersen, H. R., Bertanza, G., Brander, A., Choubert, J. M., Cimbritz, M., Drewes, J. E., Koehler, C., Krampe, J., Launay, M., Nielsen, P. H., Obermaier, N., Stanev, S., & Thornberg, D. Treatment of micropollutants in wastewater: Balancing effectiveness, costs and implications. *The Science of the total environment*, 2022, 850, 157593. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157593>. [žiūrėta 2025-03-16].
2. Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U., & Wehrli, B. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 2006, 313(5790), 1072–1077. Prieiga per internetą: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1127291>. [žiūrėta 2025-03-16].
3. El Hammoudani, Yahya & Dimane, Fouad & Haboubi, Khadija & Benaabidate, Lahcen & Bourjila, Abdelhak & Achoukhi, Iliass & el Boudammoussi, Mustapha & Faiz, Hatim & Touzani, Abdelaziz & Moudou, Mohamed & Esskifati, Maryam. Micropollutants in wastewater treatment plants: A bibliometric - bibliographic study, 2024. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100190>. [žiūrėta 2025-03-16].
4. Council of the European Union. (2024, November 27). *Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council concerning urban wastewater treatment (recast): Analysis of the final compromise text with a view to agreement* (Interinstitutional File: 2022/0345(COD), Document 6848/24, LIMITE). Brussels. Prieiga per internetą: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2024/3019/oj/eng>. [žiūrėta 2025-03-16].
5. Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 2015, 72, 3–27. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>. [žiūrėta 2025-03-16].
6. Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 2014, 473–474, 619–641. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>. [žiūrėta 2025-03-16].
7. Kümmerer, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8), 2354–2366. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>. [žiūrėta 2025-03-18].
8. Samal, Kundan & Mahapatra, Saswat & Ali, Md. Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*. 2022, 6. 100076. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>. [žiūrėta 2025-03-18].
9. Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review. *Water Research*, 2018, 133, 182–207. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>. [žiūrėta 2025-03-18].

10. Net, S., Delmont, A., Sempéré, R., Paluselli, A., & Ouddane, B. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7), 4019–4035. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/es505233b>. [žiūrėta 2025-03-18].
11. Becky Miriyam, I., Anbalagan, K., & Magesh Kumar, M. Phthalates removal from wastewater by different methods - a review. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2022, 85(9), 2581–2600. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.2166/wst.2022.133>. [žiūrėta 2025-03-19].
12. Meeker, J. D., Sathyanarayana, S., & Swan, S. H. Phthalates and other additives in plastics: Human exposure and associated health outcomes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364(1526), 2097–2113. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0268>. [žiūrėta 2025-03-19].
13. Habib, Rana & Thiemann, Thies & Kendi, Ruwaya. Microplastics and Wastewater Treatment Plants—A Review. *Journal of Water Resource and Protection*, 2020, 12. 1-35. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.4236/jwarp.2020.121001>. [žiūrėta 2025-03-19].
14. Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., De Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & Van Leeuwen, S. P. J. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7(4), 513–541. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1002/ieam.258>. [žiūrėta 2025-04-10].
15. Lyu, X., Xiao, F., Shen, C., Chen, J., Park, C. M., Sun, Y., et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in subsurface environments: Occurrence, fate, transport, and research prospect. 2022. *Reviews of Geophysics*, 60, e2021RG000765. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1029/2021RG000765>. [žiūrėta 2025-04-10].
16. Baran, J. R. Fluorinated surfactants and repellents: Second edition, revised and expanded. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(36), 8882. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/ja015260a>. [žiūrėta 2025-04-10].
17. Leung, S. C. E., Wanninayake, D., Chen, D., Nguyen, N. T., & Li, Q. Physicochemical properties and interactions of perfluoroalkyl substances (PFAS) - Challenges and opportunities in sensing and remediation. *The Science of the total environment*, 2023, 905, 166764. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166764>. [žiūrėta 2025-04-11].
18. Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C. A., Scheringer, M., & Wang, Z. Strategies for grouping per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to protect human and environmental health. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, 22(7), 1444–1460. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1039/D0EM00147C>. [žiūrėta 2025-04-11].
19. Dickman, R. A., & Aga, D. S. A review of recent studies on toxicity, sequestration, and degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Journal of hazardous materials*, 2022, 436, 129120. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129120>. [žiūrėta 2025-04-12].

20. Kurwadkar, S., Dane, J., Kanel, S. R., Nadagouda, M. N., Cawdrey, R. W., Ambade, B., Struckhoff, G. C., & Wilkin, R. Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution. *The Science of the total environment*, 2022, 809, 151003. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151003>. [žiūrėta 2025-04-12].
21. Michael, I., Rizzo, L., Mc Ardell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., & Fatta-Kassinos, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research*, 2013, 47(3), 957–995. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>. [žiūrėta 2025-05-16].
22. Ghernaout, D. and Elboughdiri, N. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Facts and Future Trends. *Open Access Library Journal*, 2020, 7(2), pp.1-15. Prieiga per internetą: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=98420>. [žiūrėta 2025-05-16].
23. Von Gunten, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 2003, 37(7), 1443–1467. Prieiga per internetą: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8). [žiūrėta 2025-05-16].
24. Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water research*, 2018, 139, 118–131. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>. [žiūrėta 2025-05-16].
25. Zambrano-Aranea Jennifer, Arcentales-Dueñas Sonia, Escala-Benites Francesca, Flores-Manrique Nadia, Mosquera-Romero Suanny; Advanced oxidation processes by UV/H₂O₂ for the removal of anionic surfactants in a decentralized wastewater treatment plant in Ecuador. *Water Sci Technol* 15 October 2024; 90 (8): 2340–2351. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2024.311>. [žiūrėta 2025-05-16].
26. Neyens, E., & Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1–3), 33–50. Prieiga per internetą: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0). [žiūrėta 2025-05-26].
27. Pliego, G., Zazo, J. A., Garcia-Muñoz, P., Munoz, M., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(24), 2611–2692. Prieiga per internetą: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2015.1025646>. [žiūrėta 2025-05-26].
28. Yimin Lin, Junlian Qiao, Yuankui Sun, Hongyu Dong. The profound review of Fenton process: What's the next step?, *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 114-130. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.10.005>. [žiūrėta 2025-05-26].
29. Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(1), 1–84. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>. [žiūrėta 2025-05-26].

30. Shilpa Mishra, Baranidharan Sundaram. A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings*, 2024, 102, pp.393–409. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.147>. [žiūrėta 2025-05-27].
31. Wang, J., & Chen, H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *The Science of the total environment*, 2020, 704, 135249. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>. [žiūrėta 2025-05-27].
32. Bilińska, M., Bilińska, L., & Gmurek, M. Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Ozonation of Textile Wastewater: Application and Mechanism. *Catalysts*, 2023, 13(1), 6. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/catal13010006>. [žiūrėta 2025-05-27].
33. Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U., & McCurry, D. L. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water research*, 2022, 213, 118053. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>. [žiūrėta 2025-05-27].
34. Xing, W., Ngo, H. H., Kim, S. H., Guo, W. S., & Hagare, P. Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater. *Bioresource technology*, 2008, 99(18), 8674–8678. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.012>. [žiūrėta 2025-05-27].
35. Ande Rostvall, Wen Zhang, Wiebke Dürig, Gunno Renman, Karin Wiberg, Lutz Ahrens, Pablo Gago-Ferrero. Removal of pharmaceuticals, perfluoroalkyl substances and other micropollutants from wastewater using lignite, Xylit, sand, granular activated carbon (GAC) and GAC+Polonite in column tests – Role of physicochemical properties, 2018, 0043-1354. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004313541830188X>. [žiūrėta 2025-05-28].
36. P. Márquez, A. Benítez, A.F. Chica, M.A. Martín, A. Caballero. Evaluating the thermal regeneration process of massively generated granular activated carbons for their reuse in wastewater treatments plants, *Journal of Cleaner Production*, Volume, 2022, 366, 132685, ISSN 0959-6526. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132685>. [žiūrėta 2025-05-28].
37. Ania, C. O., Parra, J. B., Menéndez, J. A., & Pis, J. J. *Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals*. *Water Research*, 2007, 41(15), 3299–3306. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.006>. [žiūrėta 2025-05-28].
38. Mohan, S. V., Shailaja, S., Krishna, M. R., & Sarma, P. N. Adsorptive removal of phthalate ester (di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1–2), pp.278–282. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.020>. [žiūrėta 2025-05-28].
39. Zhou, Y., Zhao, B., Wang, L., Li, T., Ye, H., Li, S., Huang, M., & Zhang, X. Adsorption of Phthalate Acid Esters by Activated Carbon: The Overlooked Role of the Ethanol Content. *Foods*, 2022, 11(14), 2114. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/foods11142114>. [žiūrėta 2025-05-28].
40. Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J., & Yu, G. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and reusability for PFAS removal. *Water Research*, 2007,

- 41(15), 3477–3485. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.001>. [žiūrėta 2025-05-28].
41. Shetty, A., *Total organic carbon analysis in water – A review of current methods*. Science of the Total Environment, 2022, 847, 157795. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.173>. [žiūrėta 2025-09-06].
42. United States Environmental Protection Agency (EPA). *EPA Method 1633: Determination of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous, solid, biosolids, and tissue samples by LC-MS/MS*. Office of Water, Washington, DC. U.S. Environmental Protection Agency, 2024. Prieiga per internetą: <https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-12/method-1633a-december-5-2024-508-compliant.pdf>. [žiūrėta 2025-09-06].
43. United States Environmental Protection Agency (EPA). *Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS*, 2007. Office of Water, Washington, DC. U.S. Environmental Protection Agency. Prieiga per internetą: https://search.epa.gov/epasearch/?querytext=1694&areaname=&areacontacts=&areasearchurl=&typeofsearch=epa&result_template=#/. [žiūrėta 2025-09-16].
44. United States Environmental Protection Agency (EPA). *Method 8270D: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. Office of Solid Waste, Washington, DC. U.S. Environmental Protection Agency, 2014. Prieiga per internetą: https://floridadep.gov/sites/default/files/EPA_8270D.pdf. [žiūrėta 2025-09-16].
45. Nardo, M., Saisana, M., Saltelli, A., Tarantola, S., Hoffman, A., & Giovannini, E. *Handbook on constructing composite indicators: Methodology and user guide*. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 2008. Nuorada per internetą: <https://doi.org/10.1787/9789264043466-en>. [žiūrėta 2025-09-16].
46. Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., & Mopper, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20), 4702–4708. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/es030360x>. [žiūrėta 2025-11-13].
47. Edzwald, J. K., Becker, W. C., & Wattier, K. L. *Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors*. Journal AWWA, 1985, 77(11), 50–62. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1985.tb05521.x>. [žiūrėta 2025-11-13].
48. Camel, V., & Bermond, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Ozone: Science & Engineering*, 1998, 20(6), 389–416. Prieiga per internetą: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00130-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00130-4). [žiūrėta 2025-12-18].
49. Newcombe, G., Drikas, M., & Hayes, R. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption. Characterisation of concentrated reservoir water. *Water Research*, 2002, 36(11), 2827–2836. Prieiga per internetą: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00324-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00324-7). [žiūrėta 2025-12-18].

50. Rahman, M. F., Peldszus, S., & Anderson, W. B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment. *Water Research*, 2014, **50**, 318–340. Nuorada per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.045>. [žiūrėta 2026-01-17].
51. Xin, X., Kim, J., Weng, S., & Huang, C.-H. Pilot assessment of impacts of ozone and ozone/hydrogen peroxide treatment on the fate of per- and polyfluoroalkyl substances and precursors. *ACS ES&T Water*, 2024, **4**(10), 4545–4555. Nuorada per internetą: <https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00565>. [žiūrėta 2026-01-17].
52. Ma, D., & Olivares, C. I. Perfluoroalkane Sulfonamides and Derivatives, a Different Class of PFAS: Sorption and Microbial Biotransformation Insights. *Environmental science & technology*, 2025, **59**(22), 10734–10749. Nuorada per internetą: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c00906>. [žiūrėta 2026-01-17].
53. McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., & Ahrens, L. Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research*, 2017, **120**, 77–87. Nuorada per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.057>. [žiūrėta 2026-02-22].
54. Lee, S., Cho, Y., Lee, M., Lee, B., *Detection and treatment methods for perfluorinated compounds in wastewater treatment plants*. *Applied Sciences*, 2019, **9**(12), 2500. Nuorada per internetą: <https://doi.org/10.3390/app9122500>. [žiūrėta 2026-02-22].
55. Jafarinejad, S. A Mini-Review of Full-Scale Drinking Water Treatment Plants for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Removal: Possible Solutions and Future Directions. *Sustainability*, 2025, **17**(2), 451. Nuorada per internetą: <https://doi.org/10.3390/su17020451>. [žiūrėta 2026-02-23].
56. ChemSpider. (n.d.). *Amisulpride*. Royal Society of Chemistry. <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2074.html>. [žiūrėta 2025-03-16].
57. Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T., & Siegrist, H. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water research*, 2005, **39**(14), 3139–3152. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.031>. [žiūrėta 2026-03-04].
58. Li, Y., Niu, X., Yao, C., Yang, W., & Lu, G. Distribution, Removal, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Their Metabolites in Five Sewage Plants. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, **16**(23), 4729. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/ijerph16234729>. [žiūrėta 2026-03-04].
59. Gulde, R., Rutsch, M., Clerc, B., Schollée, J. E., von Gunten, U., & McArdell, C. S. Formation of transformation products during ozonation of secondary wastewater effluent and their fate in post-treatment: From laboratory- to full-scale. *Water research*, 2021, **200**, 117200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117200>. [žiūrėta 2026-03-05].
60. Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., & McArdell, C. S. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of

transformation products and oxidation by-products. *Water research*, 2018, 129, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>. [žiūrėta 2026-03-05].

61. Fundneider, T., Acevedo Alonso, V., Abbt-Braun, G., Wick, A., Albrecht, D., & Lackner, S. Empty bed contact time: The key for micropollutant removal in activated carbon filters. *Water research*, 2021, 191, 116765. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116765>. [žiūrėta 2026-03-15].

62. Roslev, P., Vorkamp, K., Aarup, J., Frederiksen, K., & Nielsen, P. H. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water research*, 2007, 41(5), 969–976. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.049>. [žiūrėta 2026-03-16].

63. Wen, G., Ma, J., Liu, Z. Q., & Zhao, L. Ozonation kinetics for the degradation of phthalate esters in water and the reduction of toxicity in the process of O₃/H₂O₂. *Journal of hazardous materials*, 2011, 195, 371–377. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.054>. [žiūrėta 2026-03-16].

64. Tabla-Hernández, J., Rodríguez-Espinosa, P. F., Hernandez-Ramirez, A. G., Mendoza-Pérez, J. A., Cano-Aznar, E. R., & Martínez-Tavera, E. Treatment of Eutrophic Water and Wastewater from Valsequillo Reservoir, Puebla, Mexico by Means of Ozonation: A Multiparameter Approach. *Water*, 2018, 10(12), 1790. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/w10121790>. [žiūrėta 2026-03-16].

65. Julinová, M. and Slavík, R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: A short review. *Journal of Environmental Management*, 2012, 94(1), pp.13–24. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.006>. [žiūrėta 2026-03-16].

Priedai

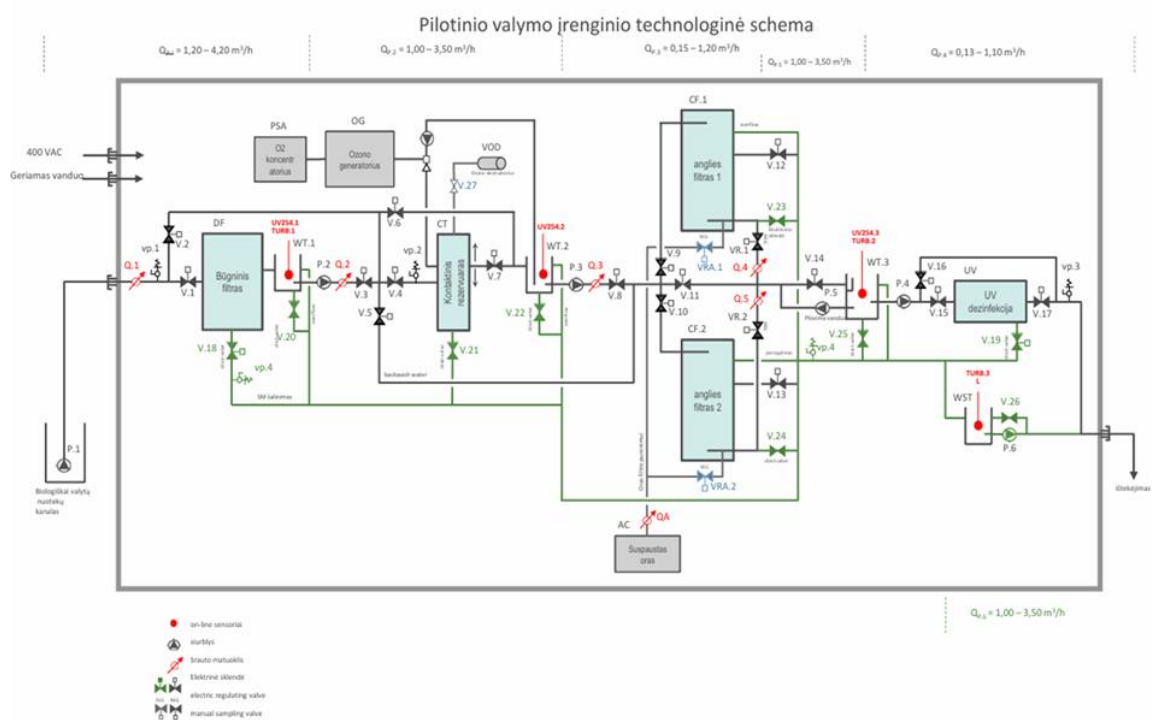
1 priedas. PFAS junginių analizės paketas.

Nr.	Pavadinimas	Pavadinimo sutrumpinimas	CAS numeris	Cheminė formulė
1	Perfluorbutano rūgštis	PFBA	375-22-4	C ₄ HF ₇ O ₂
2	Perfluorpentano rūgštis	PFPeA	2706-90-3	C ₅ HF ₉ O ₂
3	Perfluorheksano rūgštis	PFHxA	307-24-4	C ₆ HF ₁₁ O ₂
4	Perfluorheptano rūgštis	PFHpA	375-85-9	C ₇ HF ₁₃ O ₂
5	Perfluoroktano rūgštis	PFOA	335-67-1	C ₈ HF ₁₅ O ₂
6	Perfluornonano rūgštis	PFNA	375-95-1	C ₉ HF ₁₇ O ₂
7	Perfluordekano rūgštis	PFDA	335-76-2	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂
8	Perfluorundekano rūgštis	PFUnDA	2058-94-8	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂
9	Perfluordodekano rūgštis	PFDoA	307-55-1	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂
10	Perfluortridekano rūgštis	PFTTrDA	72629-94-8	C ₁₃ HF ₂₅ O ₂
11	Perfluortetradekano rūgštis	PFTeA	376-06-7	C ₁₄ HF ₂₇ O ₂
12	Perfluorheksano sulfonatas	PFHxS	355-46-4	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S
13	Perfluoroktano sulfonatas	PFOS	1763-23-1	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S
14	Perfluornonano sulfonatas	PFNS	68259-12-1	C ₉ HF ₁₉ O ₃ S
15	Perfluordekano sulfonatas	PFDS	335-77-3	C ₁₀ HF ₂₁ O ₃ S
16	Perfluorundekano sulfonatas	PFUnDS	749786-57-8	C ₁₁ HF ₂₃ O ₃ S
17	Perfluordodekano sulfonatas	PFDoS	79795-19-4	C ₁₂ HF ₂₅ O ₃ S
18	Perfluorbutano sulfonatas	PFBS	375-73-5	C ₄ HF ₉ O ₃ S
19	Perfluorpentano sulfonatas	PFPeS	2706-91-4	C ₅ HF ₁₁ O ₃ S
20	Perfluoroheksano sulfonamido acto rūgštis	FHxSA	423-50-7	C ₈ H ₄ F ₁₃ NO ₄ S
21	Perfluoroheptano sulfonamido acto rūgštis	FOSA	754-91-6	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S
22	Metilperfluoroktano sulfonamidas	MeFOSA	31506-32-8	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S
23	Etilperfluoroktano sulfonamidas	EtFOSA	4151-50-2	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S
24	Metilperfluoroktano sulfonamidoetanolis	MeFOSE	24448-09-7	C ₁₀ H ₈ F ₁₇ NO ₃ S
25	Etilperfluoroktano sulfonamidoetanolis	EtFOSE	1691-99-2	C ₁₁ H ₁₀ F ₁₇ NO ₃ S
26	Metilperfluoroktano sulfonamido acto rūgštis	MeFOSAA	2355-31-9	C ₉ H ₆ F ₁₇ NO ₄ S

1 priedo tęsinys. PFAS junginių analizės paketas.

Nr.	Pavadinimas	Pavadinimo sutrumpinimas	CAS numeris	Cheminė formulė
27	Etilperfluoroktano sulfonamido acto rūgštis	EtFOSAA	2991-50-2	C ₁₀ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S
28	Perfluoroheptano rūgštis	PFHpA	375-85-9	C ₇ HF ₁₃ O ₂
29	Perfluoroktandecano rūgštis	PFODA	16517-11-6	C ₁₈ HF ₃₅ O ₂
30	Perfluormetoksipropano rūgštis	PFMOPrA	377-73-1	C ₄ HF ₉ O ₃
31	3:3 fluortelomerkarboksirūgštis	3:3 FTCA	356-02-5	C ₈ H ₄ F ₁₃ O ₄
32	5:3 fluortelomerkarboksirūgštis	5:3 FTCA	423-22-3	C ₁₀ H ₆ F ₁₃ O ₄
33	7:3 fluortelomerkarboksirūgštis	7:3 FTCA	812-70-4	C ₁₂ H ₁₀ F ₁₃ O ₄
34	Perfluoro-2-propoksipropano rūgštis (GenX)	HFPO-DA	13252-13-6	C ₆ HF ₁₁ O ₃
35	Perfluoro-2-oksapentano rūgštis	HFPO-TA	13252-14-7	C ₈ HF ₁₅ O ₄
36	Perfluoro-4-etoksi-2-butano rūgštis	DONA	958445-44-8	C ₇ HF ₁₃ O ₄
37	N-metilperfluoro-2-hidroksi-3-propano rūgštis	NFDHA	151772-58-6	C ₈ HF ₁₅ NO ₄
38	9-chloroheksadekafluor-3-okso-1-nonano sulfonatas	9Cl-PF3ONS	756426-58-1	C ₉ ClF ₁₆ O ₄ S
39	11-chloroheptadekafluor-3-okso-1-undekano sulfonatas	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9	C ₁₁ ClF ₂₀ O ₄ S
40	4:2 fluortelomer sulfonatas	4:2 FTS	757124-72-4	C ₆ H ₄ F ₉ O ₃ S
41	6:2 fluortelomer sulfonrūgštis	6:2 FTSA	27619-97-2	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S
42	8:2 fluortelomer sulfonatas	8:2 FTS	39108-34-4	C ₁₀ H ₄ F ₁₇ O ₃ S
43	10:2 fluortelomer sulfonatas	10:2 FTS	120226-60-0	C ₁₂ H ₄ F ₂₁ O ₃ S
44	Perfluoroetano sulfonamido acto rūgštis	PFESA	113293-10-4	C ₈ H ₆ F ₁₇ NO ₄ S
45	Perfluoroetano sulfonato acto rūgštis	PFEESA	113293-11-5	C ₁₀ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S
46	Fluorbenzolsulfono rūgštis	FBSA	113507-82-7	C ₆ H ₄ F ₁₃ O ₃ S
47	Perfluoroheptano rūgštis (n-heptano analogas)	PFHpA	375-85-9	C ₇ HF ₁₃ O ₂
48	N-metilperfluoroktano rūgštis	PFMOPrA	377-73-1	C ₄ HF ₉ O ₃
49	Perfluoroheptadekano rūgštis (ilga grandinė)	PFHDA	67905-19-5	C ₁₇ HF ₃₃ O ₂

2 priedas. Pilotinio valymo įrenginio technologinė schema.



3 priedas. Pilotinio įrenginio technologiniai įrenginiai.

Įrenginio pavadinimas	Trumpinys scheme	Modelis	Pagrindinės technologinės specifikacijos
Siurblys	P.1	Centrifuginiai siurbliai	Debitas ~3,0 m ³ /h; kėlimo aukštis ≥7 m; dažnio keitiklis
Būgninis audinio filtras	DF	MITA TF 2VM	Audinio filtravimo tankis 10 μm; automatinė filtro valymo sistema; našumas - 3 m ³ /h
Tarpinis rezervuaras po DF	WT.1	AISI 316 talpa	Darbinis tūris ~54 L; perpilimo lygis 450 mm
Tarpinis siurblys po DF	P.2	Centrifuginis siurblys	Debitas 1,0–3,1 m ³ /h; dažnio keitiklis
Deguoies koncentраторius	PSA	MAX PRO	Slėginės adsorbcijos (PSA) technologija; skirtas aukštos koncentracijos deguonies gamybai ozono generavimui; nepertraukiamas veikimas; integruota oro aušinimo sistema; automatinis įjungimas / išjungimas pagal ozono sistemos darbo režimą
Ozono generatorius su dozavimu	OG	Ozonia CFS-12G	Maksimali ozono gamyba 37 g/h; reguliuojama 10–100 %
Ozonavimo kontaktinis rezervuaras	CT	AISI 316 talpa	Kolono aukštis - Tūris iki 1000 L; kontaktinis reguliuojamas laikas (15–60 min)
Ozono destruktorius	VOD	Vent tipo destruktorius	Ozono dujų pertekliaus neutralizavimas
Tarpinis rezervuaras po ozonavimo	WT.2	AISI 316 talpa	Darbinis tūris ~41 L
Tarpiniai siurbliai po ozonavimo	P.3, P.4	Centrifuginiai siurbliai	Debitas 0,20–0,80 m ³ /h
GAC filtras 1	F.1, F.2	Plexiglass kolona	Kolono aukštis - 260cm Galimas filtravimo įkrovos aukštis - 140 cm; diametras 300 mm. Įkrovos tipas – Kemira KemSorb TM 8385 durpių pagrindo aktyvinta anglis, frakcija 0,6-0,25mm.
GAC filtras 1	F.2	Plexiglass kolona	Kolono aukštis - 260cm Galimas filtravimo įkrovos aukštis - 140 cm; diametras 300 mm. Įkrovos tipas – Kemira KemSorb TM 8380 durpių pagrindo aktyvinta anglis, frakcija 2,3-0,6mm.
Reguliavimo vožtuvai filtrams	VR.1, VR.2	Elektriniai vožtuvai	0,15–3,50 m ³ /h; 4–20 mA
Oro kompresorius	AC	Bealyvinis kompresorius	Oro srautas iki 100 L/min
Oro valdymo vožtuvai	VRA.1, VRA.2	Elektriniai vožtuvai	Oro srautas 50–100 dm ³ /min
Filtrų atplovimo siurblys	P.7	Centrifuginis siurblys	Debitas 1,9–3,8 m ³ /h
Tarpinis rezervuaras po GAC	WT.3	AISI 316 talpa	Darbinis tūris ~41 L

3 priedo tęsinys. Pilotinio įrenginio technologiniai įrenginiai.

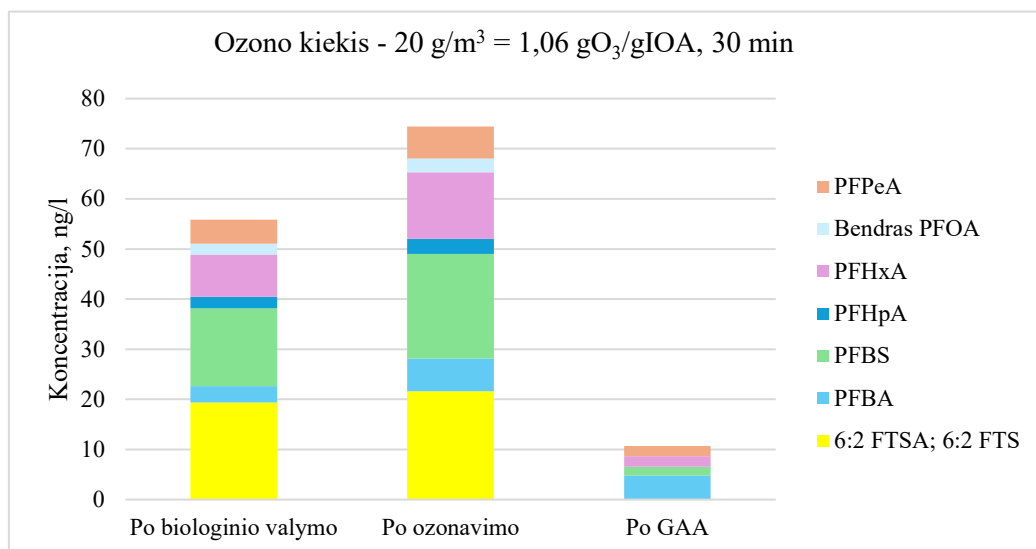
Įrenginio pavadinimas	Trumpinys scheme	Modelis	Pagrindinės technologinės specifikacijos
Tarpinis siurblys po GAC	P.5 / P.6	Centrifuginis siurblys	Debitas 0,14–0,60 m ³ /h
UV dezinfekcijos įrenginys	UV	UV lempa PROBIKO-AQUA-PROTECT	254 nm; ~400 J/m ²

4 priedas. Pilotinio įrenginio monitoringo ir matavimo įrenginiai.

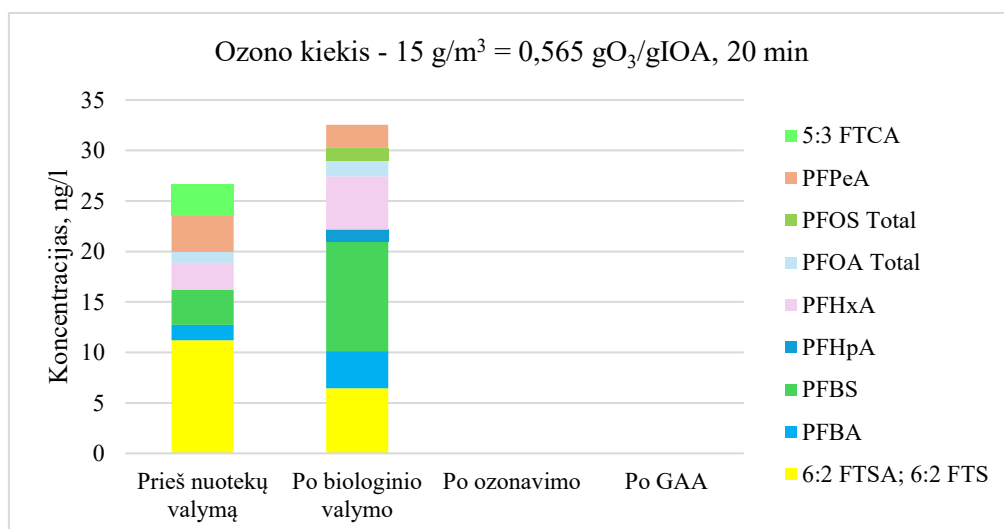
Įrenginio pavadinimas	Trumpinys schemoje	Modelis	Matavimo parametrai / paskirtis
UV254 absorbancijos sensorius	UV254.1	spectro::lyser V3 UV	Spektrinė absorbcija 0–600 1/m. Bangos ilgis 254nm.
UV254 absorbancijos sensorius	UV254.2	spectro::lyser V3 UV	Spektrinė absorbcija 0–600 1/m. Bangos ilgis 254nm.
UV254 absorbancijos sensorius	UV254.3	spectro::lyser V3 UV	Spektrinė absorbcija 0–600 1/m. Bangos ilgis 254nm.
Drumstumo matavimo sensorius	TURB.1, TURB.2	ISO 7027 optinis	0–4000 NTU/FNU
Debito matuoklis į pilotinį įrenginį	Q.1	Siemens MAG5100W	Elektromagnetinis; ≤0,4 %
Debito matuoklis po DF	Q.2	Siemens MAG5100W	1,0–3,1 m³/h
Debito matuokliai po ozonavimo	Q.3, Q.4	Siemens MAG5100W	0,20–0,80 m³/h
Debito matuokliai po GAC	Q.5, Q.6, Q.7	Siemens MAG5100W	Iki 3,8 m³/h
Oro srauto matuoklis	QA	Terminis masės srauto	50–100 dm³/min
Ozono koncentracijos sensorius	–	BMT 965C	Ozono koncentracijos matavimas dujose (g/Nm³); realiu laiku atliekamas matavimas; didelis matavimo tikslumas; naudojamas OG išeigos kontrolei ir proceso saugai
Energijos skaitiklis	–	MID sertifikuotas	Elektros sąnaudų apskaita

5 priedas. PFAS mėginių rezultatai.

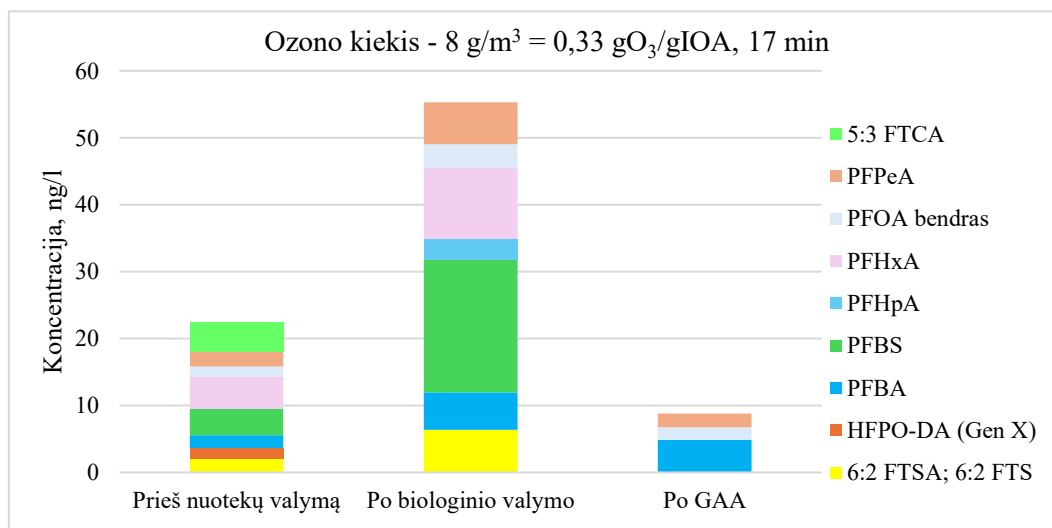
3 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.



5 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.

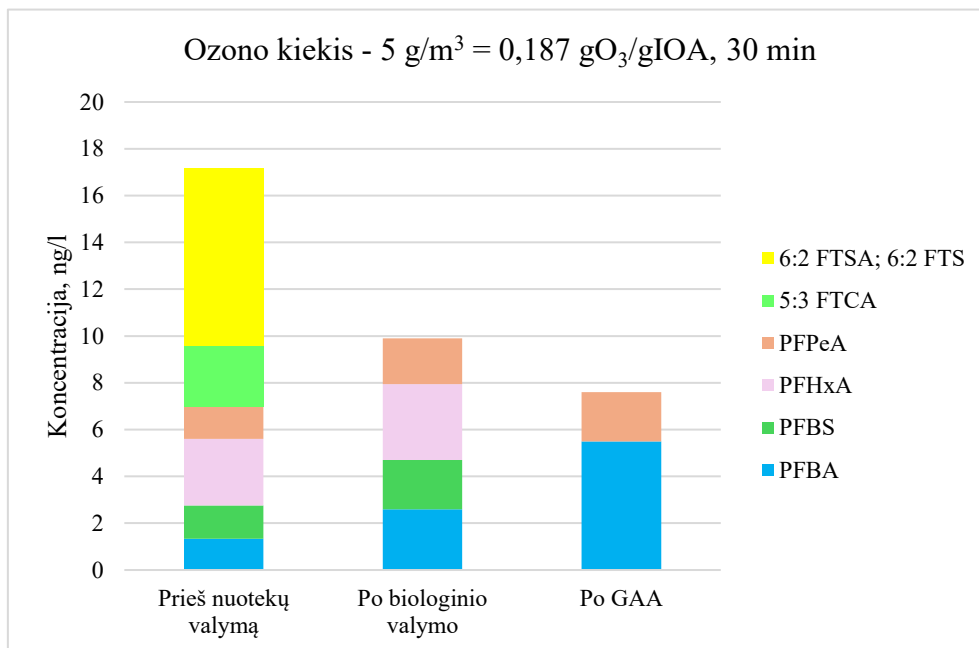


7 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.

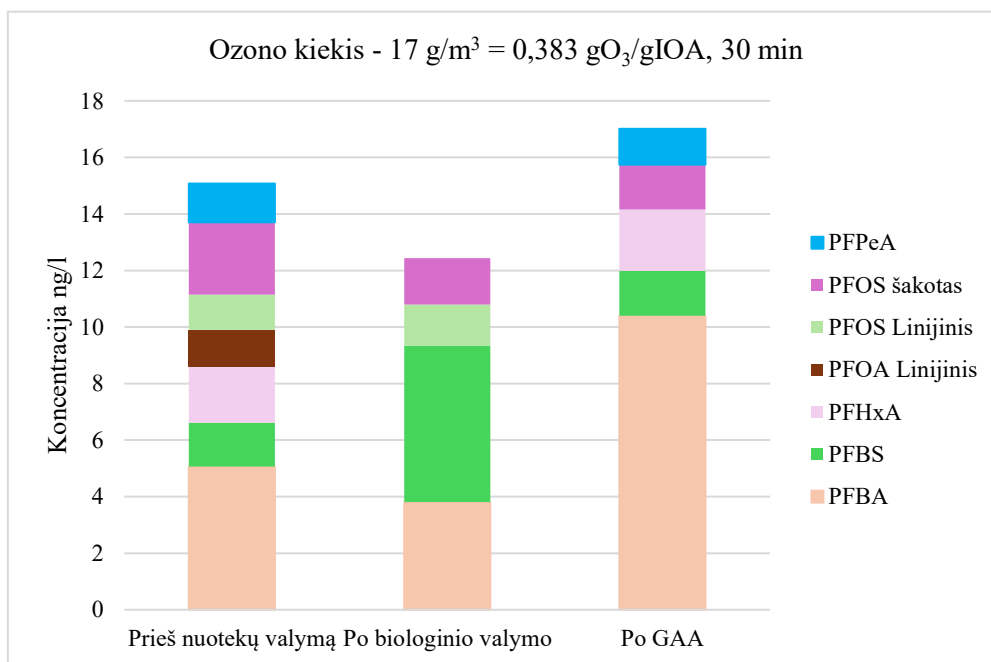


5 priedo tęsinys. PFAS mėginių rezultatai.

8 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.

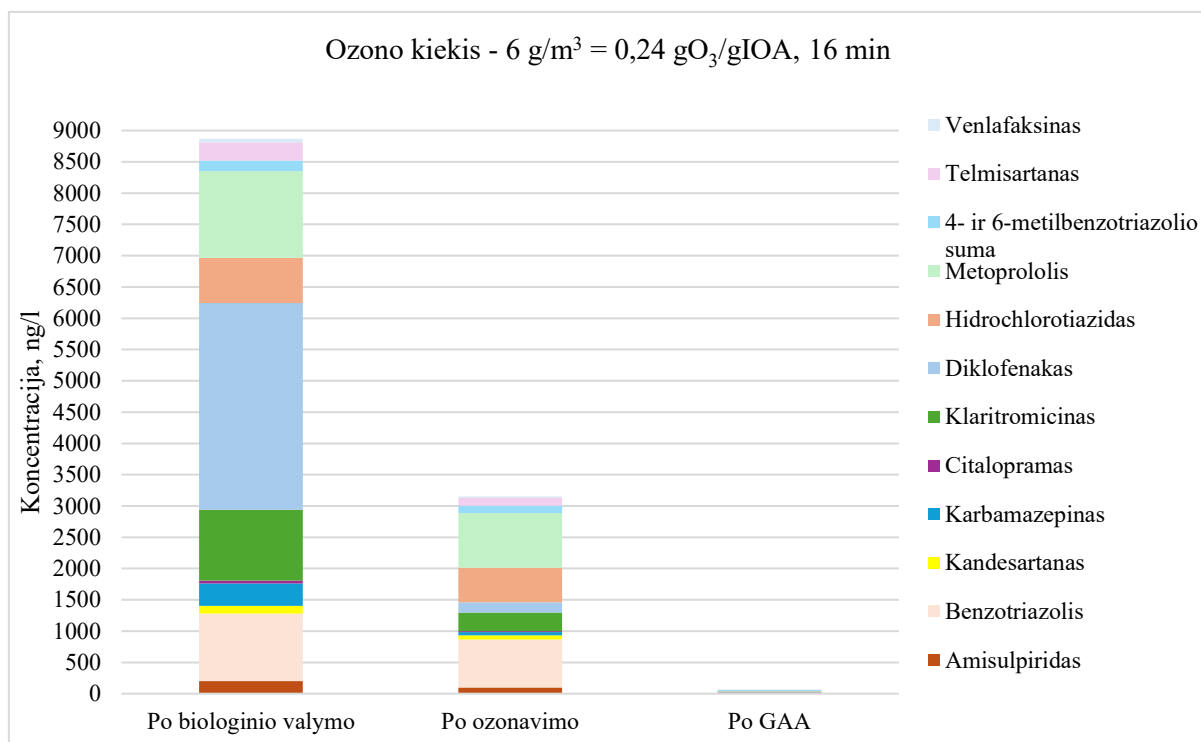


10 serijos bandymo PFAS mėginių rezultatai.

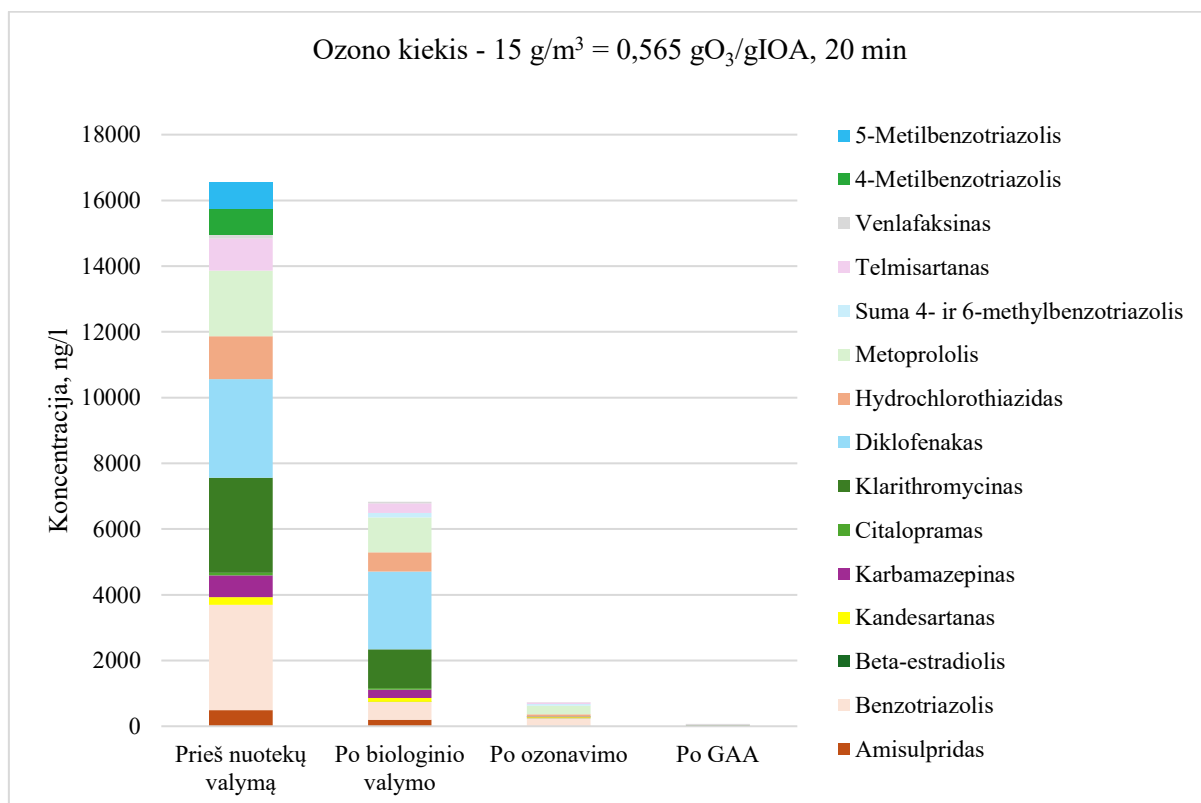


6 priedas. Farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

7 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

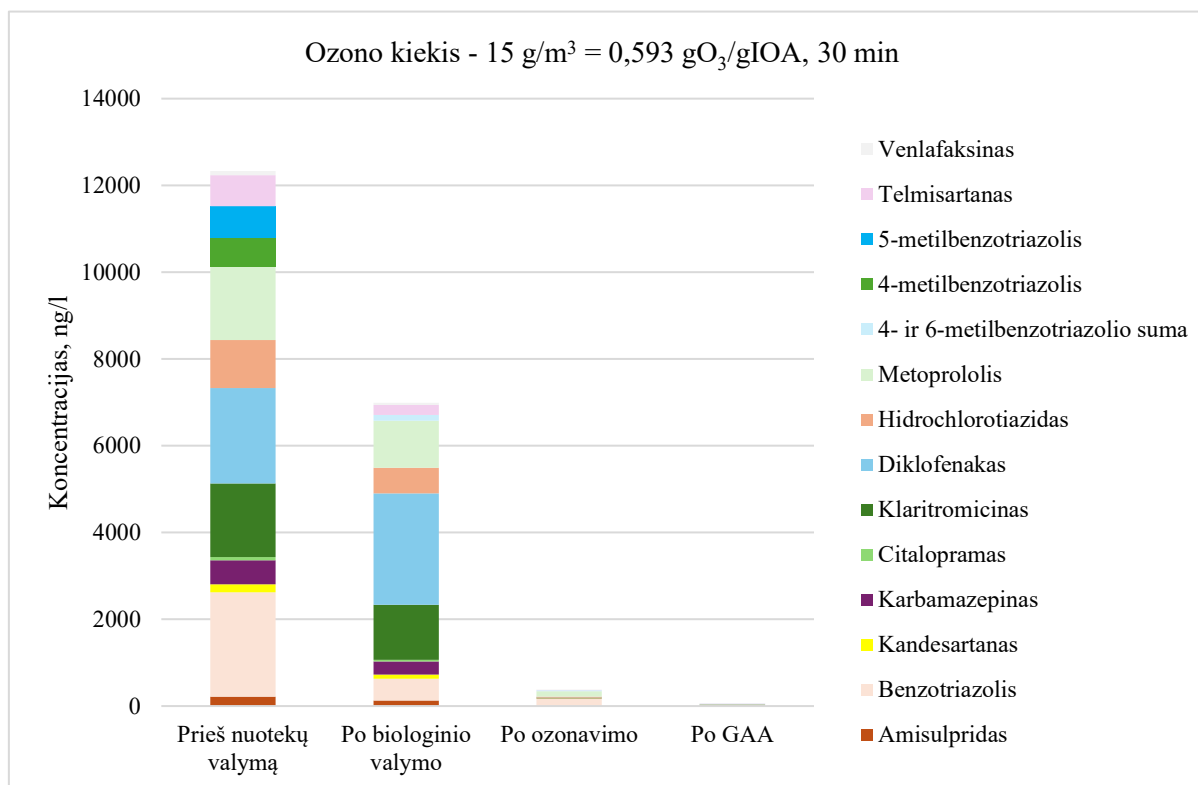


5 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

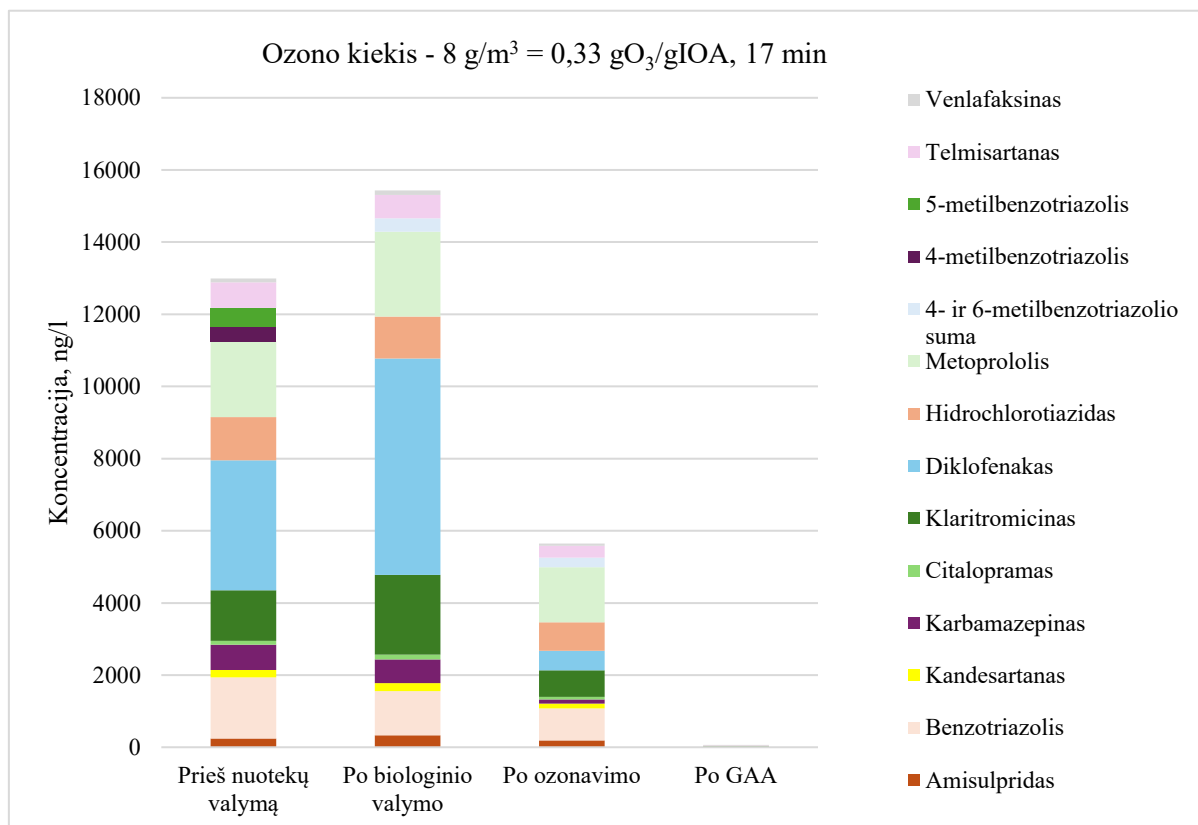


6 priedo tęsinys. Farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

6 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

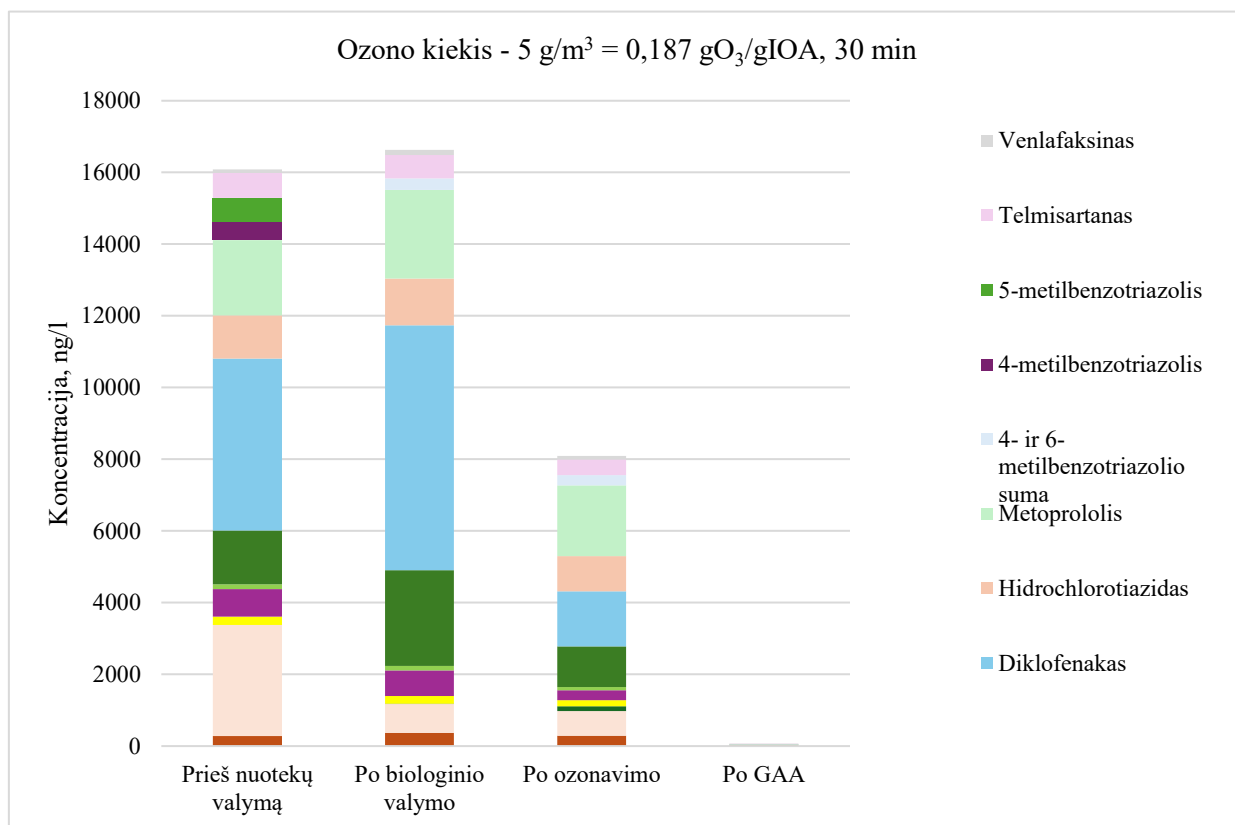


7 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

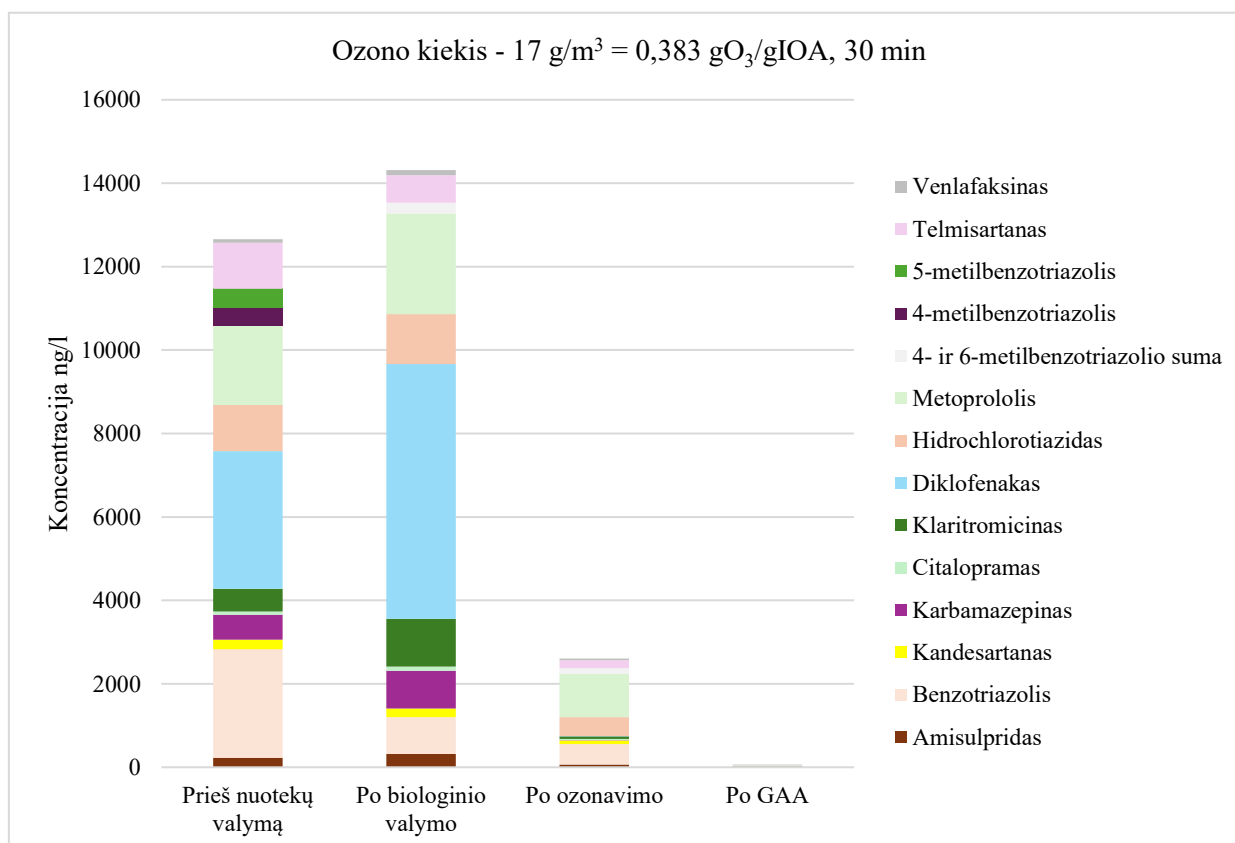


6 priedo tęsinys. Farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

8 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

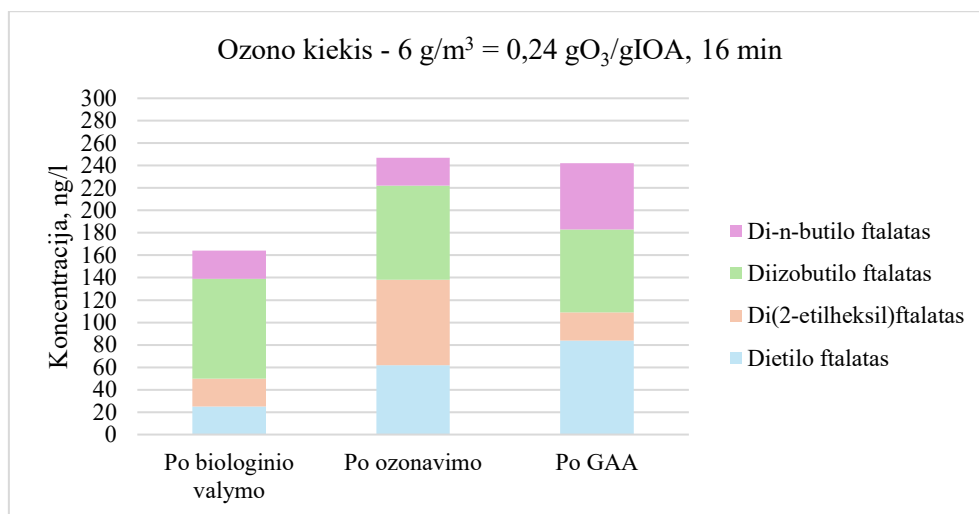


10 serijos bandymo farmacinių medžiagų mėginių rezultatai.

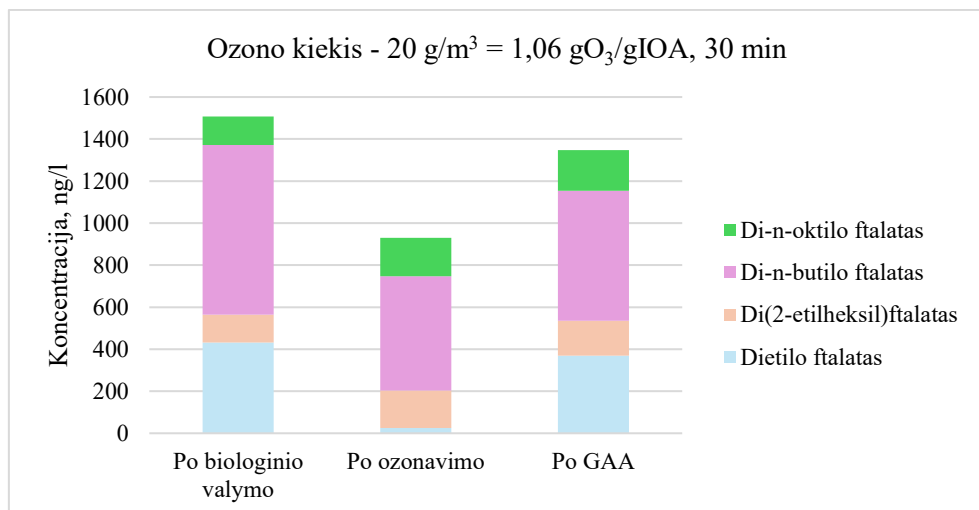


7 priedas. Ftalatų mėginių rezultatai.

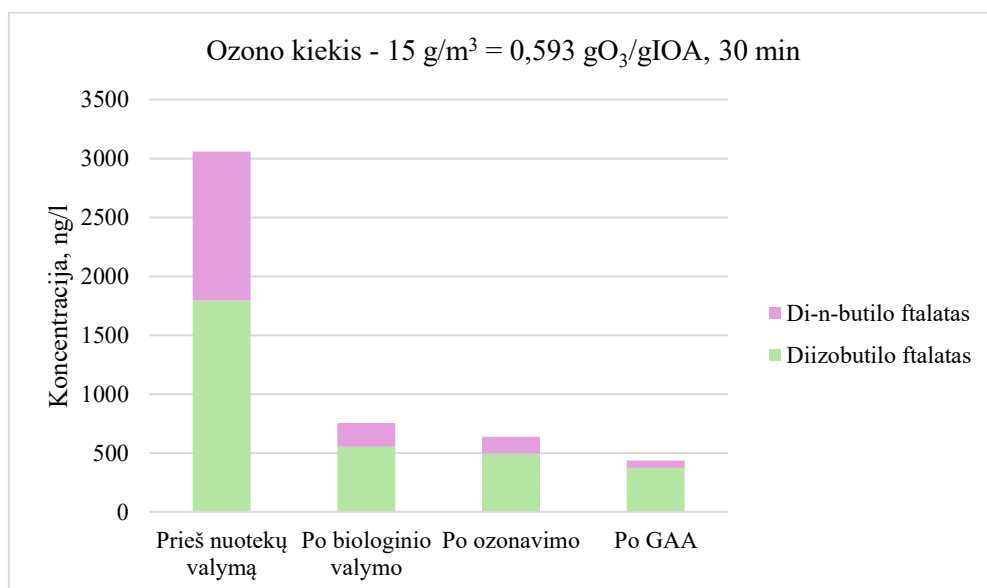
1 serijos bandymo ftalatų mėginių rezultatai.



3 serijos bandymo ftalatų mėginių rezultatai.

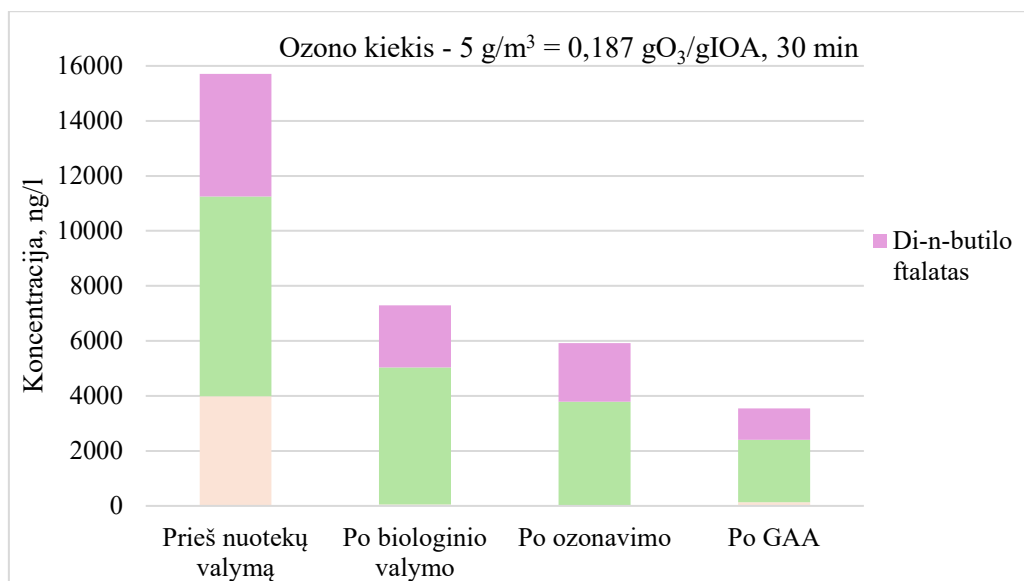


6 serijos bandymo ftalatų mėginių rezultatai.

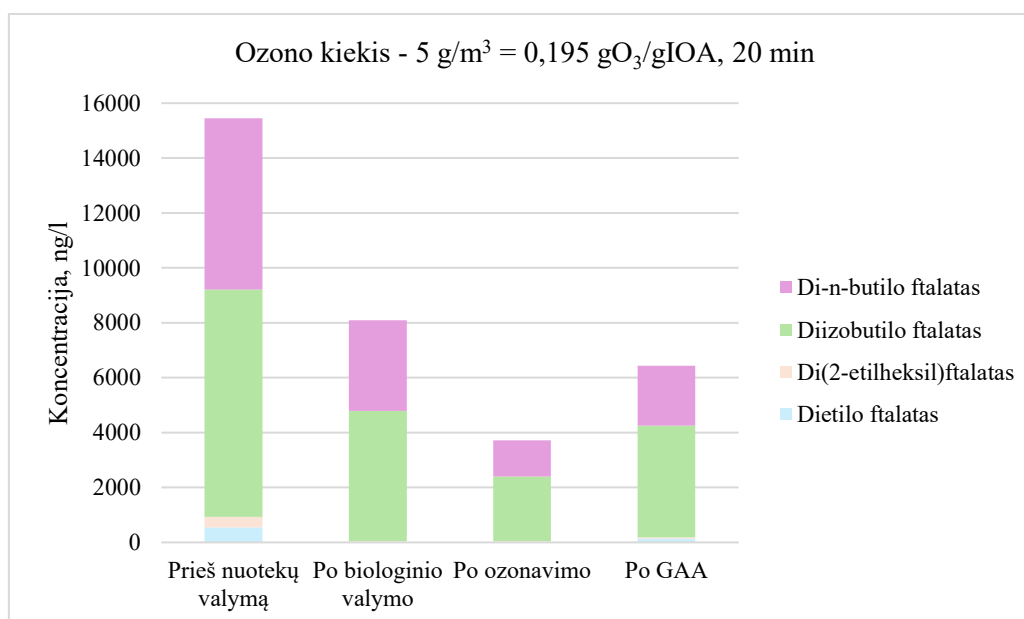


7 priedo tęsinys. Ftalatų mėginių rezultatai.

8 serijos bandymo ftalatų mėginių rezultatai.



9 serijos bandymo ftalatų mėginių rezultatai.



Baigiamojo magistro projekto tyrimo rezultatai buvo pristatyti tarptautinėse konferencijose: „Chemistry and Chemical technology 2025“, „EcoBalt 2025“, „Open Readings 2026“, „Chemistry and Chemical technology 2026“.

[T2; LT; OA] Mockutė, E.; Reškevičius, P.; Urniežaitė, I. Ketvirtinio nuotekų valymo efektyvumo vertinimo realiu laiku galimybių tyrimai // Chemistry and Chemical Technology 2025 : Student scientific conference, May 9, 2025, Vilnius. Vilnius: Vilnius conference book. Vilnius: Vilnius University press, 2025. ISSN 2538-7332. p. 60. DOI: 10.15388/CCT.2025.

[T2; LT; OA] Mockutė, E.; Urniežaitė, I.; Reškevičius, P. Assessing the efficiency of PFAS elimination via quaternary stage wastewater treatment // EcoBalt2025: international conference, October 8–10, 2025, Vilnius. Vilnius: conference book. Vilnius: EcoBalt2025 Organizing committee, 2025. p. 87. Prieiga per internetą: https://ecobalt.ftmc.lt/wp-content/uploads/2026/01/EcoBalt2025_Book_of_Abstracts_V1-cor2_2026-01-07.pdf

[T2; LT; OA] Mockutė, E.; Urniežaitė, I.; Reškevičius, P. Assessing the efficiency of pharmaceutical elimination via quaternary wastewater treatment // Open Readings 2026: Book of abstracts: 69th International conference for students of physics and natural sciences, April 27–30, 2026, Vilnius. Vilnius: Vilnius University press, 2026. ISSN 3030-2463. p. 144. Prieiga per internetą: <https://openreadings.eu/archive/2026/pdf/>

Mockutė E.; Reškevičius P.; Urniežaitė I. Ftalatų šalinimo efektyvumo vertinimas taikant ketvirtinio nuotekų valymo etapą // Chemistry and Chemical Technology 2026: 20th International scientific conference., May 22, 2026, Kaunas.