

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar
Környezettudományi Doktori Iskola
Környezetkémia Program

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Az „élőgépes” szennyvíztisztítás intenzifikálása

Készítette:

Jurecska Judit Laura

Témavezető:

Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár, DSc

Konzulens:

Dr. Barkács Katalin, adjunktus, dr. univ.

Doktori iskola vezető:

Dr. Jánosi Imre, egyetemi tanár, DSc

Programvezető:

Dr. Turányi Tamás, egyetemi tanár, DSc



Készült az ELTE TTK Környezettudományi Kooperációs Kutató Központjában.

2015

Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék	4
1. Bevezetés.....	5
2. Célkitűzések	6
3. Szakirodalmi áttekintés.....	7
3.1 A szennyvíztisztítás folyamata.....	7
3.1.1 Biológiai szennyvíztisztítás.....	8
3.1.1.1 A biofilm kialakulása.....	8
3.1.1.2 Fix-és úszóágyas biofilmes rendszerek.....	10
3.1.1.2.1 Az „élőgépes” szennyvíztisztítás.....	13
3.1.1.3 Biofilm hordozók általános jellemzése, típusai	14
3.1.1.4 Műanyag alapú biofilm hordozókkal végzett kísérletek eredményei.....	15
3.1.1.5 A biofilmes szennyvíztisztító rendszerek és a műanyag alapú biofilm hordozókkal végzett kísérletek szakirodalmi eredményeinek összefoglalása	22
3.2 Mikro-szennyezők a vizekben	24
3.2.1 Vizes közegekben leggyakrabban előforduló mikro-szennyezők	24
3.2.2 A hagyományos szennyvíztisztítás korlátai a mikro-szennyezők eltávolításában	27
3.2.2.1 Mikro-szennyezők eltávolítása a mechanikai szennyvíztisztítás során.....	27
3.2.2.2 Mikro-szennyezők eltávolítása a biológiai szennyvíztisztítás során.....	27
3.3 Mikro-szennyezők eltávolítására alkalmazható alternatív módszerek.....	30
3.3.1 Oxidatív módszerek	30
3.3.2 Membrántechnológiai módszerek	33
3.3.2.1 Mikro-, ultra- és nanoszűrés, fordított ozmózis	33
3.3.2.2 Membrán bioreaktorok	34
3.3.3 Adszorpciós módszerek	35
3.3.3.1 Aktív szén alkalmazása mikro-szennyezők eltávolítására	35
3.3.3.2 Ciklodextrinek alkalmazása mikro-szennyezők eltávolítására	36
3.3.4 Ciklodextrinek felhasználása mikro-szennyezők eltávolítására - összegzés	39
4. A kísérleti munka során alkalmazott anyagok, berendezések és módszerek	42
4.1 A műszál alapú hordozók és a rajtuk kialakult biofilm jellemzésére alkalmazott paraméterek, valamint a félüzemi szennyvíztisztító rendszer leírása.....	42
4.1.1 A műszál alapú biofilm hordozók és a jellemzésükre alkalmazott fizikai-kémiai módszerek.....	42
4.1.2 A Telki Ökotechnológiai Fejlesztői Központban működő félüzemi szennyvíztisztító rendszer	45
4.1.3 A szennyvíz jellemzésére alkalmazott fizikai-kémiai paraméterek	46
4.1.4 A biofilm jellemzésére alkalmazott fizikai, kémiai és biokémiai paraméterek	47
4.1.4.1 Száraz- és szerves anyag tartalom meghatározása	47
4.1.4.2. A dehidrogenáz enzimaktivitás meghatározása	47
4.1.4.3. Pásztázó elektronmikroszkóppal végzett mikromorfológiai vizsgálatok	49
4.1.5 A biofilm jellemzésére alkalmazott molekuláris mikrobiológiai vizsgálatok	49
4.1.5.1 Terminális restrikciós fragmenthossz polimorfizmus (T-RFLP) vizsgálatok	49
4.1.5.2 Piroszekvenálás	52
4.2 Mikro-szennyezők vízközegből való eltávolítását célzó laboratóriumi kísérletek körülményei	53
4.2.1 A szorpciós kísérletek során használt szorbensek és modellvegyületek	53
4.2.2 A szorpciós kísérletek körülményei	55
4.2.2.1 Modellvegyületekkel végzett szorpciós kísérletek körülményei	55
4.2.2.2 Valódi szennyvíz mátrixban végzett szorpciós kísérletek körülményei	57
4.2.2.3 A szorpció követésére alkalmazott módszerek	59

4.3 Szennyvíz mikro-szennyezőinek eltávolítását célzó félüzemi kísérletek ciklodextrin gyöngypolimerrel.....	59
5. Eredmények és értékelésük.....	60
5.1 A műszál alapú hordozók és a rajtuk kialakult biofilm, valamint a félüzemi szennyvíztisztító rendszer szennyvizének jellemzése	60
5.1.1 A műszál alapú biofilm hordozók fizikai-kémiai jellemzése és a kolonizációs kísérletekben alkalmazandó hordozók kiválasztása	60
5.1.2 A félüzemi szennyvíztisztító rendszer üzemeltetési paramétereinek és szennyvizének jellemzése	66
5.1.3 A műszál alapú biofilm hordozók kolonizációs képessége; a hordozókon kialakult biofilm fizikai-kémiai és mikrobiológiai jellemzése	76
5.1.3.1 A kolonizáció kezdeti szakaszának tanulmányozása	76
5.1.3.2 A kolonizáció egyensúlyi szakaszának vizsgálata	79
5.1.3.3. A hordozókon kialakult biofilmek mikromorfológiai és molekuláris mikrobiológiai vizsgálatának eredményei	81
5.1.3.4 A reaktorokban elhelyezett nagyméretű hordozók és a vizsgált hordozóminták egyidejű telepítését követően végzett kolonizációs vizsgálatok adatai	87
5.1.3.5 A hidraulikus terhelés fokozatos növelésének hatása a biofilm fejlődésére	92
5.1.3.6 A hordozó fizikai kémiai tulajdonságainak és kolonizáló képességének összefüggése.....	95
5.2 Mikro-szennyezők vízközegből való eltávolítását célzó laboratóriumi kísérletek eredményei	97
5.2.1 A szorpciós kísérleteket megelőzően végrehajtott minta-előkészítő mosás eredményei	97
5.2.2 Modellvegyületekkel végzett szorpciós kísérletek eredményei	100
5.2.2.1 Statikus körülmények között végzett szorpciós kísérletek.....	100
5.2.2.1 Dinamikus körülmények között végzett szorpciós vizsgálatok	106
5.3 Szennyvíz mikro-szennyezőinek eltávolítását célzó félüzemi kísérletek eredményei	109
5.4 Mikro-szennyezők vízközegből való eltávolítását célzó kísérletek eredményeinek összegző értékelése.....	111
6. Összefoglalás	114
7. Summary	116
Köszönetnyilvánítás.....	118
Irodalomjegyzék	119
Melléklet	127

Rövidítésjegyzék

AFM: atomerő mikroszkóp (atomic force microscope)
AOP: nagyhatékonyságú oxidációs eljárás (advanced oxidation process)
BSA: marha szérum albumin (bovine serum albumin)
β-CD: béta-ciklodextrin
CD: ciklodextrin
DO: oldott oxigén (dissolved oxygen)
DEPC: dietil-pirokarbonát (diethylpyrocarbonate)
EDC: hormonháztartást befolyásoló vegyületek (endocrine disruptor chemicals)
EPS: extracelluláris polimer mátrix
FSSBR: fix-ágyas szakaszos betáplálású reaktor (fixed-bed sequencing batch reactor)
GAC: granulált aktív szén (granulated activated carbon)
HRT: hidraulikus tartózkodási idő (hydraulic retention time)
IFAS: integrált fix-filmes eleveniszapos rendszer (integrated fixed-film activated sludge)
KOI: kémiai oxigénigény
LOQ: meghatározási határ (limit of quantitation)
MBBR: mozgóágyas biofilm reaktor (moving bed biofilm reactor)
MBR: membrán bioreaktor
PA: poliamid (nylon)
PAC: por alakú aktív szén (powdered activated carbon)
PAH: policiklusos aromás szénhidrogén (polycyclic aromatic hydrocarbon)
PAN: poliakril-nitril
PCB: poliklórozott bifenil (polychlorinated biphenyl)
PCL: polikaprolakton
PCR: polimeráz láncreakció
PE: polietilén
PFC: polimerszálal hordozó (polymeric fibrous carrier)
POP: perzisztens szerves szennyezők (persistent organic pollutants)
PP: polipropilén
PPCP: gyógyszerészeti és kozmetikai termékek (pharmaceutical and personal care products)
PU: poliuretán
PVA: poli-vinil-alkohol
PVC: poli-vinil-klorid
SAnMBR: alámerülő membrán bioreaktor (submerged membrane bioreactor)
RBC: forgótárcsás biológiai kontaktor (rotating biological contactor)
SBC: alámerített biológiai kontaktor (submerged biological contactor)
SBR: szakaszos betáplálású reaktor (sequencing batch reactor)
SRT: iszap tartózkodási idő (sludge retention time)
TF: trifenil-formazán
TN: összes nitrogén (total nitrogen)
TOC: összes szerves szén (total organic carbon)
TSS: összes lebegőanyag (total suspended solids)
TTC: trifenil-tetrazólium-klorid

1. Bevezetés

A modern szennyvízkezelésben igen elterjedt a biofilmes rendszerek, valamint a biofilmes és a hagyományos eleveniszapos technológia kombinációjával létrejövő hibrid rendszerek alkalmazása. A mikroorganizmusok hordozón történő immobilizálásának számos előnye van: megnövelhető a szennyezőanyag lebontás hatásfoka, valamint jobban szabályozható a biomassa növekedése és kora. A biofilmben rögzült mikroorganizmusok ellenállóbbak a toxikus anyagokkal és a szennyezőanyag-terhelésben bekövetkezett hirtelen változásokkal szemben, mint az eleveniszap baktériumai.

Doktori kutatómunkám során műszál alapú biofilm hordozók fizikai-kémiai tulajdonságait vizsgáltam. A fizikai-kémiai vizsgálatok eredményei alapján kiválasztott műszálakkal egy – a hibrid rendszerek közé tartozó – félüzemi „élőgépes” szennyvíztisztító rendszerben végeztem kolonizációs kísérleteket, melyek során – a szennyvíz minőségének alakulása mellett – vizsgáltam a biofilm kolonizáció kezdeti és egyensúlyi szakaszát, továbbá az üzemeltetési paraméterek változtatásának biofilm képződésre kifejtett hatását. A kialakult biofilmet fizikai-kémiai, biokémia, mikromorfológiai, valamint molekuláris mikrobiológiai módszerekkel jellemeztem.

Kutatási témám részét képezte a biológiailag tisztított szennyvízben visszamaradó mikro-szennyezők eltávolítására irányuló utótisztítási lépés tanulmányozása is. Analitikai módszert dolgoztam ki a mikro-szenyezők eltávolítására kifejlesztett ciklodextrin tartalmú szorbensek megkötőképes ciklodextrin tartalmának meghatározására, és a kapott eredmények alapján javaslatot tettem a szorbensek optimális összetételére. Részt vettem továbbá egy félüzemi kísérletben is, ahol ciklodextrin gyöngypolimer mikro-szennyezők eltávolítására való alkalmasságát vizsgáltam szennyvíz mátrixban.

2. Célkitűzések

1. Hordozó alapanyag és a kialakult biofilm vizsgálata

- 1.1 A rendelkezésemre bocsátott műszál minták fizikai-kémiai jellemzése és a kapott eredmények, valamint szakirodalmi adatok alapján hordozók kiválasztása félüzemi kolonizációs kísérletekhez.
- 1.2 Módszer kidolgozása műszál alapú hordozókon képződött biofilmek fajlagos dehidrogenáz enzimaktivitásának mérésére.

2. A szennyvízminőség alakulásának vizsgálata félüzemi léptékű, „élőgépes” szennyvíztisztító rendszerben

- 2.1 A szennyvízminőség alakulásának vizsgálata az üzemeltetési paraméterek (hidraulikus terhelés, recirkuláció, levegőztetés mértéke) változtatása mellett a kaszkádszisztéma elemeiben.

3. A biofilm kolonizáció folyamatának tanulmányozása félüzemi „élőgépes” szennyvíztisztító rendszerben

- 3.1 A biofilm kolonizáció kezdeti és egyensúlyi szakaszának tanulmányozása különböző hordozókon, a biofilm fizikai-kémiai és biokémiai tulajdonságainak követésével.
- 3.2 A kialakult biofilmek jellemzése mikromorfológiai és molekuláris mikrobiológiai módszerekkel.

4. Biológiailag tisztított szennyvíz utótisztítására alkalmazható ciklodextrin tartalmú szorbensek vizsgálata

- 4.1 Analitikai módszer kidolgozása ciklodextrint tartalmazó, nagy sűrűségű polietilén szemcsékkel szinterelt szorbensek megkötő képes ciklodextrin tartalmának vizsgálatára.
- 4.2 Különböző vastagságú, adalékanyag-mentes és szerkezetlaxáló adalékanyagokat tartalmazó szinterelt szorbensek megkötőképes ciklodextrin tartalmának megállapítása, és ez alapján javaslattevés a szorbens optimális összetételére.
- 4.3 Szinterelt szorbensek regenerálhatóságának vizsgálata.
- 4.4 A tisztított szennyvíz valós összetételének megfelelő nagyságrendben adalékolt mikro-szennyezők eltávolítására irányuló, ciklodextrin gyöngypolimer szorbenssel végzett félüzemi utótisztítási célú vizsgálatok elvégzése.

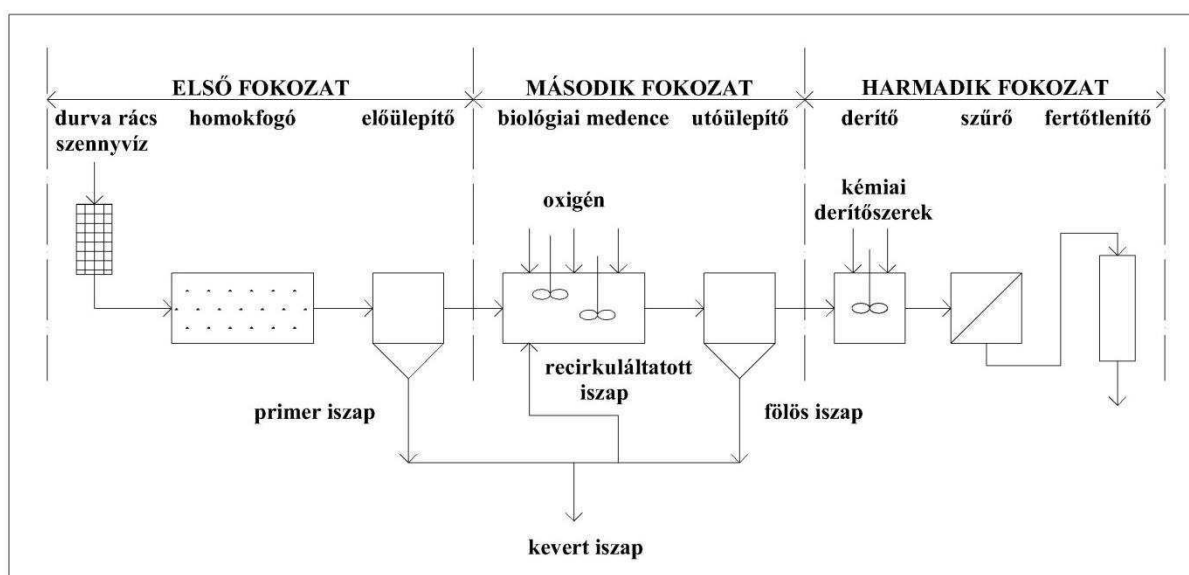
3. Szakirodalmi áttekintés

Szennyvíznek nevezünk minden olyan vizet, amely az ember által valamilyen módon felhasználásra került. A szennyvizek keletkezése egyidős az első települések megjelenésével. Az urbanizáció előrehaladtával a szennyvizek mennyisége és minősége is megváltozott, emiatt szennyvízkezelő technológiák fokozatos fejlesztésére volt és van szükség.

3.1 A szennyvíztisztítás folyamata

Szennyvíztisztításnak nevezzük a vízbe felhasználás során bejutott szennyezőanyagok teljes vagy részleges eltávolításának folyamatát. A szennyvíztisztítás feladata az, hogy megteremtse a víz újra használatának lehetőségét, valamint az eltávolított szennyező anyagokat megfelelő módon elhelyezze.

A hagyományos kommunális szennyvíztisztító telepeken a szennyvizek kezelése két vagy három fokozatban valósul meg: a fizikai és biológiai tisztítási fokozat mellett egyre több szennyvíztelepen egy harmadik, kémiai tisztítási fokozatot is létesítenek (1. ábra). Mivel doktori értekezésem témája a biológiai fokozat intenzifikálásának egyik lehetséges módja, ez a fejezet csak ennek a fokozatnak az ismertetését tartalmazza.



1. ábra: A kommunális szennyvíztisztítás folyamatának sematikus ábrája (forrás: Barkács, 2012)

A biológiai tisztítás során a mikroorganizmusok irányított tevékenységét használják fel. A mikroorganizmusok minden olyan szennyezőanyag átalakítására, eltávolítására alkalmasak, amely számukra szubsztrátként felhasználható. A biológiai fokozatban jellemzően a szerves szennyezőanyagok lebontása történik meg megfelelő hatásfokkal. A lebontás folyamata végbemehet aerob és anaerob körülmények között. Az aerob folyamatok során a mikroorganizmusok oxigén felhasználásával szén-dioxidra és vízre bontják a szerves

szennyezőanyagokat, miközben saját sejtjeik anyagát építik fel. Az aerob folyamatok általában nagyobb sebességgel mennek végbe, mint az anaerob lebontás. A mikroorganizmusok ülepedésre hajlamos pelyhekké állhatnak össze, ezek képezik az eleven- vagy más szóval szekunder iszapot. Innen kapta nevét a biológiai tisztítás műtárgya, az eleveniszapos medence is. Az eleveniszapos medencéből a szennyvíz és az iszap az utóülepítőbe kerül. Az ott kiülepedett iszap egy részét – az állandó sejtkoncentráció megtartása érdekében – visszavezetik az eleveniszapos medencébe, vagyis recirkuláltatják. Az iszap fennmaradó részét (fölös iszap) elvezetik. Az anaerob eljárásokat általában a nagy szennyezettségű szennyvizek kezelésére alkalmazzák. Az anaerob eljárás első lépése során a mikroorganizmusok a szerves anyagot alkoholig, karbonsavig bontják le a pH csökkenése mellett. A következő lépésben a metántermelő baktériumok főként metánt, emellett kisebb mennyiségű szén-dioxidot, kénhidrogént, ammóniát és vízgőzt tartalmazó biogázt állítanak elő. (Barkács, 2012; Laky és Szabó, 2011)

3.1.1 Biológiai szennyvíztisztítás

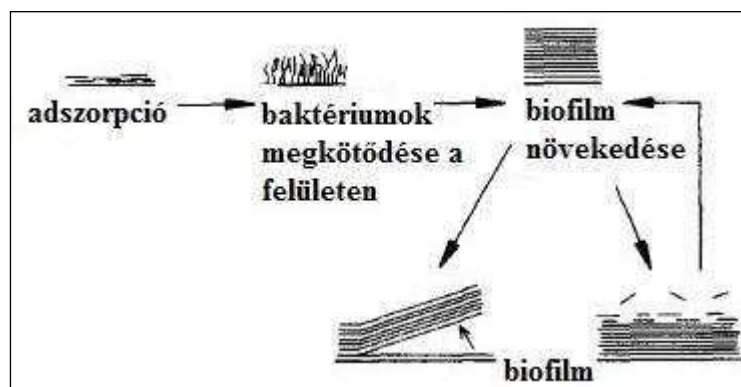
A biológiai szennyvíztisztító berendezések két leggyakrabban alkalmazott típusa az eleveniszapos- és a biofilmes rendszer. Míg az eleveniszapos szennyvízkezelő rendszerekben a baktériumok szuszpendálva vannak jelen, addig a biofilmes rendszerekben egy hordozón rögzítve (biofilm formájában) találhatók meg. Mivel dolgozatom tárgya egy fix-ágyas biofilmes rendszer hatékonyságának növelése, ebben a fejezetben a biofilmes szennyvízkezelő rendszerekkel foglalkozom részletesen.

3.1.1.1 A biofilm kialakulása

A biofilm egy igen összetett, baktériumok, algák és protozoák alkotta közösség, mely természetes és mesterséges körülmények között egyaránt kialakulhat. A biofilmet valamilyen hordozó felületére kitapadt sejtek (10–25%) és az őket körülvevő extracelluláris polimer mátrix (EPS) (75–90%) alkotják. Az EPS fő alkotói a poliszacharidok, fehérjék, aminosavak és lipidek (Zhang és mtsai, 1999). A felsorolt összetevők arányai jellemzően a következők szerint alakulnak: 40–95% poliszacharid, 1–60% fehérje, 1–10% nukleinsav és 1–40% lipid (Andersson, 2009). Az EPS felelős a biofilmek mechanikai stabilitásáért, összetételét befolyásolja a felületen megtelepedő mikroorganizmusok fajtája, a biofilm kora és a különböző környezeti tényezők (pH, hőmérséklet, tápanyag-koncentráció és toxikus anyagok jelenléte). Míg a hirtelen pH változás hatására a sejtek elpusztulnak, addig a fokozatosan savassá váló környezethez egy ideig képesek alkalmazkodni (Li és mtsai, 2001).

A biofilm kialakulásának lépései a következők (2. ábra) (Sauer és mtsai, 2007):

1. planktonikus sejtek megtapadása a hordozón;
2. extracelluláris polimer mátrix termelése;
3. a biofilm érése (víz és tápanyag diffúzióját elősegítő csatornák kialakulása);
4. egyes sejtek leszakadása és újra planktonikussá válása.

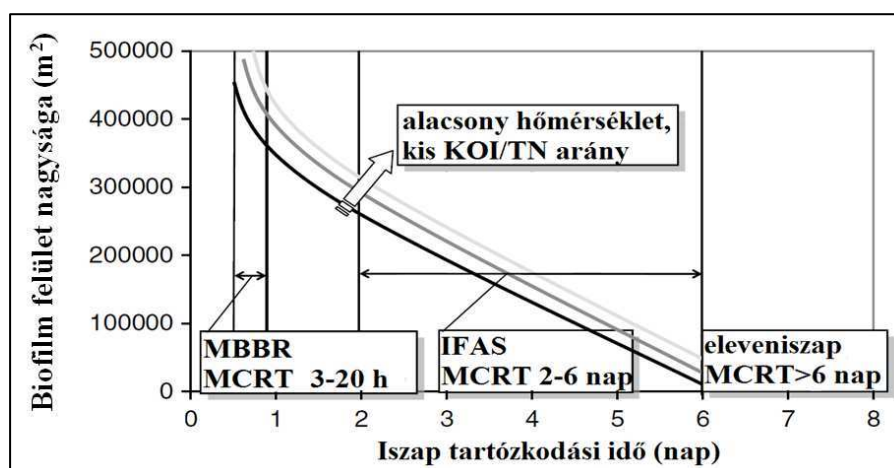


2. ábra: A biofilm kialakulásának lépései (Apilánéz és mtsai, 1998 nyomán, saját szerkesztés)

A baktériumsejtek hordozón történő megtapadása két szakaszra bontható. Az első – az angol szakirodalomban „docking” néven említett – szakaszban az adhézió még reverzibilis folyamat. A „docking” során a felületen való megtapadást a baktériumsejt és a felület közötti fizikai-kémiai kölcsönhatások befolyásolják. A sejtfelszín és a hordozó felszíne közötti vonzó vagy taszító erők összege dönti el, hogy a baktérium megtapad a felületen vagy nem. A fizikai-kémiai kölcsönhatások közé tartoznak az elektrosztatikus és a van der Waals-erők, befolyásoló tényezők lehetnek továbbá hidro- és termodinamikai tényezők, hidrofíli/hidrofób kölcsönhatások, valamint a sztérikus gátlás. A baktériumok immobilizálásának következő szakasza a „locking”, melynek során már kémiai reakciók is lejátsszódnak és a biokémiai viszonyok is megváltoznak, a felülethez való kötődés irreverzibilissé válik. Ekkor indul meg az EPS termelődése és ekkor következnek be olyan változások az anyagcserében, amelyek a sejt-sejt kölcsönhatásokat erősítik. A sejt aggregátumok „végső” alakját a hidrodinamikai nyíróerők alakítják ki. Rijnaaerts és munkatársai szerint a baktériumok adhéziója mintegy négyszer hatékonyabb dinamikus, mint statikus körülmények között (Rijnaaerts és mtsai, 1993). A hordozón történő megtapadást az ún. stacionárius fázis követi, ahol ugyanannyi új sejt keletkezik, mint amennyi elpusztul. Az utolsó fázis a biofilm pusztulása, a sejtek olyan enzimeket termelnek, melyek lazítják az EPS összetételét. (Dunne, 2002; Garrett és mtsai, 2008; Liu és mtsai, 2002)

3.1.1.2 Fix-és úszóágyas biofilmes rendszerek

A hagyományos eleveniszapos és a biofilmes szennyvíztisztító rendszerekben zajló biokémiai folyamatok (szerves anyag lebontás, nitrifikáció és denitrifikáció) alapvetően azonosak, a kétféle rendszer működése között azonban jelentős különbségek vannak. A biofilm mikroorganizmusai az eleveniszap pelyheinek kolóniáihoz képest jóval nagyobb kolóniákat alkotnak (Garrett és mtsai, 2008; Kárpáti és Vermes, 2011) és a biofilmes rendszerekben olyan lassabban szaporodó baktériumfajok is megtelepedhetnek, amelyek az eleveniszapban csak magas iszapkor esetében jelennének meg kellő számban. Például az ammónium-oxidáló és a foszfort akkumuláló mikroorganizmusok az eleveniszapos szennyvíztisztítás körülményei között csak lassan képesek szaporodni, a heterotrófok által végzett nitrát-redukciót pedig a szerves tápanyag hiánya korlátozza. Az ammónium-ion teljes lebontásához az eleveniszapos rendszerben több mint 6 nap szükséges, a kombinált rendszerekben 2-6 nap is elegendő, az úszóágyas rendszerekben pedig 24 óránál rövidebb idő is elegendő lehet (3. ábra).



3. ábra: A teljes nitrifikációhoz szükséges biofilm felület eléréséhez szükséges iszaptartózkodási idő (forrás: Ivanovic és Leiknes, 2012 nyomán saját szerkesztés)

A biofilm tehát általában fajgazdagabb, mint a hagyományos eleveniszap, ezért a tápanyagok szélesebb körű lebontására képes, ami kisebb mértékű iszaptermeléssel jár együtt (Ivanovic és Leiknes, 2012). A baktériumok számára a biofilmképzésnek számos előnye van: jobban tudnak alkalmazkodni a változó környezeti feltételekhez, és ellenállóbbak az antibiotikumokkal és fertőtlenítőszerekkel szemben (Goldberg, 2002; Garrett és mtsai, 2008). A biofilmes rendszerek helyigénye és üzemeltetési költsége általában kisebb, mint az eleveniszapos rendszereké (Mérnyei, 2008).

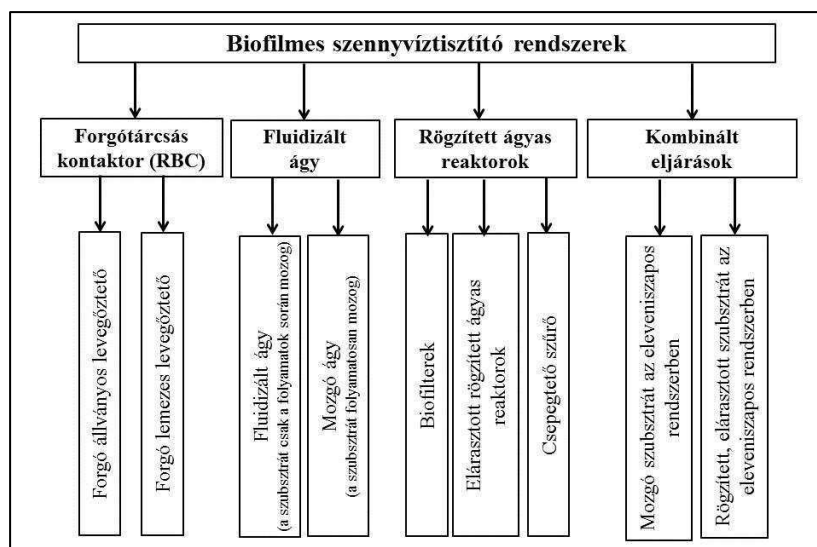
A fix- és úszóágyas rendszerek közös előnye, hogy a kialakuló biofilm többrétegű lehet, és a különböző rétegekben eltérő környezeti körülményekhez alkalmazkodó mikroorganizmusok is megtelepedhetnek. Az egyes baktériumfajok biofilmen belüli helyzetét fizikai-kémiai tényezők határozzák meg. A biofilm külső részén jellemzően a gyorsabb növekedésű, könnyen

metabolizálható anyagokat fogyasztó fajok jelennek meg, míg a belső részeket az anoxikus, illetve anaerob körülményeket kedvelő fajok uralják (1. táblázat) (Fruhen-Hornig, 1997). A tápanyagok diffúziója és a biofilmben zajló mikrobiális szintézis és fogyasztás révén koncentráció-mikrogradiensek alakulnak ki. A biofilmben a tápanyagok diffúziója limitáló tényező, ez bizonyos esetekben előnyös is lehet, mivel a biofilm különböző rétegeiben egyidejűleg mehet végbe többféle lebontási folyamat (pl. szimultán nitrifikáció-denitrifikáció) (Kárpáti és Vermes, 2011).

zóna	előforduló mikroorganizmusok	felhasznált szénforrás	elektron donor	elektron akceptor	termék
aerob heterotróf	heterotróf baktériumok	szerves C	szerves C	O ₂	CO ₂ , H ₂ O
aerob autotróf	nitrifikálók, ammónium-oxidálók (Nitrosomonas), nitrit-oxidálók (Nitrobacter)	CO ₂	NH ₄ ⁺ NO ₂ ⁻	O ₂	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻
anoxikus	denitrifikálók, nitrát-redukálók	szerves C	szerves C	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	N ₂ NO ₂ ⁻
anaerob	anaerob baktériumok acetogén baktériumok, metanogén baktériumok	szerves C	szerves C	CO ₂ , HCO ₃ ⁻	CH ₃ COOH CH ₄

1. táblázat: A biofilm különböző rétegeiben előforduló mikroorganizmusok (forrás: Fruhen-Hornig, 1997)

Mikro-elektrodok segítségével végzett vizsgálatok során kimutatták, hogy 3 g/m³ oxigén-koncentráció esetén a biofilmben kevesebb, mint 300 µm mélységig jut be az oxigén, az ennél vastagabb biofilm alsó rétegeiben már anaerob körülmények uralkodnak (Hibiya és mtsai, 2004).



4. ábra: Biofilmes szennyvíztisztító rendszerek csoportosítása (forrás: Méryei, 2008)

A biofilmes reaktorokon (4. *ábra*) belül megkülönböztetünk forgó tárcsás biológiai kontaktorokat, fix- és úszóágyas reaktorokat, valamint kombinált eljárásokat (Mérnyei, 2008). A forgótárcsás kontaktorokban (RBC, rotating biological contactor) egy tárcsasor folyamatos tengely körül forgatása mellett csak a tárcsák 25-40%-a van egy időben a vízfelszín alatt. A tárcsa felszínén kialakult biofilmben emiatt ciklikus a tápanyag- és oxigénellátás. A túlzott biofilmképződés vagy az iszap kirakódása miatt a tengelyek gyakran túlterheltté válhatnak és eltörhetnek. A későbbi változatokban (SBC, submerged biological contactor) már a tárcsák 70-90%-a víz alatt van, mozgásukat pedig levegőztetéssel oldják meg, emiatt kisebb az előforduló műszaki problémák száma. (Fazekas és mtsai, 2014)

A fixágyas eljárások jellemzője, hogy a műtárgyakba valamilyen szilárd töltőanyagot (hordozót) helyeznek, amely alkalmas arra, hogy biofilm képződjön rajta. A fixágyas biofilmes rendszereken belül megkülönböztetünk csepegtetőtesteket, elárasztott rögzített ágyas reaktorokat és biofiltereket. Csepegtetőtestnek a háromfázisú rögzített ágyas biofilmes reaktort nevezzük. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy hengeres műtárgyakat nagy fajlagos felületű anyagokkal (pl. kőzúzalékkal, műanyaggal) töltenek meg és az ezek felületén kialakult biofilm mikroorganizmusai végzik a felülről rácsepegtetett szennyvíz tisztítását. Az aerob körülményeket levegőztetéssel biztosítják, de a levegő cirkulációját a töltetek közötti természetes huzat is segíti. A csepegtetőtestek hátránya, hogy túlzott biofilm szaporulat esetén eltömődhetnek és ezáltal a víz áramlása egyenetlenné válik. Bár a csepegtetőtestek és a forgótárcsás kontaktorok az eleveniszapos rendszereknél jobban reagálnak a hirtelen érkező nagy szennyezőanyag-terhelésre, illetve a toxikus anyagok megjelenésére, fajlagos tisztító kapacitásuk általában elmarad a más biofilmes rendszerekben tapasztalttól. (Hickman és Rockowitz, 2009; Mérnyei, 2008)

Az elárasztott rendszerek esetében a szennyvíz bevezetése és a levegőztetés egyaránt a műtárgy alsó részéről történik. Fontos tényező a hordozó sűrűsége. Nagy sűrűségű hordozó alkalmazásakor (pl. homok, bazalt), figyelni kell arra, hogy az egyes hordozódarabkák átmérője kicsi legyen és így a megfelelő fluidizáció biztosítottá váljon (Alves és mtsai, 2002).

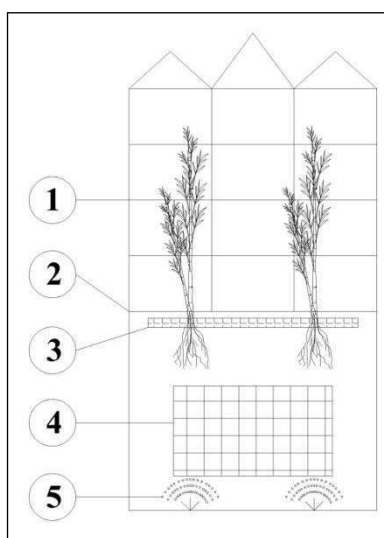
Az úszóágyas biofilmes rendszerekben speciális kialakítású – sok esetben szabadalmaztatott – biofilm hordozók találhatók, melyek szabadon mozoghatnak a szennyvizet tartalmazó reaktorokban. A hordozókat a reaktor vizének áramlása és a levegőztetés tartja mozgásban. A biofilm kialakulhat – a hordozó szerkezetétől és kialakításától függően – annak felszínén és belső védett részein is. A hordozók biofilmje védettebb a szennyvíz minőségében és mennyiségében bekövetkező változásokkal, valamint az üzemeltetési paraméterek módosulásaival szemben. Az úszóágyas rendszerek biofilmjeiben nagyobb iszapkor érhető el,

mint egy hagyományos eleveniszapos rendszerben, ezért mind a nehezen bontható szerves anyagok eltávolítása, mind a nitrifikáció nagyobb hatásfokkal megvalósítható ezekben a rendszerekben (Fazekas és mtsai, 2014). A nitrogén-vegyületek eltávolításának hatásfokát a szervesanyag-terhelés és levegőztetés, valamint a biofilm „előélete” is befolyásolja, vagyis ugyanazon üzemeltetési paraméterek mellett hatékonyabb eltávolítást tud megvalósítani egy nagyobb szennyezőanyag-terheléshez alkalmazkodott biofilm, mint az, amelyik kisebb szennyezőanyag-terhelés mellett fejlődött. (Rusten és mtsai, 2006; Qiqi és mtsai, 2012)

A kombinált eljárásokban az eleveniszapos szennyvízkezelést alkalmazzák rögzített biomasszával együtt ugyanabban a reaktorban. A kombinált eljárások általában hatékonyabbak, mind a szerves anyag, mind a nitrogén- és a foszfor-vegyületek lebontásában, emiatt a szennyvíz tartózkodási ideje lecsökkenthető. A kombinált eljárás létrejöhet akár egy eleveniszapos szennyvíztelep korszerűsítéseként is. (Ivanovic és Leiknes, 2012, Mehrdadi és mtsai, 2006)

3.1.1.2.1 Az „élőgépes” szennyvíztisztítás

A kombinált eljárások egyik legújabb példája az integrált fix-filmes eleveniszapos rendszerek (IFAS, integrated fixed-film activated sludge), ezek közé tartozik az általam vizsgált „élőgépes” szennyvíztisztító rendszer is. A szennyvizet tartalmazó, kaszkádszerűen összekapcsolt reaktorokat (5. ábra) egy üvegház alá telepítik, a reaktorok tetejére növénytartókat helyeznek el. A növények gyökerei belógnak a reaktortérbe, ezáltal természetes felületet biztosítanak a biofilm kialakulásához. A reaktor alsóbb régióiba – ahová a növények gyökerei már nem érnek le – mesterséges, műszálas biofilm hordozókat telepítenek. Az oxigén áramlását a gyökereken keresztül megvalósuló természetes diffúzió kívül a levegőztetés is segíti.



5. ábra: „Élőgépes” szennyvíztisztító rendszer reaktorának sematikus ábrája (saját szerkesztés)
(1: üvegház, 2: reaktor, 3: növénytartó, 4: mesterséges hordozó, 5: levegőztetés)

Szilágyi és munkatársai eredményei szerint az „élőgépes” technológiával működő szennyvíztelepeken több, mint háromszor akkora biofilm tömeg képződhet, mint a hagyományos eleveniszapos technológián alapuló szennyvízkezelő rendszerekben. Ez egyben azt is jelenti, hogy ugyanazon tisztítókapacitás harmad akkora reaktortérfogatban érhető el. A technológia további előnyeként említik azt, hogy az „élőgépes” reaktorokban kisebb a lebegőanyag (TSS, total suspended solids) koncentrációja, mint az eleveniszapos rendszerekben, vagyis kevesebb fülös iszap képződik. (Szilágyi és mtsai, 2012a)

Szilágyi és munkatársai egy másik tanulmányukban a mozgóágyas biofilmes rendszerekkel (MBBR) hasonlítják össze az „élőgépes” reaktorokban kialakult biofilmtömeget. Míg az MBBR reaktorokban 3-4 kg/m³ az átlagos biomassza tömeg, addig az „élőgépes” reaktorokban ez az érték 6-16 kg/m³. (Szilágyi és mtsai, 2012b)

3.1.1.3 Biofilm hordozók általános jellemzése, típusai

Biofilm gyakorlatilag bármilyen felületen kialakulhat, legyen az biotikus vagy abiotikus. A kolonizációt befolyásolja a hordozó porozitása, felületi érdessége, elektromos töltése, biokompatibilitása és kémiai ellenálló képessége. (A porózus szerkezet nemcsak előny, hanem hátrány is lehet, hiszen a hordozó pórusai a fokozott biofilm képződés következtében el is tömődhetnek (Wang és mtsai, 2009).) Ezekon felül számos olyan tényező van, ami a biofilm növekedését szabályozza: a rendelkezésre álló tápanyag összetétele és koncentrációja (különösen tekintettel a biopolimerek képzésénél limitáló tényezőnek számító szén, nitrogén- és foszforvegyületek koncentrációjára), a közeg áramlási sebessége, a hordozók fajlagos mennyisége a reaktorban, a hordozó mechanikai ellenálló képessége (hordozórészecskék egymással, valamint a reaktor falával történő ütközése). A tapasztalatok szerint a „vékonyabb” biofilmek, melyekre nagyobb nyíróerők hatnak, sokkal stabilabbak és nagyobb aktivitásúak. Egy reaktor optimális működtetése az említett számos befolyásoló tényező miatt igen összetett feladat. (Andersson és mtsai, 2008; Nacheva és mtsai, 2008; Makarevich és mtsai, 2000)

Eleinte nagy fajlagos felülettel rendelkező, porózus anyagokat (kőzúzalékot, kavicsot, faaprítékot) alkalmaztak biofilm hordozóként, majd megjelentek a műanyagból készült hordozók is. Utóbbi csoportba tartoznak az általam vizsgált műszál alapú biofilm hordozók is. A szálszerkezetű hordozókat nagy fajlagos felületük és a reaktorban uralkodó hidrodinamikai viszonyokhoz való jó alkalmazkodóképességük állította a kutatók érdeklődésének középpontjába. Ezek a vizsgált hordozók alapanyagukat tekintve igen változatosak: többségük valamilyen mesterséges polimer, de akadnak olyan közlemények is, amelyek természetes (növényi) eredetű szálak biofilm kolonizációs képességének vizsgálatáról számolnak be (ld. melléklet M1.-M2. *táblázatai*). Végeztek kísérleteket szénszállakkal (Matsumoto és mtsai,

2012), akrilszálakkal (Rouse és mtsai, 2004; Yamamoto és mtsai; 2006), poliamid (Matsumoto és mtsai, 2012), polietilén (Matsumoto és mtsai, 2012), poliakril-nitril (Matsumoto és mtsai, 2012), polipropilén (Jechalke és mtsai, 2010; Rahimi és mtsai, 2011) és viszkóz (műselyem) szálakkal (Zhang és mtsai, 2007) egyaránt.

Találunk példát kombinált hordozók alkalmazására is: míg a poliakril-nitril alapú karbonszál (Zhou és mtsai, 2012), a pamut-terilén kompozit szál (Wang és mtsai, 2009), valamint az olvasztásos technikával létrehozott – poliamidot, polipropilént és polietilént egyaránt tartalmazó – PFC (polymeric fibrous carrier, polimerszál hordozó) (Makarevich és mtsai, 2000) esetében az egyes alkotórészeket kémiai reakciók révén egyesítették, addig léteznek olyan hordozó változatok is, amelyeket csupán valamilyen rögzítő szál tart össze. Utóbbira példa a Zhou által kifejlesztett szendvics szerkezetű hordozó, amely poliakril-nitril alapú karbonszál poliészter borítással (a szálakat polipropilén hurkokkal rögzítik egymáshoz). (Zhou, 2013) Kriklavova és Lederer eleinte poliuretán nanoszálakkal borított poliészter szálakat alkalmaztak hordozóként, melyekben később a belső alapszálakat polipropilénre cserélték, erre került a poliuretán borítás, majd poliészter rögzítő szálak. (Kriklavova és Lederer, 2011; Kriklavova és mtsai, 2012). A kombinált hordozók alkalmazásának az a célja, hogy az egyes polimerek kedvező egyedi tulajdonságai ugyanazon hordozóban egyesüljenek.

A hordozóként vizsgált természetes szálak között előfordul kókuszrost (Jechalke és mtsai, 2010), luffa szál (Xueran és Xia, 2011), valamint szizál szál (Mshandete és mtsai, 2008). Kompozit szál természetes szálak felhasználásával is készíthető: Robledo-Ortíz és munkatársai agávé szálakból és újrahasznosított polietilén szálakból készített kompozittal végezték kísérleteiket (Robledo-Ortíz és mtsai, 2010).

3.1.1.4 Műanyag alapú biofilm hordozókkal végzett kísérletek eredményei

A műanyag alapú biofilm hordozók közül a *poliuretánt (PU)* többnyire eltérő méretű kockák, illetve cső formában alkalmazták. A poliuretán hordozókon kifejlődött biofilmek szerves anyag lebontó és nitrogénvegyület átalakító képességét több szerző is tanulmányozta (Barana és mtsai, 2013; Lim és mtsai, 2011; Lim és mtsai, 2013) és vetette össze más hordozó biofilmjeinek szennyezőanyag-lebontó hatékonyságával (Chu és Wang, 2011; Andersson és mtsai, 2008). A kísérletek túlnyomó részét laboratóriumi körülmények közt, mesterséges szennyvízzel végezték aerob körülmények közt, illetve esetenként – a denitrifikációt elősegítendő vizsgálatok során – anoxikus körülmények közt. A tanulmányok egy része célul tűzte ki továbbá a poliuretán biofilm hordozó optimális méretének megállapítását is (Lim és mtsai, 2011; Lim és mtsai, 2013). Lim és munkatársai 4-klórfeholt tartalmazó szintetikus szennyvízben hasonlították össze három különböző térfogatú PU kocka (8, 27, illetve 64 mL)

biofilmjeinek szennyezőanyag lebontó képességét. A szerzők tapasztalatai szerint 300 mg/L 4-klórfenol koncentráció felett az általuk vizsgált hordozók közül a közepes méretű (27 mL térfogatú) hordozó alkalmazásával tudták a legnagyobb klórfenol eltávolítási hatásfokot elérni. Ezt azzal magyarázták, hogy a közepes méretű hordozó pórusaiban kialakult biofilm jobban védve volt a 4-klórfenol gátló hatásaival szemben, mint a legkisebb hordozón kolonizált biomassza. A legnagyobb méretű hordozóval szembeni előny pedig abból származott, hogy a közepes méretű hordozó jóval mobilisabb volt, mint a legnagyobb. (Lim és mtsai, 2011) A kutatócsoport egy következő kísérletben a különböző méretű PU kockákat (8, 27, 64, illetve 125 mL) a rajtuk megtelepedett biomassza nitrogén átalakító képessége alapján hasonlította össze. Arra a következtetésre jutottak, hogy minél kisebb a hordozó, annál nagyobb tömegű a rajta megtelepedett biomassza és ez a biomassza nagyobb hatásfokú nitrogén átalakításra képes. A legnagyobb mértékű össznitrogén koncentráció csökkenést (84%) – ennek megfelelően – a legkisebb (8 mL térfogatú) hordozók alkalmazásával érték el. (Lim és mtsai, 2013)

Lim és munkatársai kísérleteikben azt is igazolták, hogy a reaktor hordozóval való töltöttsége jelentősen befolyásolja a szennyvíztisztítás hatékonyságát. A töltöttséget 8%-ról 20%-ra emelve még a 600 mg/L koncentrációjú 4-klórfenol 99% hatékonyságú eltávolítását is meg tudták valósítani. Megállapították továbbá, hogy a reaktor hordozóval való töltöttségét 20%-ról két lépcsőben 40%-ra növelve az összes nitrogén eltávolítás jelentős mértékben fokozódott (Lim és mtsai, 2013). Hasonló következtetésre jutottak Quan és munkatársai is poliuretán habból készült, kocka alakú biofilm hordozók tesztelése során: tapasztalataik szerint a reaktor töltöttsége csak kismértékben befolyásolja a KOI eltávolítás hatásfokát, jelentősen hatással van azonban az ammónium-eltávolítás hatékonyságára. (Quan és mtsai, 2012)

Kriklavova és munkatársai poliészter-szulfon, poliuretán és polivinil-butirát hordozók kolonizáló képességét összehasonlító laboratóriumi vizsgálataik során a poliuretán hordozó felületén figyelték meg a legnagyobb mennyiségű biofilmet (Kriklavova és mtsai, 2012).

Poliuretán kockák és polikaprolakton (PCL) hordozó biofilmjeinek szerves anyag és nitrogén eltávolító képességét összehasonlítva laboratóriumi kísérleteiben Chu és Wang azt tapasztalta, hogy azonos üzemeltetési körülmények mellett a PU kockákon kialakult biofilm bizonyult hatékonyabbnak mind a TOC (összes szerves szén) csökkentését (90%), mind az ammónia eltávolítását (65%) tekintve. Ezzel összhangban a PU kockákon kialakult biofilm szárazanyag-tartalma nagyobb volt, mint a PCL hordozón kialakult biofilmé. (Chu és Wang, 2011)

A **nylon (PA)**, illetve nylont tartalmazó kompozit hordozókon megtelepített biomassza hatékonyságát a legtöbb szerző Andersson és munkatársaihoz hasonlóan (ld. előbb) csak laboratóriumi körülmények között, tiszta tenyészetekkel vizsgálta (Heitkamp és Stewart, 1996).

Heitkamp és Stewart 67 m/m% nyílont és 33 m/m% üvegszálát tartalmazó kompozit hordozón vizsgálták *Pseudomonas putida* kolonizációját p-nitrofenolt tartalmazó modelloldatban. A hordozón kialakult biofilm segítségével 90% p-nitrofenol koncentráció csökkenést tudtak elérni (Heitkamp és Stewart, 1996). Andersson és munkatársai laboratóriumi körülmények között valódi szennyvízminútában vizsgálták denitrifikáló fajok (*Comamonas denitrificans* 110 és *Brachymonas denitrificans* B79), valamint *Escherichia coli* megtelepedését többféle poliuretán hab, polipropilén, polietilén, nylon, polisztirol, valamint számos ipari melléktermék és hulladék felületén. Az előkísérletek során a polipropilén, a poliuretán és a nylon kolonizáló képességét gyengének találták, ezért a további kísérletekből kizárták. Az öt hétig tartó kolonizációs kísérlet során a polietilén alapanyagú Kaldnes K1 tölteteken kialakult biofilm mutatta a legnagyobb denitrifikációs aktivitást (3 hét után), de ez az érték viszonylag nagy ingadozást mutatott, szemben a faapriték biofilmjével, amelynek denitrifikációs aktivitása stabilabbnak bizonyult. (Andersson és mtsai, 2008)

Poliészter (PES) hordozókat alkalmaztak abban a félüzemi kísérletben, ahol természetes vizekből izolált nitrifikáló baktériumok kolonizációját vizsgálták, a kolonizációt a vízminőségben bekövetkezett változások mérésén keresztül követték. A PES hordozókon kialakult biofilm segítségével 99% feletti hatásfokú nitrifikációt tudtak elérni (Wungkobkiet és mtsai, 2008) A poliészter hordozók kolonizáló képességét sertéstelepi szennyvíz anaerob lebontása során is vizsgálták. A laboratóriumi és félüzemi léptékben egyaránt elvégzett kísérletben sikerült elérni metanogén baktériumok tartalmazó biofilm kialakulását (Harvey és mtsai, 1984).

Kriklavova és Lederer többféle polimert tartalmazó, saját fejlesztésű hordozóval végezték vizsgálataikat. A poliuretán nanoszálakkal borított poliészter szálak kolonizáló képességét AnoxKaldnes gyártmányú, kereskedelmi forgalomban kapható polietilén hordozó kolonizációs képességével vetették össze anilint, difenil-guanidint, fenil-karbamidot és cianidokat tartalmazó ipari szennyvizet kezelő modellrendszerben. Azt tapasztalták, hogy a saját fejlesztésű hordozón a kolonizációs folyamat gyorsabb volt, mint a gyári hordozón. A saját fejlesztésű hordozóval szélsőséges hőmérsékleteken nagyobb hatékonyságú szerves anyag eltávolítást értek el, mint az AnoxKaldnes hordozóval (Kriklavova és Lederer, 2011). A kutatócsoport később továbbfejlesztette a hordozókat: a belső alapszál poliészter helyett polipropilén lett, erre került a poliuretán borítás, majd poliészter rögzítő szálak.

A szakirodalmi adatok szerint a **polivinil-alkohol** (Rouse és mtsai, 2005), a **polivinil-klorid** (Wang és mtsai, 2005) alkalmasak lehetnek biofilm hordozónak, a **polisztirol** alkalmazását azonban nem ajánlják (Naz és mtsai, 2013). Polivinil-alkohol gyöngyökön vizsgálták ammónium-oxidáló baktériumok kolonizációját laboratóriumi kísérleteikben Rouse és

munkatársai. Az adaptációt követően a kiindulási szennyvíz össznitrogén koncentrációjának több, mint 70%-át tudták eltávolítani a hordozón kolonizált biomassza segítségével. (Rouse és mtsai, 2005) Hengeres polivinil-klorid hordozók példáján vizsgálták a reaktor hordozóval való töltöttsége, a tisztítási hatékonyság, valamint a biomassza mennyisége és morfológiája közötti összefüggést Wang és munkatársai. Tapasztalataik szerint a reaktor hordozóval való töltöttségének növelése befolyásolja a nitrifikáció hatásfokát és a kialakuló biofilm morfológiáját. A szerves anyag eltávolítás esetében azonban megállapították, hogy a hordozóra nézve létezik egy optimális reaktor töltöttségi szint (50%), ami alatt és fölött kisebb a KOI eltávolítás hatásfoka, mint az optimálisnak talált szinten (70% KOI csökkenés). Ugyanígy a kialakult biofilm tömegére nézve is létezik egy optimális reaktor telítettségi érték, amelynél a biomassza tömege eléri a maximumát, ez az érték szintén 50% volt. (Wang és mtsai, 2005) Naz és munkatársai polisztrirol hordozóval elvégzett vizsgálataik során arra a következtetésre jutottak, hogy a polisztrirol felületén ugyan jelentős mennyiségű biomassza képes megtelepedni, de az anyag felületén olyan biodegradációs folyamatok indulnak be, amely alkalmatlanná teszi nagy szennyezettségű vizekben való, hosszabb távú alkalmazásra. (Naz és mtsai, 2013)

Karbonszálak többféle összehasonlításban is kiemelkedő kolonizációs képességet mutattak. Matsumoto és munkatársai tiszta tenyészetek (*Cytophaga hutchinsonii*, *Alcaligenes faecalis*, *Bacillus subtilis* és *Escherichia coli*) kolonizációját vetették össze karbon-, aromás poliamid (PA), poliakril-nitril (PAN) és polietilén szálakon (PE) (Matsumoto és mtsai, 2012). A kísérletben résztvevő szálak anyagok legfontosabb jellemzőit a 2. táblázat foglalja össze.

szál megnevezése	szálátmérő (µm)	egységnyi tömegre eső felület (m ² /g)	zéta potenciál (mV)
karbonszál	7	0,33	-10,7
aromás poliamid	12	0,22	-21,3
poliakril-nitril	12	0,22	-24,9
polietilén	23	0,13	-34,5

2. táblázat: A Matsumoto és munkatársai által végzett kísérletekben alkalmazott műszálak legfontosabb jellemzői

A kolonizációs kísérleteket eleveniszappal és nitrifikáló közösséget tartalmazó iszappal is elvégezték. Tapasztalataik szerint az eleveniszap a karbonszálon kolonizált leggyorsabban, a PA és PAN szálak kb. feleannyi eleveniszapot tudtak immobilizálni, mint a karbonszál, a PE szálon pedig csak csekély mennyiségű biomassza telepedett meg. A nitrifikálót tartalmazó iszappal végzett kísérletekben a kolonizáció kezdeti szakaszában a PA és PAN szálak még felülmúlták a karbonszálakat, a kísérlet későbbi szakaszában azonban ismét a karbonszálon tapadt meg a legnagyobb mennyiségű biomassza. A legkisebb mértékű kolonizációt ebben az esetben is a PE szálon figyelték meg. Amint az a 2. táblázat adataiból is látszik a vizsgált hordozók

közül a karbonszál zéta potenciálja volt a legkevésbé negatív, ami még a jellemzően negatív sejtfelszíni töltéssel rendelkező nitrifikálók számára is kedvező kolonizációs felületet jelentett. A kolonizációs kísérlet eredményei tehát összhangban vannak a hordozóra mért zéta potenciál értékkel és a fajlagos felület nagyságával is: a legkedvezőbb kolonizációs sajátságokat mutató szénzál esetén a legkisebb a zéta potenciál, illetve a legnagyobb a fajlagos felület értéke, a legkisebb mennyiségű biomassza pedig azon a polietilén hordozón kolonizált, amelynek a legnagyobb negatív értékű a zéta potenciálja és legkisebb a fajlagos felülete. (Matsumoto és mtsai)

Poliakril-nitril alapú karbonszálon vizsgálták baktériumok kolonizációját egy pillanatragasztó-üzem biológiailag nehezen bontható és toxikus vegyületeket (1,2-diklóretán, etil-cianoacetát, formaldehid, foszfát detergens) is tartalmazó szennyvizének kezelésére létesített laboratóriumi modellrendszerben. A kísérlet kezdete után 4 nappal már látható mennyiségű biofilm képződött a hordozón, 15 nap elteltével teljes biofilm borítottságot tapasztaltak. A hordozó belső mikropórusaiban és külső felületén egyaránt megfigyeltek biofilm képződést. A hordozón kialakult biofilm jól viselte a hidraulikus tartózkodási időben és a szerves anyag terhelésben bekövetkezett változtatásokat, a KOI csökkenés 75% feletti volt. (Zhou és mtsai, 2012) Zhou az előbbi hordozót továbbfejlesztette: az új szendvics szerkezetű hordozó magját az előbbi kísérletben alkalmazott poliakrilnitril alapú karbonszál adta, amely poliészter borítást kapott, a szálakat polipropilén hurkok tartották össze. A szendvics-szerkezet kialakításával az volt a cél, hogy a hordozón egyszerre alakulhassanak ki oxikus, anoxikus és anaerob körülmények és telepedjenek meg a különféle körülményeket igénylő baktériumfajok. Az öt reaktorból álló laboratóriumi szennyvízkezelő rendszerben egy preanoxikus, egy anaerob és két anoxikus reaktoron át egy oxikus reaktorba érkezett a szennyvíz. A KOI eltávolítás hatásfoka 93% volt, a foszfor eltávolítás hatásfoka is 80% felettinél adódott, a TN koncentráció csökkenése azonban nem érte el a 40%-ot. (Zhou, 2013)

Peptont és halhús keverékét tartalmazó mesterséges szennyvíz tisztítására létesített laboratóriumi modellrendszerben vizsgálták **akrilszálak** kolonizáló képességét Rouse és munkatársai. Kísérletek során az átlagos KOI csökkenés 80% volt. Megállapították ugyanakkor, hogy a szennyezőanyag terhelés növelése a nitrifikációs folyamatok kedvező alakulása ellen hat. (Rouse és mtsai, 2004) Ugyancsak akrilhordozót alkalmaztak sertéstelepi szennyvíz anaerob lebontása során is. A kutatás célja a nitrifikációs folyamatok beindítása volt, amelyet csak részben tudtak elérni, ugyanis az ammónium-ion nitrit-ionná való átalakítását 62% hatásfokkal meg tudták valósítani, de teljes nitrifikációt nem tudtak elérni. (Yamamoto és mtsai, 2006)

Viszkóz szálakat alkalmaztak biofilm hordozóként abban a kísérletben, amelyben a nitrogén eltávolítást vizsgálták mesterséges szennyvízből egy három zónára (aerob, puffer, anoxikus) osztható reaktorban. Az eltávolítás a KOI esetében 95%, a TN esetén 84% volt. (Az ammónium-nitrogén 95%-át alakította át a rendszer.) (Zhang és mtsai, 2007)

A *polipropilén* alapanyagú hordozók kolonizációs sajátosságait és a rajtuk megtelepedett biomassza szennyezőanyag lebontó képességét számos kutatócsoport vizsgálta laboratóriumi körülmények között, tiszta tenyészetekkel (Naik és Setty, 2012; Andersson és mtsai, 2008), kommunális szennyvíz kezelésére létrehozott félüzemi rendszerben (Stephenson és mtsai, 2013), biogáz-termelő reaktorban (Langer és mtsai, 2014) és mesterséges vizes élőhelyeken (Tang és mtsai, 2009) egyaránt.

Kis sűrűségű polipropilén és nagy sűrűségű polioximetilén hordozó kolonizációs képességét és a hordozókon kialakult biofilm denitrifikáló képességét vetették össze laboratóriumi léptékű kísérletekben Naik és Setty. A kísérleteket *Pseudomonas stutzeri* tiszta tenyészetével, mesterséges szennyvízben végezték. A polipropilén alapanyagú hordozón kialakult biofilm 90% feletti denitrifikációs hatékonyságot mutatott, a polioximetilén esetében ez az érték nem érte el az 50%-ot. (Naik és Setty, 2012)

Egy kommunális szennyvíz tisztítására létesített félüzemi rendszerben polipropilén és további hétféle műanyag (akrilnitril-butadién-sztirol, nylon, polikarbonát, polietilén, politetrafluor-etilén, polivinil-klorid és tufnol) biofilm kolonizációs tulajdonságait tanulmányozták. A szerzők célja a nitrifikáció hatékonyságának növelése volt heterotróf nitrifikáló baktériumok immobilizációjának elősegítésével. A legjobban kolonizáló hordozónak a politetrafluor-etilén bizonyult, a legkisebb mértékű nitrifikációt a nylon és a PVC hordozók biofilmjében mérték, a polipropilén és a polietilén hordozók „közepes” kolonizáló képességét mutatattak ebben az összehasonlításban. A szerzők nem találtak összefüggést a szálak atomerő mikroszkóppal vizsgált érdekessége és a kifejlődött biofilm szárazanyagtartalma között. (Stephenson és mtsai, 2013)

Polipropilén hordozót használtak azokban a kísérletekben is, ahol szerves hulladék rothasztására létesített, biogáz-termelő reaktorokban, laboratóriumi körülmények között vizsgálták a biofilm képződésének folyamatát. Megállapították, hogy nagyobb szervesanyag-terhelés mellett vastagabb, összefüggő biofilm réteg jön létre, kisebb szervesanyag-terhelés mellett azonban csak mikro-kolóniák képződnek. Igazolták, hogy a biofilm mennyiségének növekedésével a biogáz-termelés is fokozódik. (Langer és mtsai, 2014)

Polipropilén pellet hordozót tartalmazó és pellet nélküli, gyékénnyel betelepített mesterséges vizes élőhelyek biofilmjeinek nitrogén- és foszfor-vegyület átalakító képességét hasonlították össze Tang és munkatársai. A mesterséges vizenyős területekre a kínai Jin-folyó eutróf vizét

vezették. Azt tapasztalták, hogy a KOI csökkenés mértéke a kísérlet teljes időtartama alatt nagyobb volt a polipropilén hordozót tartalmazó wetlandben, mint a hordozó nélküli rendszerben. (Tang és mtsai, 2009)

Polipropilén szemcsék és hat másik biofilm hordozó (kerámia, vulkáni eredetű zúzott kő, kis és nagy sűrűségű polietilén szemcsék, polietilén szalag, valamint poliuretán kockák) biofilm kolonizációs sajátosságait hasonlították össze Nacheva és munkatársai. A leggyorsabb biofilm képződést a polipropilén szemcséken figyelték meg, a legnagyobb mennyiségű biomassza pedig a polietilén szalagokon telepedett meg. A legnagyobb hatásfokú szerves anyag eltávolítást (92-93%) a polietilén szalagok és a kis sűrűségű polietilén szemcsék hordozóként való alkalmazásakor érték el. A foszfor-vegyületeket a poliuretán hordozó biofilmje alakította át legnagyobb hatékonysággal (49%). Nitrogéneltávolítás szempontjából a poliuretán, a polietilén szalag, a kis sűrűségű polietilén és a vulkáni eredetű kő biofilmje bizonyult a leghatékonyabbnak. (Nacheva és mtsai, 2008)

Polipropilén szálakat alkalmaztak abban a kísérletben, ahol szimultán nitrifikációt és denitrifikációt, valamint foszfor-eltávolítást próbáltak megvalósítani egy fix-ágyas szakaszos betáplálású reaktorban (FSSBR) és az eredményeket összevetették biofilm hordozót nem tartalmazó szakaszos betáplálású reaktorban (SBR) tapasztalt eltávolítási hatásfokokkal. A mesterséges szennyvízzel végzett kísérletek során megállapították, hogy kisebb szennyezőanyag-terhelés esetén még nincs jelentős különbség a kétféle reaktor KOI eltávolító hatásfoka között, a terhelés növelésével azonban az FSSBR reaktor előnye egyértelművé válik (KOI eltávolítás az SBR-ben 38%, az FSSBR-ben 88%). Igazolták továbbá, hogy a fix-ágyas reaktorban ideálisabbak a körülmények a szimultán nitrifikáció-denitrifikáció megvalósulásához és a foszfor-eltávolítás is hatékonyabb. Az FSSBR reaktorban mintegy 25-30%-kal kevesebb fölös iszap képződött, mint az SBR reaktorban és ez az iszap – magasabb foszfor-tartalma miatt – alkalmasabb trágyázásra, mint a biofilmet nem tartalmazó reaktorból származó iszap. (Rahimi és mtsai, 2011)

Polipropilén szálak és természetes szálak (kókuszrostok) kolonizációs képességét vetették össze abban a kísérletben, amelyet benzollal, metil-tercbutil-éterrel és ammónium ionnal szennyezett talajvíz tisztítására létesített tavakban végeztek. Mindkét hordozó biofilmjeinek segítségével sikerült kimutatási határ alá csökkenteni a benzol koncentrációját, a metil-tercbutil-éter lebontását a kókuszroston kialakult biofilm mikroorganizmusai végezték nagyobb hatékonysággal. Az ammónium-nitrogén koncentrációjának jelentősebb csökkentését nem sikerült megvalósítani. (Jechalke és mtsai, 2010)

A *természetes alapanyagú szálak* közül Xueran és Xia a luffa nevű Kínában termesztett növény szálairól állapították meg, hogy speciális porózus szerkezete, nagy fajlagos felülete,

biokompatibilitása és hidrofil tulajdonsága alkalmassá teszi arra, hogy biofilm hordozóként használják (Xueran és Xia, 2011). Mshandete és munkatársai három, anaerob körülmények között működtetett, biogáz termelésére létesített reaktorban tanulmányozták háromféle hordozó (szizál nevű növény szálai, horzsakő, illetve porózus üveggyöngy) biofilm kolonizációs képességét. A legkedvezőbb eredményt a szizál szálakat tartalmazó reaktorban mérték. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek tanúsága szerint a szizál hordozó felületén apró hasadékok, pórusok találhatóak, amelyek lehetőséget biztosítanak a baktériumok megtelepedésére. Bár belső pórusai a horzsakőnek is voltak, de ezekben kolonizációt nem figyeltek meg, csupán a hordozó külső rétegén. A kísérletek 8 hónapos időtartama alatt a szizál hordozó felét azonban lebontották a mikrobák. (Mshandete és mtsai, 2008)

Pamutot (80%) és terilént (20%) tartalmazó kombinált hordozóval végezték vizsgálataikat Wang és munkatársai. A nitráttal szennyezett talajvíz anaerob körülmények között történő tisztítására irányuló laboratóriumi kísérletek során a talajvízhez szénforrásként metanolt is adagoltak. Tapasztalataik szerint akár 99% feletti hatásfokú denitrifikáció is megvalósítható a tartózkodási idő megfelelő megválasztása mellett. (Wang és mtsai, 2009)

Egy másik kísérletben – poliamid, polipropilén és polietilén szálak összeolvasztásával létrehozott – kombinált hordozó kolonizációs képességét hasonlították össze poliuretán hab, duzzasztott agyag és kerámia alapanyagú hordozók kolonizációs sajátásaival. Megállapították, hogy a kombinált szálak hordozón telepedett meg a legnagyobb mennyiségű biofilm és ez bizonyult legsikeresebbnek egy vegyipari üzem számos szerves szennyezőanyagot (pl. izopropanol, etil-hexanol, acetone, éterek, toluol stb.) tartalmazó szennyvizének tisztításában is. A PFC hordozókon gyorsabban kolonizáltak a baktériumok, és a rajta kialakult biofilmek jobban viselték a nagyobb szennyezőanyag-terhelést, a toxikus anyagok jelenlétét, valamint a hidrodinamikai viszonyok változását is. (Makarevich és mtsai, 2000)

Természetes és mesterséges polimer szálból létrehozott kombinált hordozót teszteltek Robledo-Ortiz és munkatársai. A laboratóriumi körülmények között elvégzett kísérletben igazolták, hogy a tequila gyártása során visszamaradó agávé szálakból és újrahasznosított polietilénből létrehozott kompozit szálakból készült hordozó felülete alkalmas *Pseudomonas putida* F1 tiszta tenyészetének kolonizálására, ezért a kompozittal érdemes további biofilm kolonizációs kísérleteket végezni. (Robledo-Ortiz és mtsai, 2010)

3.1.1.5 A biofilmes szennyvíztisztító rendszerek és a műanyag alapú biofilm hordozókkal végzett kísérletek szakirodalmi eredményeinek összefoglalása

A biofilmes szennyvíztisztító rendszerekben zajló biokémiai folyamatok ugyan megegyeznek az eleveniszapos rendszerekben zajló folyamatokkal, de biofilm mikrobaközösségei jellemzően fajgazdagabbak és ennek köszönhetően a tápanyagok szélesebb körű lebontására képesek. A

biofilmes technológiákban fajlagosan nagyobb tömegű biomassza képződik, aminek révén a szennyező anyagok nagyobb hatásfokkal távolíthatók el, illetve ugyanolyan hatékonyságú szennyvízkezelés kisebb térfogatú műtárgyban valósítható meg.

Biofilm hordozóként általában nagy fajlagos felülettel rendelkező, porózus anyagokat alkalmaznak, az utóbbi években egyre elterjedtebbek a műanyag alapú hordozók is. Utóbbi csoportba tartoznak az általam vizsgált műszál alapú biofilm hordozók is.

A legtöbb esetben csak a kísérlethez alkalmazott hordozó alapanyagát közlik a szerzők, a szálas megjelenésű hordozók fizikai-kémiai tulajdonságaira vonatkozóan igen kevés adat áll rendelkezésre. Megállapítható, hogy a természetes szálak esetében a biodegradálhatóság egyes esetekben gátat szabhat a szálak biofilm hordozóként való hosszú távú felhasználásának. Egyes cikkekben közöltek alapján emiatt a polisztirol, a polioximetilén és a polikaprolakton alapanyagú hordozókat nem előnyös választani. Bár a kutatási eredmények felhívják a figyelmet egyes műanyagfajták hordozóként történő előnyös alkalmazhatóságára (pl. polipropilén, karbonszál), a téma szakirodalmát áttekintve – a Jechalke és munkatársai által tett megállapítással egybehangzóan – azt a következtetést vontam le, hogy a hordozó alapanyaga nem lehet az egyedüli meghatározó tényező a kolonizáció sikeressége szempontjából, hiszen volt olyan műanyag, amit az egyik kísérletben nem tartottak alkalmasnak a biomassza kolonizálására, más kísérletben azonban jelentős mennyiségű élőbevonat alakult ki rajta.

Azon szerzők adatai alapján, akik a fizikai-kémiai tulajdonságok szempontjából is vizsgálták a hordozómintákat megállapítható, hogy a nagy fajlagos felület, a jó nedvesedési tulajdonságok, valamint a zéta potenciál értéke jelentősen befolyásolják az adott hordozó kolonizáló képességét (Matsumoto és mtsai, 2012; Xueran és Xia, 2011), ezen felül az alapanyag felületkémiai módosításaa, a hordozó fizikai megjelenési formája is jelentős hatással bírnak.

Az eltérő kialakítású hordozók közt a szálas megjelenésű hordozókkal elvégzett biofilm kolonizációs kísérletekről szóló szakirodalomban foglaltakat (*melléklet M1.-M2. táblázatai*) összegezve elmondható, hogy az eddig elvégzett vizsgálatok többsége laboratóriumi léptékű, és a szerzők sok esetben nem valódi szennyvíz mátrixban, hanem modell szennyvízzel végezték kísérleteiket. A szakirodalomban közölt kísérletek a szálas megjelenésű hordozók kolonizációs képességét és a rajtuk kialakult biofilm szerves anyag, illetve nitrogén-vegyület eltávolító, esetenként foszforeltávolító képességének vizsgálatát célozták meg, sok esetben a modellvíz mellett tiszta tenyészet alkalmazásával (Rahimi és mtsai, 2011; Zhou és mtsai 2012; Zhou, 2013; Rouse és mtsai, 2004; Yamamoto és mtsai, 2006; Matsumoto és mtsai, 2012; Makarevich és mtsai, 2000; Zhang és mtsai, 2007; Kriklavova és mtsai, 2012). Akadt olyan kísérlet is, amelyben eutróf folyóvíz (Tang és mtsai, 2009), többféle szerves anyaggal

szennyezett, nagy ammónium-ion koncentrációjú (Jechalke és mtsai, 2010), illetve nitráttal szennyezett (Wang és mtsai, 2009) talajvíz szennyezőanyagainak eltávolítását vizsgálták az erre a célra létesített tavakban. Azt is mutatják a szakirodalmi közlemények, hogy a kolonizáció sikerességét általában a hordozókon kifejlődött biofilmek mennyiségének mérésével, valamint a vízminőségben bekövetkezett változások vizsgálatán keresztül követik, a biofilmek morfológiájával és a kialakult baktériumközösség szerkezetével pedig csak kevés publikáció foglalkozik. Megállapítottam továbbá, hogy a kialakult biofilmek aktivitásának mérésére jellemzően csak közvetett vizsgálatokat alkalmaznak.

A szálas megjelenésű hordozók alkalmazásának előnye, hogy laza szerkezetüknek köszönhetően nemcsak a felületükön, hanem a szálak között is megtelepedhet a biofilm, fajlagos felületük sokkal nagyobb lehet, mint az ugyanakkora térfogatot betöltő nem szálas szerkezetű hordozóké. További előnyük, hogy alkalmazkodni tudnak a hidrodinamikai viszonyok változásához is. A mesterséges szálak esetében az egyedi filamentek vastagsága – a gyártás során – szabályozható, csakúgy mint az alkalmazott szövési struktúra. Alkalmazásukkor a reaktor töltöttségének mértéke – az elérni kívánt tisztítás-technológiai célnak megfelelően – optimálható.

3.2 Mikro-szennyezők a vizekben

3.2.1 Vizes közegekben leggyakrabban előforduló mikro-szennyezők

Mikro-szennyezőnek nevezzük azokat a kémiai anyagokat, amelyek a vízben $\mu\text{g/L}$ (egyes esetekben mg/L) vagy ennél kisebb koncentráció nagyságrendben vannak jelen és csökkentik, esetleg teljes egészében meg is szüntetik a víz ember általi felhasználhatóságát, valamint a vízi ökoszisztémákban is súlyos károkat okozhatnak. A mikro-szennyezők az élőlényekben feldúsulhatnak (bioakkumuláció), a tápláléklánc adott szintjén akkumulált anyagok a tápláléklánc felsőbb szintjeire is eljuthatnak (biomagnifikáció). A mikro-szennyezők többnyire biológiailag nem, vagy nehezen bonthatók; a vizekben oldott és/vagy szilárd állapotban vannak jelen. Veszélyességük a koncentrációjukon kívül attól is függ, hogy milyen a megoszlásuk az oldott és szilárd fázis között. (<http://epito.bme.hu>) A mikro-szennyezők környezeti hatásainak becslése egy igen komplex feladat, mivel a vegyi anyagok gyártásától kezdve, a szállításon és tároláson át a felhasználásig követni kell az anyag útját és figyelembe kell venni, hogy mindenezen folyamatok során milyen közegekkel léphet kapcsolatba az anyag.

A mikro-szennyezők két fő csoportra oszthatók: szerves és szervesetlen szennyezőkre. A szervesetlen mikro-szennyezők közé tartoznak a nehézfémek (főként a higany, a kadmium, az ólom, a króm, a nikkel, a réz és a zink), a bárium, az arzén és a cianid. A szerves mikro-

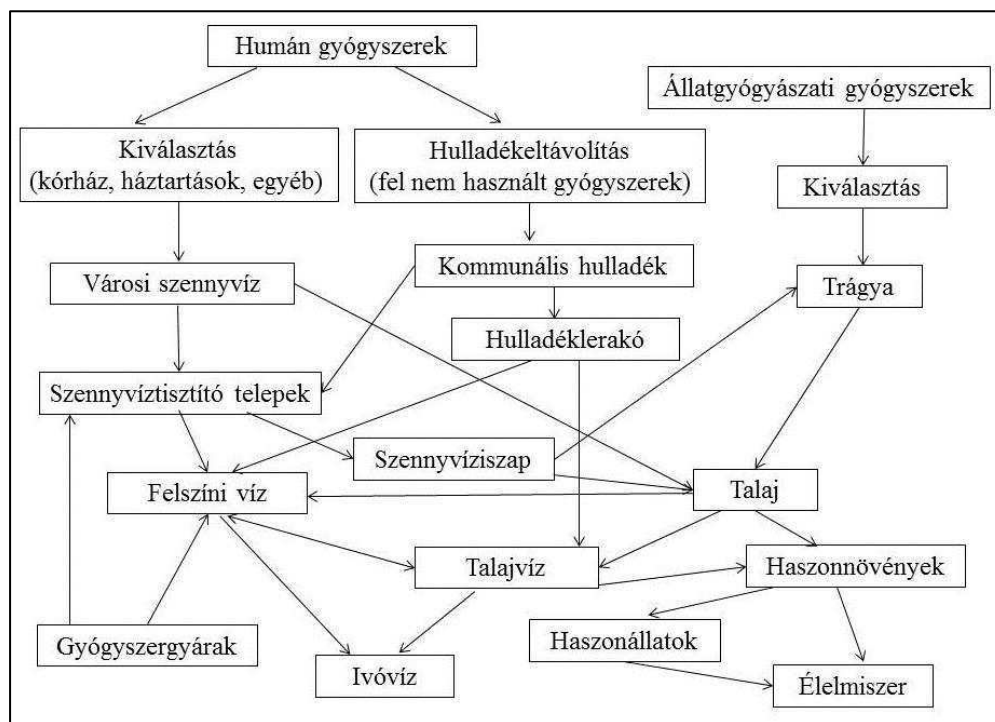
szennyezők közé soroljuk a különböző kőolajszármazékokat, a többgyűrűs aromás szénhidrogéneket (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH), a poliklórozott bifenileket (polychlorinated biphenyl, PCB), a fenolt és származékait, a növényvédő szereket (köztük klórozott szénhidrogéneket), a detergenset, az iparban oldószerként és vegyipari alapanyagként használt rövid szénláncú, klórozott szénhidrogéneket, valamint számos komplexképző tulajdonságú vegyületet. Szerves mikro-szennyezőnek számítanak továbbá a hormonrendszert zavaró anyagok (EDC, endocrine disruptor chemicals) és számos gyógyszer (PhAC, pharmaceutically active compounds), valamint kozmetikum hatóanyaga. Az utóbbi két csoportot összefoglalóan PPCP-knek (pharmaceutical and personal care products) nevezi az angol szakirodalom. A biomagnifikációra hajlamos szerves mikro-szennyezőket a POP (persistent organic pollutants) összefoglaló néven szokták említeni. (Darvas, 2005; Küng, 2009) A gyógyszermaradványok környezeti vizekben való megjelenésének problémájával a 1990-es évek második felében kezdtek foglalkozni a kutatók, ekkortájt érték el az analitikai műszerek azt a fejlettségi fokot, amely már alkalmassá tette azokat összetett mátrix nagy felbontású vizsgálatára és kis detektálási határok elérésére.

Doughton és Ternes 67, Heberer több, mint 80 gyógyszerhatóanyag és metabolit vízközegekből való kimutatásáról számolnak be összefoglaló cikkeikben (3. táblázat) (Heberer, 2002; Doughton és Ternes, 1999). Jiang és munkatársai összefoglaló tanulmánya szerint a környezeti vízmintákban előforduló gyógyszermaradványok körében a gyulladáscsökkentők (ibuprofen és naproxen) és az antibiotikumok (eritromicin és roxitromicin) szerepelnek első helyen a gyakorisági listán. Az EDC vegyületek közül az ösztrögének (ösztron, 17- β -ösztradiol, ösztriol és 17- α -etinilösztradiol), a biszfenol-A, a nonilfenol és az oktilfenol a leggyakoribbak (Jiang és mtsai, 2013b).

Hatástani csoport	Hatóanyag/ metabolit neve	Vizsgált víztípus (ország)	Mért koncentráció
Gyulladás- csökkentők, fájdalom- csillapítók	acetil-szalicilsav	elfolyó szennyvíz (Németország)	0,22 µg/L
	szalicilsav (acetil-szalicilsav metabolitja)	elfolyó szennyvíz (Görögország, Spanyolország)	13 µg/L
	diklofenák	elfolyó szennyvíz és felszíni víz (Ausztria, Brazília, Németország, Görögország, Spanyolország, Svájc, USA)	µg/L-es nagyságrend
	ibuprofen	elfolyó szennyvíz és felszíni víz (Spanyolország)	0,87-85 µg/L
	hidroxi-ibuprofen	felszíni víz (Németország)	0,34 µg/L (medián)
	karboxi-ibuprofen	felszíni víz (Németország)	0,02 µg/L (medián)
Antibiotikumok, bakterio- sztatikumok	szulfametoxazol	talajvíz (Németország)	0,41 µg/L-ig
	szulfonamid	hulladéklerakó csurgalékvíze (Dánia)	0,04-6,7 mg/L
Antiepileptikumok	karbamazepin	felszíni víz (Németország)	1,08 µg/L-ig
	primidon	elfolyó szennyvíz (Németország)	0,64 µg/L-ig
Béta-blokkolók	metoprolol, propanolol, betaxolol, bizoprolol, és nadolol	elfolyó szennyvíz (Németország, USA)	µg/L nagyságrend
Vérlipid szabályozók	klofibrinsav	talajvíz (Németország)	4 µg/L
		ivóvíz (Németország)	0,27 µg/L
		felszíni víz (Svájc)	ng/L nagyságrend
	bezafibrát, gemfibrozil, fenofibrinsav (a fenofibrát metabolitja)	elfolyó szennyvíz és felszíni víz (Ausztria, Brazília, Németország, Spanyolország, USA)	µg/L nagyságrend
Fogamzásgátlók	17- α -etinil-ösztadiol, mesztranol	elfolyó szennyvíz (Brazília, Kanada, Németország, Anglia, Olaszország, Hollandia, USA)	ng/L nagyságrend
	17- α -etinil-ösztadiol	talajvíz, ivóvíz (Németország)	2,4 ng/L-ig
Röntgenkontrasztanyagok	nátrium-diatrizoát	felszíni víz (Németország)	0,23 µg/L (medián), lokálisan 100 µg/L felett is lehet
	iopamidol	elfolyó szennyvíz (Németország)	15 µg/L

3. táblázat: Gyógyszerek és metabolitjaik megjelenése különféle víztípusokban (forrás: Heberer, 2002; Doughton és Ternes, 1999)

A gyógyszerek a szervezetből való kiürülést követően a kommunális szennyvízbe kerülnek és mivel a szennyvízkezelés során egy részük nem, vagy csak részlegesen bomlik le, a felszíni, illetve talajvízbe kerülve az ivóvízbázist veszélyeztetik (6. ábra) (Heberer, 2002).



6. ábra: Humán- és állatgyógyászati szerek útjai a felszíni vizekig és az ivóvízig (Heberer, 2002 ábrája alapján saját szerkesztés)

3.2.2 A hagyományos szennyvíztisztítás korlátai a mikro-szennyezők eltávolításában

A PPCP vegyületek szennyvízből és ivóvízből való eltávolítására alkalmazható technológiák összehasonlító értékelésére irányuló, POSEIDON nevű EU-projekt során megállapították, hogy a mikro-szennyezők többségének eltávolítása hagyományos eleveniszapos technológia alkalmazásával nem valósítható meg, hanem utótisztítási eljárások alkalmazására van szükség. (<http://ec.europa.eu>)

3.2.2.1 Mikro-szennyezők eltávolítása a mechanikai szennyvíztisztítás során

A mikro-szenyezők fizikai-kémiai tulajdonságaikat (pl. oldhatóság, illékonyság, hidrofobicitás) tekintve rendkívül sokfélék, ezért lebontásuk is igen összetett feladat. A mikro-szennyezők a szennyvízkezelés első lépcsőjében (1. ábra) akkor távolíthatók el, ha képesek a primer iszaphoz szorbeálódni. EDC vegyületek esetében 13–43% közötti, diklofenák esetében 28% eltávolítást figyeltek meg a fizikai szennyvízkezelés során. Nem változott szignifikánsan a mechanikai szennyvízkezelés során az ibuprofen és naproxen és a szulfametoxazol koncentrációja. (Luo és mtsai, 2014)

3.2.2.2 Mikro-szennyezők eltávolítása a biológiai szennyvíztisztítás során

A biológiai szennyvíztisztítás során a mikro-szennyezők kétféle módon alakulhatnak át: biotranszformálódhatnak vagy biodegradálódhatnak. A biotranszformáció során a molekulák inaktiválódnak és vízzeloldékonyságuk megnő. Nem ritka, hogy a bomlástermékek vagy

metabolitok veszélyesebbek, mint az eredeti molekula (Prieto-Rodríguez és mtsai, 2013; Neamtu és mtsai, 2014). A mesterséges eredetű anyagok lebontása annál nehezebb, minél nagyobb mértékben térnek el a természetes eredetű molekuláktól. Hasonlóan csökkenti a sikeres biodegradáció esélyét a természetes vegyületekben elő nem forduló szubsztituensek jelenléte. A molekulán végrehajtott csekély mértékű módosítás is jelentősen megváltoztathatja annak biodegradációs sajátságait. A molekulák lebomlását mikrobiológiai tényezők is befolyásolják, például az, hogy a baktériumok szuszpendált formában, vagy hordozón rögzülve, biofilm formájában vannak jelen. Egy eleveniszapos és egy biofilmes rendszer mikro-szennyező eltávolítási hatásfokát összevetve megállapították, hogy a vizsgált hét vegyület közül öt (ketoprofen, diklofenák, klofibrinsav, mefaminsav és gemfibrozil) esetében a biofilmes rendszerben nagyobb az eltávolítás hatásfoka, két esetben (ibuprofen, naproxen) pedig nincs jelentős különbség a két technológiával elérhető eltávolítás hatásfoka között. Az eleveniszapos rendszer a diklofenákot és a klofibrinsavat egyáltalán nem bontotta le (Falas és mtsai, 2012). Ha az adott szennyezőanyag lebontására alkalmas mikroorganizmusok csak kis számban vannak jelen, akkor szaporodásukhoz idő kell. Ezt bizonyítja Dionisi és munkatársai kísérlete is, akik 10 mikro-szennyező eltávolítási hatásfokát hasonlították össze olyan eleveniszapos rendszerekben, ahol a biomassza még nem alkalmazkodott a szennyvíz összetételéhez, és ahol a mikrobaközösségek már hosszabb ideje az adott összetételű szennyvízben éltek. Bebizonyították, hogy a szennyvíz összetételéhez alkalmazkodott biomassza olyan mikro-szennyezőket (triklór-benzol, naftalin, pentaklór-fenol) is képes lebontani, amelyeket a nem adaptálódott mikroba közösség nem. Volt olyan mikro-szennyező (fenol), amelyeket ugyan mindkét közösség képes volt lebontani, de szennyvíz összetételéhez alkalmazkodott biomassza esetében nagyobb volt az eltávolítási hatásfok. (Dionisi és mtsai, 2010) Ha a mikroorganizmus csak részben tudja lebontani a szennyezőanyagot, akkor az ún. xenofor csoport (olyan funkciós csoport, melynek hatására a molekula biológiai bonthatósága megszűnik) változatlan formában megmarad és mikro-szennyezőként továbbra is terheli a környezetet. A leggyakoribb xenofor csoportok közé tartoznak a halogenid- (-F, -Cl, -Br), a nitrozo- (-NO), a szulfo- (-SO₃H), a nitril- (-CN), a metoxi- (-OCH₃) és a trifluormetil- (-CF₃) csoportok. Minél több a xenofor csoport egy molekulában, annál rosszabb annak biológiai bonthatósága. Az aromás gyűrűrendszert, illetve kvaterner szénatomot tartalmazó molekulák xenobiotikusak, a többtagú, illetve több ponton kapcsolódó gyűrűs rendszerek lebomlása szintén lassan megy végbe. Legkönnyebben a C₁₀-C₁₈ szénatom számú vegyületek oxidálódnak, a metánt, etánt és propánt csak speciális fajok képesek lebontani. A klórozott szénhidrogének lebonthatósága vízoldhatóságuk függvénye. (Alexander, 1999; Horváth, 2011; Bertelkamp és mtsai, 2014) Fontos szerepet játszik a xenofor csoport molekulán belüli helyzete

is (4. táblázat), mint ahogyan az a fenol példáján is látszik, ahol az aromás gyűrűre meta helyzetben felvitt szubsztituens lassítja a vegyület lebomlását, az alifás savak esetében pedig az α -helyzetű szubsztituens csökkenti a lebomlás sebességét. (Alexander, 1999)

vegyület	szubsztituens	szubsztituens helyzetének hatása a biodegradációra		környezet
		gyors lebomlás	lassú lebomlás	
fenol	-Cl	nem meta	meta	talajszuszpenzió
		nem meta	meta	talaj
		2-, 3-	4-	szennyvíz
		2-	4-	talaj
		2-	4-	iszap
benzoesav	-Cl	3-	2-, 4-	szennyvíz
		3,4-	2,4-	szennyvíz
alifás savak	halogének	ω -	α -, β -	szennyvíz
fenol	-CH ₃	2-	4-	talaj
		4-	3-, 2-	talaj
fenoxialkánsavak	-Cl	4-	3-	talaj
		4-	2-	talaj
alifás savak	fenoxi	ω -	α -	talaj
benzamid	-Cl	3,6-	2,6-	talaj
difenilmetán	-Cl	2,4-	2,5-	iszap

4. táblázat: A szubsztituens helyzetének hatása a biodegradációra (forrás: Alexander, 1999)

A biológiai tisztítás mikro-szennyező eltávolító hatékonyságát a szennyvíztelep adottságai és az üzemeltetési paraméterek is befolyásolják. Egyes komponensek esetében még negatív eltávolítási hatásokról is beszámolnak, ami a befolyó szennyvízben mérhető erősen ingadozó napi koncentrációkkal, az analitikai bizonytalanságokkal és az iszapról való deszorbeálódással magyarázható. A tapasztalatok szerint a nitrifikáló biomassza pozitív hatással va – többek között – az ibuprofen, a naproxen, a nonilfenol és a biszfenol-A lebontására, vagyis – ha közvetve is – a nagyobb iszap tartózkodási idő (SRT, sludge retention time) hozzájárulhat bizonyos szennyezőanyagok hatékonyabb lebontásához (Luo és mtsai, 2014). A nagyobb SRT szerepének fontosságát Schaar és munkatársainak eredményei is megerősítették. Egy ausztriai szennyvíztelepen – korszerűsítés előtt és után – végzett vizsgálataik során megállapították, hogy a tartózkodási idő növelését követően a biszfenol-A, a 17- α -etinilösztradiol és az antibiotikumok lebontási hatásfoka jelentősen megnőtt. Vizsgálták továbbá a hidraulikus terhelés változtatásának hatását a mikro-szennyezők eltávolítására. Eredményeikből kitűnik, hogy az ibuprofen, a bezafibrát, az ösztron, az EDTA, az oktilfenol, a nonilfenol kisebb terhelés mellett nagyobb hatásfokkal bomlottak le. (Schaar és mtsai, 2010) Más szerzők szerint a hatékony mikro-szennyező eltávolításnak gyakran az szab gátat, hogy a mikro-szennyezők nem tudják a biomassza számára szükséges szénforrást és energiát biztosítani, ezért szükség van a kosubsztrát (biológiailag bontható szerves anyag és ammónium-ion) jelenlétére. Például a metanotrófok képesek PAH-ok, alkánok és aromás

vegyületek egyidejű oxidációjára (Pomiés és mtsai, 2013). Az ammónium-iont nitritté oxidáló *Nitrosomonas europaea* képes a triklozán és a biszfenol-A lebontására (Roh és mtsai, 2009). Fontos szerepe van a reaktorban uralkodó redoxi körülményeknek is (Falas és mtsai, 2012). Kujawa-Roeleveld és munkatársai az aerob, anoxikus és anaerob körülmények hatását vizsgálták mikro-szennyezők biológiai lebontása során. Aerob körülmények között az acetil-szalicilsav és fenofibrát lebontásához néhány óra elegendő volt, míg az ibuprofen teljes lebontása 2 nap alatt ment végbe. A diklofenák esetében 30 nap alatt 90% volt az eltávolítás, a karbamazepin és a klofibrinsav koncentrációja azonban nem csökkent szignifikánsan a kísérlet időtartama alatt. Az anoxikus körülmények között végzett vizsgálatok eredményeiről általánosságban elmondható, hogy ugyanazt az eredményt hozták, mint az aerob körülmények között kivitelezett kísérletek, de az aerob kísérletben bonthatóknak bizonyult vegyületek degradációja lassúbb volt. (Kujawa-Roeleveld és mtsai, 2008) Egy másik kísérletben az ibuprofen bontására az oxikus körülményeket találták hatékonyabbnak (64–70% eltávolítás oxikus, 17–21% degradáció anoxikus körülmények között), míg a diklofenák és a klofibrinsav az anoxikus kísérletben bomlott el nagyobb arányban (oxikus körülmények között mindkét vegyületre 5% alatti, anoxikus feltételek mellett 34–38% diklofenák, 26–30% klofibrinsav volt az eltávolítás) (Zwiener és Frimmel, 2003).

3.3 Mikro-szennyezők eltávolítására alkalmazható alternatív módszerek

3.3.1 Oxidatív módszerek

Az oxidatív eljárások közé soroljuk az ózonozást, amelyet alkalmazhatnak önmagában vagy UV-fénnyel, illetve ultrahanggal való kezeléssel, valamint hidrogén-peroxid alkalmazásával kombinálva. Az ózon a szerves vegyületek közül elsősorban az olefinekkel és aromás vegyületekkel (fenolok, aromás aminok) lép reakcióba. Reagál a hidrogén-szulfid-, a nitrit- és a bromid-ionnal is, az ammóniát azonban nem oxidálja. Hátránya, hogy alkalmazása többféle melléktermék megjelenésével jár együtt (pl. bromátok), és az, hogy bomlékonysága miatt csak úgy alkalmazható, ha a felhasználás helyén állítják elő. Az ózonozás sikerességét befolyásolja a kezelendő víz pH-ja, valamint a kezelendő víz lebegőanyag koncentrációja is. A nagyobb lebegőanyag koncentráció ronthatja az ózonos kezelés hatékonyságát (Zhang és mtsai, 2012b). A lebontás sikerességét befolyásolják továbbá a mikro-szennyezők fizikai-kémiai tulajdonságai is: Sui és munkatársai ózonozással 95% feletti karbamazepin és diklofenák eltávolítást értek el, a bezafibrát azonban ellenállónak bizonyult és az eltávolítás mértéke csupán 14% volt (Sui és mtsai, 2010). Lester és munkatársai felszín alatti vízből próbáltak triklozánt és

szulfametoxazolt eltávolítani ózon alkalmazásával. Megállapították, hogy az eltávolítás sikeressége függ a vegyület savi disszociációs állandójától (pK_a) (Lester és mtsai, 2012).

Ózonozás és a hidrogén-peroxiddal kombinált ózonos kezelés hatékonyságát összehasonlító kísérletekben megállapították, hogy az ózonozás önmagában nem elég hatékony, mivel 41 mikro-szennyezőből 29-et nem sikerült megfelelő hatékonysággal eltávolítani. A kombinált eljárás azonban a 41 eltávolítandó mikro-szennyezőből 39 esetében 90% feletti eltávolítást eredményezett. (Kim és mtsai, 2009) Szintén az ózon és hidrogén-peroxiddal kombinált ózonos kezelés hatékonyságát vetették össze kísérleteikben Rosal és munkatársai. A vizsgált 33 szerves szennyezőanyag (főleg gyógyszerhatóanyagok) nagy részét már az ózonos kezelés is 99% fölötti hatásfokkal bontotta, egyes komponensek (fluorokinolonok és fluoxetin) esetében azonban szükség volt a hidrogén-peroxid alkalmazására is a teljes eltávolítás eléréséhez (Rosal és mtsai, 2008).

A modern szennyvízkezelés során alkalmazott, hidroxil gyökök előállításán alapuló oxidatív eljárásokat az angol szakirodalom AOP (advanced oxidation process) összefoglaló néven említi. Az AOP eljárások közé tartozik a vas katalizátorral együtt alkalmazott hidrogén-peroxid, másnéven Fenton-reagens és a ferrát. A Fenton-reagens hátránya, hogy csak savas pH értékek mellett igazán hatékony (pH optimuma: 2,8–3,0), ami egyben azt is jelenti, hogy kommunális szennyvízre jellemző pH nem ideális az alkalmazására. (Küng, 2009) A mátrixhatás fontosságára mutattak rá azok a kísérletek, melyek során a Genfi-tó vizéből és szennyvíztelep elfolyó vizéből próbálták mikro-szennyezőket eltávolítani: kisebb hatásfokot értek el, mint amikor ugyanezeket a szennyezőanyagokat ultratiszta vízben próbálták lebontani oxidatív módszerekkel. (Díez-Mato és mtsai, 2014; Neamtu és mtsai, 2014) 32 mikro-szennyező eltávolíthatóságát hasonlították össze De la Cruz és munkatársai Fenton-reakcióval, valamint Fenton-reakció és UV-fény kombinációjával. Míg a Fenton-reakcióval az eltávolítási hatásfok nem érte el a 40%-ot, UV-fény és Fenton-reakció együttes alkalmazásával – a reakcióidő megfelelő megválasztása mellett – teljes eltávolítást is el tudtak érni. Eredményeik rávilágítottak arra is, hogy a napfény nem válthatja ki az UV-fény alkalmazását, mivel azonos reakcióidő és azonos mennyiségű Fenton-reagens alkalmazása mellett a napfénynek kitett minták esetében a mikro-szennyező eltávolítás 50% alatt maradt, UV-fénnyel való kezelés esetében azonban az oldatban található mikro-szennyezők mindegyikét sikerült lebontani. (De la Cruz és mtsai, 2012) Egy másik kísérletben foto-Fenton-reakció, ózonozás és titán-dioxiddal katalizált heterogén fotokatalízis hatékonyságát vetették össze 66 mikro-szennyezőt 40-80 $\mu\text{g/L}$ koncentrációban tartalmazó valódi szennyvíz közegben. A legkevésbé hatékonynak a heterogén fotokatalízis bizonyult, a másik két módszerrel sikerült 98%-ot meghaladó

eltávolítást elérni, az ózonos kezelés alkalmazásakor azonban hosszabb volt a szükséges kontaktidő, mint a foto-Fenton reakció esetében. (Prieto-Rodríguez és mtsai, 2013)

A ferrát vas (VI)-ot tartalmazó ion (FeO_4^{2-}), amely elsősorban elektronban gazdag szerves vegyületekkel reagál, így a fenolokkal, anilinnel, aminokkal és olefinekkel. A ferrát redoxipotenciálja – a többi szennyvízkezelésben használt oxidálószerével összevetve – kiemelkedő (5. táblázat). A ferrát – oxidáló és fertőtlenítő hatása mellett – a koagulációt is elősegíti. A ferrát kezelés hatékonysága pH függő.

Oxidálószer megnevezése	Reakcióegyenlet	Redoxipotenciál (V)
klór	$\text{Cl}_2_{(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358
hipoklorit	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
klór-dioxid	$\text{ClO}_2_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0,954
ózon	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
hidrogén-peroxid	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
ferrát	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,200

5. táblázat: A szennyvízkezelésben használt oxidálószer redukciójának reakció egyenlete és a standard redoxipotenciál értékek (forrás: Jiang és Lloyd, 2002)

Jiang és munkatársai szerint a valódi vízmátrixok eredményes kezeléséhez szükséges ferrát dózis 1–5 mg/L Fe(VI) között alakul. Az általuk vizsgált gyógyszerhatóanyagok legtöbbjét 20–60% közötti hatékonysággal tudták eltávolítani, a legjobb eredményt a ciprofloxacín nevű antibiotikum esetében érték el (63%), ezt a naproxén követte (43%). Vannak olyan mikro-szennyezők, amelyek esetében a ferrát dózis növelése nem javítja az eltávolítás hatékonyságát. Jiang igazolta azt is, hogy a metoxi csoport jelenléte javítja az adott vegyület ferráttal való bonthatóságát, a karboxil csoportot tartalmazó vegyületek ugyanakkor lassan reagálnak a ferráttal. A tapasztalatok szerint egyes savas (pl. ibuprofen, fenoprofen, klofibrinsav, gemfibrozil, ketoprofen) és semleges karakterű (pirimidon, ciklofoszfamid) gyógyszermaradványok eltávolítására a ferrát nem alkalmas. (Jiang és mtsai, 2013a)

Zimmermann és munkatársai vizsgálatai szerint a fenolos mikro-szennyezők teljes oxidációjához 2 mg/L Fe(VI) dózissra volt szükség, az aminok és alkének esetében már 5 mg/L Fe(VI) dózis kellett. A ferrát és az ózonos kezelés hatékonyságának összevetésére irányuló kísérleteikben megállapították, hogy a vizsgált vegyületek közül csak a 17- α -ösztradiol esetében egyezett meg a két oxidálószer ekvivalens mennyiségének hatékonysága. Az összes többi mikro-szennyező esetében háromszor akkora ferrát mennyiség volt szükséges a teljes oxidációhoz, mint az ózonnal végzett kísérletek esetében. (Zimmermann és mtsai, 2010)

Szintén az oxidatív módszerek közé tartozik a klór és a klór-dioxid alkalmazása. A klór – az ózonnál felsorolt szerves ionokon kívül – az ammóniával is reagál, sőt a szerves anyagokkal trihalometánt képez. A klór-dioxid – az ózonhoz hasonlóan – bomlékony, ezért a felhasználás

helyén kell előállítani. A klór-dioxid alkalmazhatóságát a vérméregnek számító kloritok és klorátok képződése korlátozza.

Az oxidatív módszerek közös előnye, hogy nem szelektívek és a mikro-szennyezők eltávolítása mellett a szennyvíz fertőtlenítése is megoldható alkalmazásukkal.

3.3.2 Membrántechnológiai módszerek

3.3.2.1 Mikro-, ultra- és nanoszűrés, fordított ozmózis

Membránok különböző vastagságú, a homogén vagy heterogén szerkezetek, amelyek két fázis szétválasztásra szolgálnak. A szennyvíz-technológiában alkalmazott membránok az oldott szennyezőanyagokat tartják vissza és a vizet engedik át. A víz áramlását a nyomáskülönbség segíti. (A membrán felületén és a membrán belsejében lévő nyomáskülönbséget transzmembrán nyomásnak nevezzük.)

A membrántechnológiai módszerek hatékonyságát számos tényező befolyásolja: a membrán jellemzői (permeabilitás, pórusátmérő, hidrofobicitás, felületi töltés), üzemeltetési paraméterek (fluxus, transzmembrán nyomás, stb.), az eltávolítandó mikro-szennyezők (molekulaméret, oldhatóság, polaritás, hidrofobicitás, töltés) és vízmátrix tulajdonságai, a membrán eltömődése. A membrán anyaga lehet szerves vagy szervetlen, előbbi a gyakoribb. A leggyakrabban alkalmazott szerves membrán alapanyagok: polipropilén, polietilén, cellulóz-acetát, aromás poliamid, poliszulfon, illetve a felsorolt műanyagokból készült kompozit. (Laky és Szabó, 2011; Yoon és mtsai, 2006; Fekete-Kertész és Molnár, 2011)

A szennyvíz-technológiában alkalmazott membrán-technológiai módszerek legfontosabb jellemzőit a 6. táblázat foglalja össze.

Membrán-technológia	Pórusméret	Visszatartott anyag mérete (µm)	Szűrlet	Eltávolítható szennyezőanyagok
Mikroszűrés (MF)	Makropórusok (>50 nm)	0,05-2,0	Víz, oldott anyagok	Lebegőanyagok, zavarosság, egyes baktériumok és vírusok
Ultraszűrés (UF)	Mezopórusok (2-50 nm)	0,005-0,2	Víz, kis molekulák	Makromolekuláris kolloidok, a legtöbb baktérium, egyes fehérjék
Nanoszűrés (NF)	Mikropórusok (<2 nm)	0,001-0,01	Víz, nagyon kismolekulák, sóoldatok	Kisméretű molekulák, vírusok
Fordított ozmózis (RO)	Tömör (<2 nm)	0,0001-0,001	Víz, nagyon kis molekulák, sóoldatok	Nagyon kis molekulák, szín, keménység, szulfát-, nitrát-, nátrium-, egyéb ionok

6. táblázat: A szennyvíz-technológiában alkalmazott membrán-technológiai módszerek (forrás: Laky és Szabó, 2011)

Jermann és munkatársai ultraszűréssel vizsgálták ibuprofen és ösztadiol eltávolíthatóságát szintetikus szennyvízből. Míg az eltávolítás hatékonysága regenerált cellulóz membránnal 10% alattinak bizonyult, addig poliészterszulfon membrán alkalmazásával az ibuprofen 25%-át, a női nemi hormon 80%-át sikerült eltávolítani. (Jermann és mtsai, 2009). A poliészterszulfon anyagú membránnal végzett nanoszűréssel diklofenák és naproxen esetében mintegy 60% eltávolítást tudtak elérni, a karbamazepin kiszűrését azonban nem sikerült megvalósítani. (Röhricht és mtsai, 2009) Yoon és munkatársai 52 mikro-szennyező (köztük EDC és PPCP vegyületek) eltávolítását célzó, nano- és ultraszűrési kísérleteikben megállapították, hogy míg a nanoszűrők a hidrofób adszorpció és a méretkizárás elve alapján tartják vissza a mikro-szennyezőket, az ultraszűrők esetében csak az előbbi hatás érvényesül. A nanoszűréssel – a kisebb pórusméretnek köszönhetően – hatékonyabban tudták eltávolítani a szennyezőanyagokat (Yoon és mtsai, 2006). Sui és munkatársai ózonos kezelés és mikro-szűrés/fordított ozmózis kombinációjának mikro-szennyező eltávolítási hatásfokát összehasonlítva megállapították, hogy a szűrésen alapuló módszerrel 12 szennyező komponensből 9-et tudtak 90% feletti hatékonysággal eltávolítani, az ózonos kezeléssel ez csak 5 szennyezőanyag esetében sikerült. A kétféle membrántechnológiai módszer egymást követő alkalmazása csak két esetben (bezafibrát és mefaminsav) bizonyult kevésbé hatékonynak, mint az ózonozás. (Sui és mtsai, 2010) A fordított ozmózist egyébként gyakran alkalmazzák membrán reaktorban végzett tisztítás, vagy eleveniszapos kezelést követő ultraszűrés után.

3.3.2.2 Membrán bioreaktorok

A membrán bioreaktorokban (MBR) az eleveniszapos kezelést kombinálják a mikro- vagy ultraszűréssel, így nagyobb terhelés mellett is jó mikro-szennyező eltávolítási hatásfokot tudnak elérni nagy iszapkoncentráció és kismértékű iszaptermelődés mellett. (Az MBR reaktorban az iszapkoncentráció az eleveniszapos rendszerekben jellemző iszapkoncentrációnak 4-5-szöröse lehet.) Az MBR hátránya a nagyobb költség (pl. a levegőztetés költsége) és a membrán gyakori eltömődése. (Rattier és mtsai, 2012; Laky és Szabó, 2011)

Bernhard és munkatársai mikro-szennyezők eltávolíthatóságát vetették össze egy eleveniszapos rendszerben és egy laboratóriumi léptékű membrán bioreaktorban. Tapasztalataik szerint a karbamazepin és az EDTA lebontása egyik rendszerben sem valósult meg, a diklofenák és a klofibrinsav eltávolításában a membrán bioreaktor bizonyult hatékonyabbnak, amit a szerzők az iszap hosszabb tartózkodási idejével magyaráztak. (Bernhard és mtsai, 2007) Egy másik, szintén eleveniszapos szennyvízkezelő rendszer és MBR mikro-szennyező eltávolító hatásfokát összehasonlító kísérlet eredményei szerint egyes szennyezőanyagok (mefaminsav, diklofenák,

indometacin, propifenazon, pravasztatin, gemfibrozil) eltávolítása nagyobb hatásfokkal valósul meg MBR-ben, más vegyületek (béta-blokkolok és egyes antibiotikumok) esetén a hosszabb iszap tartózkodási idő rontott az eltávolítás hatékonyságán. A karbamazepin és hidroklorotiazid esetében azonban egyik eltávolítási mód sem bizonyult hatékonynak. (Radjenovic és mtsai, 2009) Abargues és munkatársai alkilfenolok bomlását vizsgálták egy eleveniszapos rendszerben, valamint egy MBR és egy anaerob körülmények között üzemelő, alámerülő membrán bioreaktorban (submerged membrane bioreactor, SANMBR). A legkisebb eltávolítási hatásfokokat az anaerob rendszerben mérték, amit a szerzők a mikro-szennyezők iszapban való feldúsulásának tudtak be. (Abargues és mtsai, 2012)

A hőmérséklet membrán bioreaktorok mikro-szennyező eltávolító képességére gyakorolt hatását vizsgáló kísérletek tanúsága szerint a kevésbé hidrofób vegyületek esetében a mikro-szennyezők eltávolításának hatásfokát jobban befolyásolja a hőmérséklet, a hidrofób vegyületek esetében azonban 10–35°C között nem változik jelentősen az eltávolítás mértéke (Hai és mtsai, 2011).

3.3.3 Adszorpciós módszerek

A mikro-szennyezők vízközegekből való eltávolítására alkalmas adszorpciós módszerek közé soroljuk az aktív szén, a különböző agyagásványokat tartalmazó közetek (pl. bentonit) és ioncserélők alkalmazását (Shen, 2002; Al-Asheh és mtsai, 2003; Deng és mtsai, 2010), valamint a különböző – általában térhálósított – poliszacharidok szorbensként való felhasználását (pl. kitozán, keményítő, ciklodextrin) (Crini, 2005).

3.3.3.1 Aktív szén alkalmazása mikro-szennyezők eltávolítására

Az aktív szén alkalmazásának nagy előnye, hogy alkalmazása nem jár káros melléktermékek képződésével, valamint az, hogy regenerálása is megoldható. Az aktív szén felhasználását nehezíti, hogy a szennyvízben megtalálható szilárd részecskék és a mikro-szennyezők között kompetíció léphet fel az aktív szén kötőhelyeiért, a lebegőanyag eltömítheti az aktív szén pórusait. Az aktív szén alkalmazása mellé kiegészítő módszer szükséges, amennyiben a fertőtlenítést is meg kívánjuk oldani.

Az aktív szén alkalmazható por (PAC, powdered activated carbon) és granulált (GAC, granulated activated carbon) formában egyaránt. A IUPAC ajánlásai az aktív szenek esetében a következő – pórusátmérő szerinti – csoportosítást alkalmazzák: elsődleges mikropórusok (<0,8 nm), másodlagos mikropórusok (0,8–2 nm), mezopórusok (2–50 nm) és makropórusok (>50 nm). Minél nagyobb egy mikro-szennyező oktanol-víz megoszlási hányadosa (K_{ow}), annál nagyobb valószínűséggel kötődik meg az aktív szén felületén (Luo és mtsai, 2014; Küng, 2009).

Jones felosztása szerint:

ha $\log K_{ow} < 2,5$, akkor a mikro-szennyező gyengén szorbeálódó;

ha $2,5 < \log K_{ow} < 4,0$, akkor a mikro-szennyező közepesen szorbeálódó;

ha $\log K_{ow} > 4,0$, akkor a mikro-szennyező jól szorbeálódó. (Jones és mtsai, 2005)

Hernández-Leal és munkatársai 94%-ot meghaladó eltávolítást értek el aktív szén alkalmazásával többféle mikro-szennyezőt (többek között biszfenol-A-t és nonilfenolt) 100–1600 $\mu\text{g/L}$ kiindulási koncentrációban tartalmazó modelloldatból. Egy másik kísérletben összevetették az aktív szén hatékonyságát mikro-szennyezőkkel adalékolt (0,1–10 $\mu\text{g/L}$) szennyvíz és valódi szennyvíz minta esetében (mikro-szennyezők koncentrációja: 0,4–7,9 $\mu\text{g/L}$). Az adalékolt szennyvíz esetében 67% volt az átlagos eltávolítás, a valódi szennyvíz esetében pedig 50–90% között alakult a különféle mikro-szennyezők eltávolítási hatásfoka. (Hernández-Leal és mtsai, 2011)

Egy másik kísérletben az aktív szenet tartalmazó adszorber hatékonysága és az adszorbens mennyisége, a kontaktidő, a pH és a lebegőanyag koncentráció hatásának összefüggéseit vizsgálták 6 gyógyszer-hatóanyag, 2 peszticid és egy 1 EDC vegyület példáján. Megállapították, hogy hosszabb kontaktidő biztosításával kedvezőbb eltávolítási hatásfokot tudnak elérni. Az eredmények alapján az is kijelenthető, hogy míg a hidrofób mikro-szennyezők esetében az eltávolítás sikeressége pH-független, addig az acetaminofen, a szulfametazin és a szulfametoxazol esetében a pH változtatása befolyásolta az adszorpció mértékét. Rámutattak arra is, hogy a lebegőanyagok jelenléte elsősorban a hidrofób vegyületek esetében csökkenti az adszorpciót. (Nam és mtsai, 2014) Rattier és munkatársai igazolták, hogy a mikro-szennyezők aktív széneken való adszorpcióját a molekula mérete, oldhatósága, töltése és a szubsztituensek jellege (pl. aromás szubsztituensek jelenléte) befolyásolja (Rattier és mtsai, 2012). Ezt támasztja alá az a kísérlet is, amelyben szerves mikro-szennyezők eltávolíthatóságát vizsgálták aktív szén, illetve ózon alkalmazásával. A karbamazepin és a diklofenák eltávolítási hatásfoka mindkét módszer esetében meghaladta a 90%-ot. Voltak azonban olyan szennyezőanyagok, amelyek esetében az ózon (szulfametoxazol), míg más szennyezőanyagok esetében az aktív szén (benzotriazol, iomeprol) bizonyultak hatékonyabbnak. (Altmann és mtsai, 2014)

3.3.3.2 Ciklodextrinek alkalmazása mikro-szennyezők eltávolítására

A ciklodextrinek (CD) ciklikus, nem redukáló oligoszacharidok. A molekulát felépítő glükopiranoz egységek száma (6, 7, illetve 8) alapján megkülönböztetünk α -, β - és γ -ciklodextrinet. A ciklodextrinek belső üregei apolárisak, a külső részen található hidroxil csoportok azonban kifelé polárisá teszik a molekulát. Zárványkomplex-képző tulajdonságuk-

nak köszönhetően alkalmasak lehetnek mikro-szennyezők vízközegekből történő megkötésére. A ciklodextrint tartalmazó polimerek – a zárványkomplex-képzés mellett – hidrogénkötések kialakításával és fizikai szorpció révén szorbeálhatják a mikro-szennyezőket. (Liu és mtsai, 2011; Fekete-Kertész és Molnár, 2011)

A ciklodextrineket jellemzően kétféle módon használják a szennyvíztisztításban: térhálósított polimert képeznek belőlük vagy immobilizálják őket valamilyen makromolekuláris hordozón. A térhálósítást legtöbbször két- vagy többfunkciós epoxi-vegyületekkel vagy izocianátokkal szokták megvalósítani, de térhálósító ágens lehet más olyan vegyület is, amely képes reakcióba lépni a ciklodextrin hidroxil csoportjaival. A térhálósítás előnye, hogy az így létrejövő polimer a kiindulásnál jobban ellenáll a mechanikai hatásoknak, a nagy hőmérsékletnek, a pH változásának és a szorpció kinetikája szempontjából is kedvezőbb az alkalmazása. Térhálósítással ciklodextrin szemcsék, gyöngypolimerek, illetve filmek hozhatók létre. A ciklodextrinek immobilizálására olyan hordozókat alkalmaznak, amelyek maguk is tartalmaznak hidroxil csoportokat (pl. cellulóz, keményítő, kitozán), ilyenkor a ciklodextrin kovalens kötással kapcsolódik a felülethez (kémiai immobilizálás). A ciklodextrin és a hordozó közötti kötés kialakítható polimerizációval, besugárzással vagy elektronsugár aktiválással. Ha a ciklodextrin és a hordozó között nem létesül kovalens kötés, akkor fizikai immobilizálásról beszélünk. (Crini, 2005)

Egy ciklodextrin tartalmú szorbens megkötő képessége a ciklodextrin tartalomtól és a duzzadási képességtől függ. (A duzzadás során ugyanis másodlagos üregek jönnek létre.) A szorpciós kapacitást befolyásolják továbbá az eltávolítandó mikro-szennyező kémiai tulajdonságai és koncentrációja, valamint a szorbens és a szennyezőanyag érintkezésének időtartama (kontaktidő) is. (Fenyvesi és Balogh, 2009) A ciklodextrinek alkalmazásának legnagyobb előnye, hogy a megfelelő ciklodextrin-származék megválasztásával egy adott mikro-szennyezőre szelektív szorbens hozható létre. A ciklodextrin alapú szorbensek elterjedésének azonban egyelőre gátat szab az, hogy a ciklodextrin ára viszonylag magas. A három leggyakoribb ciklodextrin típus (α -, β - és γ -ciklodextrin) közül a β -ciklodextrin ára legkisebb (melléklet M3. *táblázat*).

A szorpciót befolyásoló tényezők

Chen és munkatársai ftalát-észterek eltávolítására irányuló szorpciós kísérleteik során megállapították, hogy a hőmérséklet növelésével csökken a szorpció mértéke (a szorpció hőmérsékleti optimuma 15°C-nak adódott), a pH nem befolyásolta a szorpciót. (Chen és mtsai, 2007). Utóbbi megállapítást Kitaoka és Hayashi kísérletei is igazolták, akik epiklórhidrinnel térhálósított α -CD-t alkalmaztak biszfenol-A megkötésére és tapasztalataik szerint a megkötő

képesség egy igen széles tartományban (pH 2,2–9,1) független volt a pH-tól. (Kitaoka és Hayashi, 2002) Parabének (metil-, etil-, propil- és benzil-parabén) eltávolítására irányuló, β -CD-t tartalmazó szorbenssel végzett kísérletek során megállapították, hogy az adszorpciós kapacitás nő az adszorbeálandó molekula méretével, vagyis a legkisebb hatásfokkal a metil-parabént, a leghatékonyabban a benzil-parabént tudták megkötni. (Chin és mtsai, 2010). Különböző krezol izomerek eltávolíthatóságát összevetve megállapították, hogy a metil csoport helyzete a döntő a szorpció szempontjából: legjobban a p-krezol kötődik a ciklodextrinhez (Romo és mtsai, 2008). Biszfenol-A és 4-nonilfenol-etoxilát eltávolítását célzó kísérletekben rájöttek arra, hogy minél rövidebb etoxilát láncsal rendelkeznek a nonilfenolok, annál könnyebben megkötődnek a ciklodextrin üregeiben. (Aoki és mtsai, 2007)

Ciklodextrint tartalmazó szorbensek megkötő képességének összevetése más szorbensek szorpciós kapacitásával

Ipari szennyvízből kívántak szerves szennyezőket eltávolítani abban a kísérletben, ahol karboxi-metilezett, 1,4-butándiol-diglicidiléterrel térhálósított keményítő és ugyanezen a módon előállított ciklodextrin szorbens megkötő képességét vetették össze. A keményítő alapú szorbens alkalmazásával a kiindulási 150 O₂ mg/L KOI 27–58%-át, a ciklodextrint tartalmazó szorbenssel 35–67%-át tudták eltávolítani. (Sancey és mtsai, 2011) Egy másik kísérletben festékanyagok megkötődését vizsgálták keményítőn és β -CD-t különböző arányban tartalmazó szorbenseken. A β -CD-tartalmú szorbensek megkötő képessége – a legtöbb esetben – többszöröse volt a keményítő adszorpciós képességének. A szerző a jelentős különbséget azzal indokolta, hogy míg a keményítő esetében csak a fizikai szorpció és a hidrogénkötések játszanak szerepet a festékmolekulák megkötésében, addig a β -CD-tartalmú szorbensek esetében zárványkomplexek is képződnek. (Crini, 2003)

Salipira és munkatársai szemcsés aktív szén, β -CD polimer és szén nanocsövekkel kopolimerizált térhálós β -CD mikro-szennyező megkötő képességét vetették össze. A p-nitrofenol eltávolításában az aktív szén 47%, a CD polimer 58%, a szén nanocső-CD kompozit 99% hatékonyságot mutatott, de hasonló trendet tapasztaltak a triklór-etilén esetében is, melyet az aktív szén 55%, a CD 70%, a szén nanocső-CD kompozit pedig 99% feletti hatékonysággal távolított el. (Salipira és mtsai, 2007) Mohamed és munkatársainak kísérletei rámutattak arra, hogy a szorpció mértékét nemcsak a szorbens, hanem az adszorbeálni kívánt anyag jellemzői is befolyásolják. Szemcsés aktív szén és poliuretán- β -CD kopolimer szorpciós kapacitását összehasonlítva, p-nitrofenol, fenolftalein és naftenát modellvegyületekkel végzett kísérleteik során azt tapasztalták, hogy a p-nitrofenolból és a naftenátból az aktív szén kötött meg fajlagosan nagyobb mennyiséget, a fenolftalein megkötésében azonban a CD-t tartalmazó

kopolimer bizonyult hatékonyabbnak. Méréseikkel igazolták, hogy a ciklodextrint tartalmazó szorbens a nagyméretű, lipofil molekulákat (fenoltalein, naftenát) elsősorban zárványkomplex-képzés révén kötötte meg. (Mohamed és mtsai, 2011)

A különféle ciklodextrinek és származékaik szorpciós kapacitásának összevetése

Minden eltávolítandó szennyezőanyagra nézve a β -CD bizonyult a leghatékonyabbnak abban a kísérletben, amelyben ipari szennyvízből kívántak fenolt (8,9 m/m%) és más aromás vegyületeket (0,33 m/m% m- és p-krezolt; illetve 0,044 m/m% xilenolt) megkötni. A fenolt 90% feletti, a krezolokat 81%-os hatékonysággal kötötte meg a hexametilén-diizocianáttal térhálósított β -CD, a xilenolt pedig 81%-os hatékonysággal a toluol-2,6-diizocianáttal térhálósított változat. A β -CD által mutatott szorpciós képességet megközelítette a háromféle CD (α -, β - és γ -CD), valamint dextrin keverékét tartalmazó szorbens, jelentősen elmaradt azonban tőle a γ -CD szorpciós kapacitása. (Yamasaki és mtsai, 2006) Kínai szerzők háromféle – epoxi-klórpropánnal térhálósított – ciklodextrin-származék szorpciós sajátosságait vetették össze, fukszin festékanyagot alkalmazva modellvegyületként. A hidroxipropil- β -CD, karboximetil- β -CD és amido- β -CD közül a legnagyobb szorpciós kapacitása a karboximetil-származéknak volt, az amido-származék szorpciós kapacitása pedig még az eredeti, származékolás nélküli β -CD szorpciós kapacitásánál is kisebb volt. (Zhang és mtsai, 2012a) Biszfenol-A és 4-nonilfenol-etoxilát eltávolítását célzó kísérleteikben Aoki és munkatársai megállapították, hogy a kitozán hordozóra felvitt poli-karboxi-metilezett α -, β - és γ -ciklodextrin közül a β -CD alkalmazásával tudták a legnagyobb eltávolítási hatásfokot elérni. (Aoki és mtsai, 2007)

3.3.4. Ciklodextrinek felhasználása mikro-szennyezők eltávolítására - összegzés

Térhálósított és hordozóra rögzített ciklodextrinekkel (és ciklodextrin-származékokkal) számos mikro-szennyező megkötésére végeztek kísérleteket (7. táblázat). A festékanyagok (Li és Lei, 2012; Yilmaz és mtsai, 2010; Crini, 2003; Zhang és mtsai, 2012a) és peszticidek (Liu és mtsai, 2011) mellett gyakori modellvegyületek az aromás mikro-szennyezők (Baruch-Teblum és mtsai, 2010; Yamasaki és mtsai, 2006; Yamasaki és mtsai, 2008; Pan és mtsai, 2010; Mohamed és mtsai, 2011; Salipira és mtsai, 2007). Végeztek már vizsgálatokat ösztrogén hatású vegyületekkel (Nagy és mtsai, 2014) és illékony mikro-szennyezőkkel (pl. triklór-etilénnel) is (Salipira és mtsai, 2007).

Mikro-szennyező	Szorbens	Hivatkozás
anionos festékanyag (Ponceau 4R)	poliamidoamin-ciklodextrin térhálós kopolimer	Li és Lei, 2012
azofestékek (Evans Blue és Chicago Sky Blue)	4,4-metilán-biszfenil-diizocianáttal és hexametilén-diizocianáttal térhálósított β -CD	Yilmaz és mtsai, 2010
festékanyagok (Acid Blue 25, Basic Blue 3, Reactive Blue 19, Disperse Blue 3, Direct Red 81)	β -CD polimer	Crini, 2003
festékanyag (fukszin)	epoxiklórpropánnal térhálósított β -CD származékok	Zhang és mtsai, 2012
aromás aminok	4,4-metilán-biszfenil-diizocianáttal és hexametilén-diizocianáttal térhálósított β -CD	Yilmaz és mtsai, 2010
biszfenol-A	β -CD polimer	Kitaoka és Hayashi, 2002
	epiklórhidrinnel térhálósított β -CD	Nagy és mtsai, 2014
	kitozánra felvitt α -, β - és γ -CD	Aoki és mtsai, 2007
fenol	izoforon-diizocianáttal, hexadekánnal és nátrium-dodecil-szulfáttal térhálósított α -CD	Baruch-Teblum és mtsai, 2010
	hexametilén-diizocianáttal térhálósított β -CD	Yamasaki és mtsai, 2008
	β -CD; γ -CD; α -, β - és γ -CD, valamint dextrin keveréke toluol-2,6-diizocianáttal és hexametilén-diizocianáttal térhálósítva	Yamasaki és mtsai, 2006
fenolftalein	β -CD-poliuretán kopolimer	Mohamed és mtsai, 2011
fenolszármazékok	epiklórhidrinnel térhálósított β -CD	Romo és mtsai, 2008
2,4-diklór-fenol	β -CD-attapulgit kompozit	Pan és mtsai, 2010
krezol	β -CD; γ -CD; α -, β - és γ -CD, valamint dextrin keveréke toluol-2,6-diizocianáttal és hexametilén-diizocianáttal térhálósítva	Yamasaki és mtsai, 2006
nonilfenol-etoxilát	karboxi-metil-cellulózzal térhálósított β -CD	Bonenfant és mtsai, 2010
p-nitrofenol	szilikagélhez kötött metakrilóil- β -CD	Phan és mtsai, 2002
	β -CD-poliuretán kopolimer	Mohamed és mtsai, 2011
	β -CD	Salipira és mtsai, 2007
pentaklór-fenol	szilikagélhez kötött metakrilóil- β -CD	Phan és mtsai, 2002
naftenát	β -CD-poliuretán kopolimer	Mohamed és mtsai, 2011
parabének (metil-, etil-, propil- és benzil-parabén)	toluol-2,6-diizocianáttal és hexametilén-diizocianáttal térhálósított β -CD	Chin és mtsai, 2010
toluol	izoforon-diizocianáttal, hexadekánnal és nátrium-dodecil-szulfáttal térhálósított α -CD	Baruch-Teblum és mtsai, 2010
xilenol	β -CD; γ -CD; α -, β - és γ -CD, valamint dextrin keveréke toluol-2,6-diizocianáttal és hexametilén-diizocianáttal térhálósítva	Yamasaki és mtsai, 2006
ösztrogén hatású vegyületek	epiklórhidrinnel térhálósított β -CD	Nagy és mtsai, 2014
ftalát-észterek (diheptil-ftalát)	kitozánra felvitt α -CD	Chen és mtsai, 2007
rutin	β -CD	Zhao és mtsai, 2012
2,4-diklór-fenoxiecetsav	szilikagélhez kötött metakrilóil- β -CD	Phan és mtsai, 2002
peszticidek	epiklórhidrinnel térhálósított β -CD, hidroxipropil- β -CD és random metilezett β -CD	Liu és mtsai, 2011
triklór-etilén	β -CD	Salipira és mtsai, 2007

7. táblázat: Mikro-szennyezők eltávolítására irányuló, szorbensként ciklodextrineket vagy azok származékait alkalmazó kísérletek összefoglalása

A szorbensként ciklodextrint, illetve ciklodextrin származékokat alkalmazó szorpciós kísérletek szakirodalmát áttekintve megállapítottam, hogy a szorbens megkötő képességét – annak ciklodextrin tartalma és duzzadási képessége mellett – a szorpció kontaktideje és a megkötni kívánt mikro-szennyező fizikai-kémiai tulajdonságai befolyásolják. A ciklodextrinek alkalmazásának nagy előnye a szelektivitás, valamint az, hogy szorpciós képességük egy széles pH tartományban állandó. A ciklodextrinek más szorbensekkel szemben (pl. keményítő, aktív szén) is versenyképesek. A többféle ciklodextrin szorpciós képességét összehasonlító kísérletekben a legtöbb szerző arra a következtetésre jutott, hogy a béta-ciklodextrinnek a legjobb a szorpciós képessége, ami elsősorban annak köszönhető, hogy üregmérete számos mikro-szennyező molekulaméretével összemérhető és emiatt azokat zárványkomplexbe tudja vinni. A béta-ciklodextrin alkalmazását indokolja az is, hogy ennek az ára a legkisebb a ciklodextrinek közül.

4. A kísérleti munka során alkalmazott anyagok, berendezések és módszerek

4.1 A műszál alapú hordozók és a rajtuk kialakult biofilm jellemzésére alkalmazott paraméterek, valamint a félüzemi szennyvíztisztító rendszer leírása

4.1.1 A műszál alapú biofilm hordozók és a jellemzésükre alkalmazott fizikai-kémiai módszerek

Munkám során az ELTE Határfelületek és Nanorendszerek Laboratóriumának munkatársaival együttműködve többféle polipropilén és karbonszál, valamint nylon (poliamid) és poliészter szálak morfológiai jellemzőit, fajlagos felületét, nedvesedését, adszorpciós képességét és zéta potenciálját tanulmányoztam, valamint vizsgáltam a műszálakból minta-előkészítő mosás során kioldódó szerves anyag mennyiségét.

A műszálakat a Holges-TEX Kft.-től szereztük be, kivéve a két karbonszálat, amelyek a Zoltek Zrt.-től származtak. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért a szálak legfontosabb jellemzőit a 8. táblázatban foglaltam össze. A „filament fonal” kifejezést a mesterségesen előállított folytonos szátra használom, míg a „font fonal” megjelölést a fonástechnológiai eljárásokkal előállított textilipari termékek esetében alkalmazom.

Minta jele	Szál alapanyaga (és színe)	Megjegyzés
font PP-A	polipropilén (fehér)	font fonal, műszaki célokra gyártott
font PP-B	polipropilén (barna)	font fonal, szőnyegipari célra gyártott
filament PP-A	polipropilén (fehér)	filament fonal
filament PP-B	polipropilén (sárga)	filament fonal
filament PP-C	polipropilén (szürkésfekete)	filament fonal
filament PP-D	polipropilén (vörösésbarna)	filament fonal
filament C	karbonszál (fekete)	filament fonal
font C	karbonszál (fekete)	font fonal
N	poliamid /nylon/ (fehér)	font fonal
PES	poliészter (fehér)	font fonal

8. táblázat: A vizsgált műszál minták

A szálak morfológiáját mikroszkópos vizsgálatokkal tanulmányoztam. A műszálakat üveglemezre helyeztem, nedvesítő folyadékban szétoszlattam és fedőlemezzel borítottam. A mintákról mikroszkóppal (Jenapol, Zeiss, Németország) és hozzá kapcsolt digitális kamerával (Olympus, Japán) felvételeket készítettem. A felvételeket Olympus cell^A (Olympus, Japán) programmal értékeltem: meghatároztam a szálak átlagos átmérőjét. Az átmérőből – hengeres geometriát feltételezve – becslést adtam a műszálak fajlagos felületére az alábbi képlet alapján:

$$a_s = \frac{4}{d \cdot \rho},$$

ahol „ a_s ” a fajlagos felület [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$], „ d ” a műszál átmérője [m]; „ ρ ” a műszál sűrűsége [g m^{-3}].

A kolonizációs kísérletek céljára kiválasztott műszálakról nanométeres felbontású atomerő mikroszkópos (atomic force microscope, AFM) felvételek is készültek (Park System, XE-100, Dél-Korea). Az AFM mikroszkópos felvételek 1 Hz-es szkennelési sebességgel, 20x20 μm -es szkennelési ablakban készültek, a képek feldolgozását XEI 1.6 programmal végeztem (Park System, Dél-Korea).

Az adszorpciós vizsgálatok megkezdése előtt a műszálakat minta-előkészítő mosásnak vettem alá, azzal a céllal, hogy információt nyerjek a kioldódó szerves anyagok mennyiségéről. A szálak 0,25 g tömegű darabját 3x5 percig 20–20 ml desztillált, ioncserélt vízben mostam, ezeket a mosóvíz frakciókat az eredmények értékelését tartalmazó 5.1.1 fejezetben I/1., I/2. és I/3. frakciók néven szerepeltetem. A szálakat a gyorsmosást követően 20 ml vízben 12 napig áztattam, az áztatásos kísérlet 1., 6. és 12. napján a mosóvízből mintát vettem (II., III. és IV. frakció). A gyorsmosások mosóvízeiből, valamint az áztatás során vett mintákból Multi N/C 2100S TC-TN mérő készülékkel (Analytik Jena AG, Németország) megmértem az összes szerves szén (TOC) koncentrációját. A minta-előkészítő mosási kísérletet olyan nátrium-klorid oldattal is megismételtem, melynek pH-ját és fajlagos elektromos vezetőképességét a szennyvízben mért átlagos pH-nak és vezetőképességnek megfelelően állítottam be. Utóbbi kísérlettel az volt a célom, hogy a minták felületén jelenlévő anyagok (például a gyártás során használt segédanyagok) ne az adszorpciós mérés során – az eredményt ellenőrizhetetlen módon befolyásolva – távozzanak, hanem ez történjen meg a minta-előkészítés során. A mosási lépések és a frakciókra alkalmazott jelölések megegyeztek a desztillált, ioncserélt vízzel kivitelezett minta-előkészítő mosásnál leírtakkal.

Megvizsgáltam továbbá a mosófolyadék frakciók felületi feszültségét. A felületi feszültség mérésére alkalmazott eljárás a tenziometrikus módszer volt, amihez Du Noüy-féle felületi feszültségmérőt használtam. Ez a módszer az erő mérésén alapul: a folyadékba merülő mérőtestnek a folyadékfelszínből való kiszakításához szükséges erőt mérjük, amiből kalibráció segítségével a folyadék felületi feszültsége számítható.

A műszálak zéta potenciálját áramlási potenciál méréssel határoztam meg. A méréshez Anton Paar SurPluss (Anton Paar, Ausztria) típusú készüléket használtam. A mintatartóba helyezett műszálakon átáramló folyadék elektromos töltést szállít, amely az elektromos kettősréteg elmozduló részének töltése. A töltéselmozdulás következtében fellépő potenciálkülönbség ilyen módon a felület közeli töltésviszonyokkal van összefüggésben. A zéta potenciál a töltéssel rendelkező felület és az elektrolit oldat között lévő nyírási felületnél fellépő

potenciálkülönbség. Az egyes műszálakból 0,3–0,3 grammot mértem be, vizsgálataim során – a standard körülményeknek megfelelően – 1 mmol/L koncentrációjú kálium-klorid oldat volt az áramló folyadék. Az izoelektromos pont meghatározása céljából a kálium-klorid oldat pH-ját semlegestől kis lépésekben a savas felé változtatva mértem a zéta potenciált, majd újból semleges pH-ról indulva a lúgos tartomány felé haladva szintén végeztem méréseket. (Az izoelektromos pont azt a pH-t jelenti, amelynél a zéta potenciál értéke zérus.) Ezt követően meghatároztam az eredeti és a minta-előkészítő mosáson átesett műszálak zéta potenciálját a szennyvízre jellemző pH=8 értéknél. Egy második mérésorozatban a kálium-klorid oldat helyett szűrt szennyvizet alkalmaztam áramló folyadékként, ebben a közegben is vizsgáltam az eredeti és a minta-előkészítő mosáson átesett műszálak zéta potenciálját. A zéta potenciált az alábbi összefüggés alapján számítottam ki:

$$\xi = \frac{E_s \cdot \eta \cdot k}{p \cdot \varepsilon},$$

ahol „ ξ ” a zéta potenciál [V]; „ E_s ” a mért áramlási potenciál [V]; „ η ” a folyadék viszkozitása [Pa s^{-1}]; „ k ” a folyadék fajlagos elektromos vezetőképessége [S m^{-1}]; „ p ” az alkalmazott nyomás [Pa]; „ ε ” a folyadék dielektromos állandója [F m^{-1}].

A műszálak adszorpciós képességének vizsgálatára három különböző tulajdonságú vegyülettel került sor. A metilénkék a tiazin színezékek csoportjába tartozó kationos festékanyag, amely pórusos, szálas anyagok adszorpcióképességének vizsgálatára elterjedten alkalmazott (Iqbal és Ashiq, 2007). A vegyület vízben jól oldódik és vizes oldatának koncentrációja intenzív színe alapján spektrofotometriásan nagy érzékenységgel mérhető. A brómfenolkék anionos trifenilmetán festék, adszorpciójának mérésével elsősorban kationos jellegű felületmódosítók (lágymódosítók) jelenlétét lehet kimutatni textilszöveteken (Peters és Freman, 1994; Reife és Freman, 1996). A minták adszorpciós képességét a szennyvízben nagy mennyiségben előforduló, és a baktériumok megtapadását időben megelőző fehérje adszorpciójával is meghatároztam, modellvegyületként a marha szérum albumint (bovine serum albumin, BSA) választottam. (Ha és mtsai, 1993)

A metilénkék és a brómfenolkék adszorpció esetében 0,12 g/10 ml volt az adszorbens/oldat arány, az adszorpciót a metilénkék esetében a 0,05-0,6 mmol/L, a brómfenolkék esetében a 0,002-0,06 mmol/L koncentrációtartományban határoztam meg. (A brómfenolkék esetében az oldatok pH-ját 9-re állítottam be.) Az adszorpciós kísérlet 1 órás időtartama alatt az oldatokat rázógéppel rázattam. Az 1 óra eltelte után az oldatok abszorbanciáját a metilénkével végzett kísérlet esetében 540 nm, a brómfenolkék esetében 590 nm hullámhosszon spektrofotométerrel mértem meg. A koncentrációt kalibráló görbe segítségével számítottam ki. A BSA esetében

alkalmazott adszorbens/oldat arány 0,2 g/10 ml volt, a BSA oldatok koncentrációja 0,1–1,0 g/L között változott. 2 órás rázatást követően a fehérje oldat adszorpcióját UV-spektrofotometriás méréssel ellenőriztem, 276 nm hullámhossznál. A különböző adszorptívumokból megkötött mennyiségeket az alábbi képlet alapján számítottam ki:

$$m^{\sigma} = V \cdot \frac{c_0 - c_e}{m},$$

ahol „ m^{σ} ” az adszorbeált mennyiség [g/g adszorbens vagy mmol/g adszorbens]; „ V ” az oldat térfogata [L]; „ c_0 ” az oldat kezdeti koncentrációja [g/L vagy mmol/L]; „ c_e ” az oldat egyensúlyi koncentrációja [g/L vagy mmol/L]; „ m ” az adszorbens tömege [g].

A szálakra vizes közegben ható nedvesedési erőt Wilhelmy-típusú elektronikus tenziométerrel (Herceg, Magyarország) tanulmányoztam. A nedvesedési erőt az alábbi képlet alapján számítottam ki:

$$F = l \cdot \gamma \cdot \Theta,$$

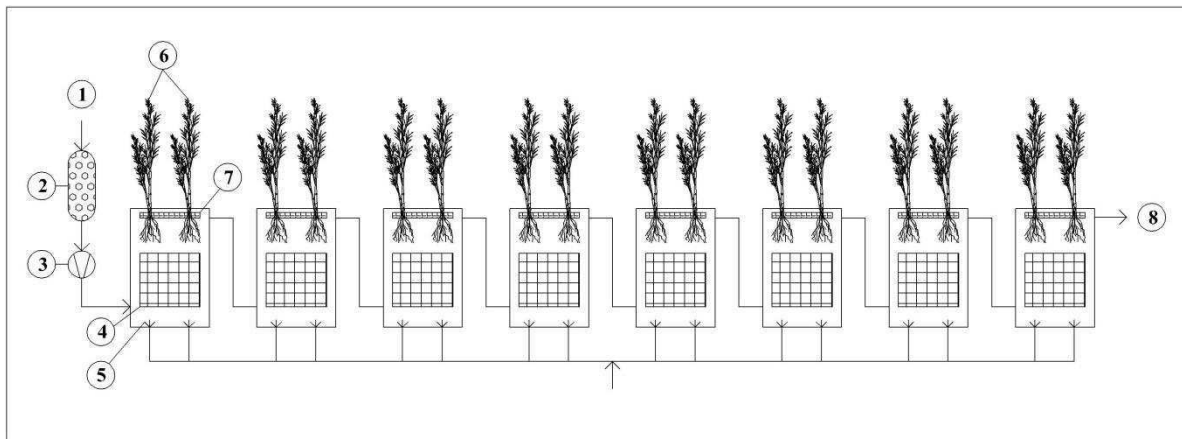
ahol „ F ” a nedvesedési erő [N], az „ l ” a levegővel érintkező peremvonal hossza [m]; „ γ ” a víz felületi feszültsége [$N m^{-1}$]; „ Θ ” a nedvesedési szög [mértékegység nélküli].

Elvégeztem a szálak anyagok nedvesedésének vizsgálatára alkalmazható Draves-tesztet is. A vizsgált anyagokból azonos tömegű (kb. 0,02 g) darabokat vágtam és ezekből gombolyagot formáltam, amit egy dróthurokkal (a drót hossza: 2,3 cm, tömege: 0,04 g) összefogtam. A dróthoz 14 cm hosszú cérnával egy 2 gramm tömegű súlyt kötöttem. A cérnát alaposan átmedvesítettem ügyelve arra, hogy a minta száraz maradjon, majd a súlyt a mintával együtt egy desztillált vízzel töltött mérőhengerbe dobtam, ezt követően megmértem azt az időt, ami a mérőhenger aljának súly általi elérése és a minta lesüllyedése között eltelt.

4.1.2 A Telki Ökotechnológiai Fejlesztői Központban működő félüzemi szennyvíztisztító rendszer

A biofilm kolonizációs kísérletekre az Organica Zrt. Telki Ökotechnológiai Fejlesztő Központjában került sor. A félüzemi szennyvízkezelő rendszer (7. ábra) Telki község kommunális szennyvizét használja. A szennyvíz mechanikai kezelést (dobszűrőn való szűrést) követően egy nyolc elemű kaszkárendszerre érkezik, mindegyik reaktor az előtte lévő tisztított szennyvizét kapja. (A reaktorok egyenként $2 m^3$ térfogatúak.) A reaktorok tetején egy növénytartó található, amelybe különféle dísz- és haszonnövényeket ültettek. A növények gyökérzete lelóg a reaktortérbe és ott természetes biofilm hordozóként funkcionál. A reaktortérnek abba a részébe, ahová a gyökerek már nem érnek le, fémkeretekre rögzített, polipropilénből készült műszálas hordozókat helyeztek el, ezek szintén a biofilm hordozó

szerepét töltik be. (Az egy reaktorba elhelyezett mesterséges hordozófelület nagysága mintegy 17 m², ezeket a mesterséges hordozókat a dolgozat további részében „nagy hordozóként” említem.) Mindegyik reaktor aerob körülmények között üzemelt, a növényeken keresztül diffúzióval bejutó levegő mellett a reaktorokat mesterségesen is levegőztették.



7. ábra: A félüzemi szennyvíztisztító rendszer sematikus ábrája (saját szerkesztés)
(1: befolyó szennyvíz, 2: dobszűrő, 3: szivattyú, 4: mesterséges hordozó, 5: levegőztetés, 6: növények, 7: növénytartó, 8: elfolyó szennyvíz)

4.1.3 A szennyvíz jellemzésére alkalmazott fizikai-kémiai paraméterek

A biofilm kolonizációs kísérletek idején folyamatosan nyomon követtem a félüzemi szennyvíztisztító rendszerre érkező nyers szennyvíz, valamint a reaktorok vizének minőségében bekövetkezett változásokat. Az Organica Zrt. munkatársai két-három naponta vizsgálták a pH, a hőmérséklet, az összes és az oldott kémiai oxigénigény (KOI), valamint a lebegőanyag (TSS, total suspended solids) értékét. Megmérték továbbá az ammónium-, a nitrit- és a nitrát ion koncentrációját. Szondák segítségével folyamatosan mérték és rögzítették az oldott oxigén (dissolved oxygen, DO) koncentrációját a reaktorokban. Az Organica Zrt. által rendelkezésemre bocsátott vízkémiai vizsgálati eredményeket saját mérési eredményekkel egészítettem ki: a kolonizációs kísérlet által érintett reaktorokban megmértem az összes nitrogén (TN), az összes szerves szén (TOC), a reaktív foszfát koncentrációját, valamint a fajlagos elektromos vezetőképesség értékét.

A mintákat az analízis megkezdéséig 4°C-on tároltam és a vízkémiai vizsgálatokat 24 órán belül elvégeztem. A felsorolt fizikai-kémiai paramétereket a vonatkozó Magyar Szabvány előírásai szerint vizsgáltam. (A szabványok és az alkalmazott készülékek jegyzékét a melléklet M4. táblázata tartalmazza.)

4.1.4 A biofilm jellemzésére alkalmazott fizikai, kémiai és biokémiai paraméterek

A helyszíni mintavételek során a kolonizált hordozókat tartalmazó fémkereteket kiemeltem a kaszkárendszer reaktoraiból. A hordozó keretéről való eltávolítása előtt mintát vettem a biofilm rétegből biokémiai (enzimaktivitás), mikromorfológiai és molekuláris mikrobiológiai vizsgálatok céljára. A mintavételt követően a hordozókat a keretről eltávolítottam és zárható műanyag zacskóban a laboratóriumba szállítottam a biofilm száraz- és szervesanyag-tartalmának meghatározása céljából. A hordozómintákat és a mikromorfológiai vizsgálat céljára vett mintákat hűtőtáskában, a molekuláris mikrobiológiai vizsgálatokhoz vett mintákat fagyasztva tároltam, az enzymaktivitás vizsgálatokat a helyszínen, a mintavételt követően azonnal elvégeztem.

4.1.4.1 Száraz- és szerves anyag tartalom meghatározása

A műszálakon kialakult biofilm szárazanyagban kifejezett mennyiségét a következőképpen határoztam meg: a biofilmet spatula segítségével lekapartam egy alumínium tálcába, majd a hordozón maradt biofilmet desztillált vízzel belemostam a tálcákba, az így létrejött biofilm szuszpenziót 24 órán keresztül, 105°C-on tömegállandóságig szárítottam szárítószekrényben. A szárítószekrényből kivett, majd exsikkátorban lehűtött tálcák tömegét visszamérve – a tálcák táratömegének ismeretében – meghatároztam a biofilm minta szárazanyag-tartalmát. (Az adott hordozómintáról származó biofilm száraz tömegének kiszámításakor figyelembe vettem azt, hogy a biokémiai, mikromorfológiai és molekuláris biológiai vizsgálatokra a nedves biofilm egy kis, ismert tömegű részletét elkülönítettem.)

A 105°C-on kiszárított biofilm minták ismert tömegű részletét 2 órán keresztül, 600°C-on tömegállandóságig izzítottam a szerves anyag tartalom meghatározása céljából. Az izzítási maradékot visszamértem, és a tömegvesztéséből a szárazanyag tartalomra vonatkoztatva kiszámítottam a szerves anyag hányadot. (A szárazanyag tartalom és szerves anyag tartalom meghatározására vonatkozó szabványok jelzetét és címét a melléklet M4. *táblázata* tartalmazza.)

4.1.4.2. A dehidrogenáz enzymaktivitás meghatározása

A biokémiai vizsgálatokra közvetlenül a mintavétel után, a helyszínen került sor. A hordozókon kialakult biofilmek aktivitásának meghatározására a dehidrogenáz enzym aktivitásának mérését választottam, tekintettel arra, hogy ez a sejtlégzés folyamatában résztvevő enzym szinte minden sejtben megtalálható. A módszer alapja, hogy az oxigénmolekula helyére, elektron-akceptorként a 2,3,5-trifenil-tetrazólium-klorid (TTC) nevű

indikátorvegyületet jut a rendszerbe, átvéve annak szerepét. A színtelen és vízben jól oldódó TTC a baktérium sejtek dehidrogenáz enzimjeivel reagálva redukálódik és piros színű trifenil-formazánná (TF) alakul. A TF vízben oldhatatlan, ezért mindaddig a sejtekben marad, amíg valamilyen szerves oldószerrel nem extrahálják. Az extrakciót követően a piros színű TF mennyisége spektrofotometriásan meghatározható.

Tekintettel arra, hogy a szakirodalomban nem találtam példát arra, hogy a dehidrogenáz enzimaktivitás mérést műszál alapú hordozókon kialakult biofilm esetében végezték el, szükség volt a kísérleti körülmények optimalására. Az enzimaktivitás mérésére közvetlenül a mintavétel után került sor: a hordozóról a biofilm egy kis részletét spatula segítségével eltávolítottam és a tömegét megmértem. A biofilm-részletből és klórmentes csapvízből szuszpenziót készítettem. A szuszpenzió 1,5 ml-éhez 2 ml 0,05% TTC oldatot adtam és 37°C-on két órán keresztül inkubáltam. Az inkubációs idő lejártá után egy csepp tömény kénsavat adtam az elegyhez és a kifejlődött piros színű trifenil-formazánt 6 ml 96% töménységű etanol hozzáadásával extraháltam, majd Hermle Table Top Z300 (Wehingen, Németország) típusú centrifuga segítségével 10 percen át 3750 rpm-en centrifugáltam. Az oldat abszorbanciáját 485 nm-en spektrofotométer segítségével megmértem. A TF koncentrációját az előzetesen elkészített kalibráló egyenes felhasználásával számítottam ki. A fajlagos dehidrogenáz enzimaktivitás értékét úgy határoztam meg, hogy az enzimaktivitás méréshez készített szuszpenzióból is elvégeztem – a korábban már részletezett módon – a szárazanyag-tartalom meghatározást. (A továbbiakban a mért enzimaktivitás adatokat fajlagos aktivitásként, azaz 1,0 g biomassza szárazanyagra vonatkoztatva adom meg.) Az összes enzimaktivitást a fajlagos enzimaktivitás és az adott hordozón kialakult összes száraz biofilm mennyiségének ismeretében számítottam ki:

$$TF_{\text{összes}} = TF \cdot m,$$

ahol „TF_{összes}” a hordozón kolonizált biomassza teljes enzimaktivitása [TF mg]; „TF” a fajlagos enzimaktivitás, azaz a hordozó felületén kolonizált biomassza egy grammjára vonatkozó aktivitás [TF mg/g száraz biomassza]; „m” a hordozón kolonizált biofilm száraz tömege [g].

A tisztítás-technológia hatékonyságának megítélése szempontjából az összes enzimaktivitás értékek az igazán informatívak, hiszen akkor érhetünk el nagy hatásfokú biológiai tisztítást, ha jelentős mennyiségű és egyben nagy fajlagos aktivitású biofilm telepszik meg a hordozó felületén, azaz ha a biofilm minél nagyobb összes dehidrogenáz aktivitást mutat.

4.1.4.3. Pásztázó elektronmikroszkóppal végzett mikromorfológiai vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok céljára kb. 2 cm-es darabokat vágtam ki az egyes kolonizált hordozókból. Ezeket a mintákat 5 m/m% glutáraldehidet tartalmazó 0,1 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-foszfát pufferben tároltam és legalább 3 órán keresztül fixáltam.

Az elektronmikroszkópos vizsgálat megkezdése előtt a mintákat folyékony nitrogénben lefagyasztottam, ezt kövően – a minta méretétől függően – 5–10 órán keresztül 0,02 mbar nyomáson fagyasztva szárítottam, majd arannyal gőzöltem és arany-palládium bevonattal láttam el. Az így előkészített mintákat Hitachi S-2600N (Hitachi, Japan) típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. (Bohus és mtsai, 2010)

4.1.5 A biofilm jellemzésére alkalmazott molekuláris mikrobiológiai vizsgálatok

A molekuláris mikrobiológiai vizsgálatokra az ELTE Mikrobiológiai Tanszékén került sor. A molekuláris mikrobiológiai vizsgálat céljára vett, fagyasztva tárolt mintából a közösségi DNS kivonáshoz átlagosan 0,5 grammot használtunk. A DNS kivonását a sejtek üveggyöngyökkel történő fizikai roncsolásán és detergenssekkel való kémiai feltárásán alapuló UltraClean™ Soil DNA Isolation Kit (MoBio Laboratories, Egyesült Államok) segítségével végeztük, a gyártó utasításai alapján. A DNS tisztítását centrifugálással, a fehérjék kicsapásával és a nukleinsavak szilika alapú mátrixhoz kötésével végeztük. A gyártó által megadott protokolltól mindössze a 6. pontban térünk el, ahol a Retsch MM301 típusú sejtimalmot használtunk (2 min, 25/s).

4.1.5.1 Terminális restrikciós fragmenthossz polimorfizmus (T-RFLP) vizsgálatok

A DNS egy kiválasztott szakaszát polimeráz láncreakcióval (PCR) felszaporítottuk. A PCR-hez a riboszómális RNS egyik génjét (a 16S rDNS-t) választottuk, mivel ez egy minden baktériumban előforduló gén, aminek bázissorrendje fajokként eltérő. Az egyik alkalmazott primer (a 27F forward) fluoreszcens molekulával (HEX) jelölt a terminális fragmentumok későbbi azonosítása érdekében.

A PCR összetételére, a reakció hőprofiljára, valamint a felhasznált primerek bázissorrendjére vonatkozó információkat a 9. táblázat foglalja össze.

a reakcióhoz alkalmazott összetétel			a reakció hőprofilja		
0,2	mM	dATP, dCTP, dGTP, dTTP	kezdeti denaturáció:	98°C	5 min
2	mM	MgCl ₂	32 ciklus:		
1	U	Taq polimeráz (Fermentas)	denaturáció:	94°C	30 sec
0,325	µM	forward és reverse primer	anneláció:	52°C	30 sec
1x		PCR puffer (Fermentas)	extenzió:	72°C	30 sec
0,5	µL	izolált DNS (25 µL reakció-térfogat esetén)	végső extenzió:	72°C	10 min
a felhasznált primerek bázissorrendje					
27F:	5'-HEX-AGA GTT TGA TCM TGG CTC AG-3'			M: A vagy C	
518R:	5'-ATT ACC GCG GCT GCT GG-3'				

9. táblázat: A PCR reakció legfontosabb paraméterei

A keletkezett DNS fragmentumokat agaróz gélelektroforézissel (futtatás 1%-os agaróz gélben, 20 percig, 100 V feszültség és TRIS-bórsav-EDTA (TBE) puffer alkalmazásával) detektáltuk. Ezzel a módszerrel a DNS közvetlenül láthatóvá tehető etídium-bromid festék alkalmazásával UV-fény mellett, és ellenőrizhető, hogy a polimeráz láncreakció során megfelelő mennyiségű és hosszúságú termék keletkezett-e.

A PCR-t restrikciós endonukleáz enzimekkel történő emésztés követte. A restrikciós enzimek képesek felismerni és hasítani a DNS adott bázissorrendű, rövid szakaszait. Mivel a hasítási helyek a mikrobacsoportokra jellemzőek, az adott enzimmel kapott fragmentumok hossza jellemző az adott mikrobacsoportra. A reakcióelegyet mindkét enzim (AluI, Bsh1236I) esetében a gyártó által javasolt puffer felhasználásával készítettük el (0,3 µL enzim, 2 µL puffer, 7,7 µL DEPC-kezelt víz és 10 µL PCR termék). Az elegyet 3 órára 37°C-ra beállított vízfürdőbe helyeztük.

A következő lépés a DNS megtisztítása a kapilláris elektroforézist zavaró anyagoktól. A DNS – alkohol jelenlétében – kationokkal reagálva kicsapódik, ezért a vízfürdőből kivett termékhez egy nátrium-acetátot és etanolt tartalmazó keveréket (3 µL 3 mol/L nátrium-acetát oldat; pH 4,6; 62,5 µL 95% etanol és 14,5 µL DEPC-kezelt víz) adtunk, 15 percig szobahőmérsékleten kevertettük, majd 20 percig 18 000 G-vel centrifugáltuk. (A felülúszót elöntöttük.) Egy újabb alkoholos mosási lépés (250 µL 70% etanol) után ismét kevertetés és 10 perces, 18 000 G-vel történő centrifugálás következett. (A felülúszót ebben az esetben is elöntöttük.) A mintát vákuum centrifugában kb. 15 perc alatt teljesen kiszárítottuk, végül a DNS-t 20 µL DEPC-kezelt vízzel oldatba vittük.

A kapilláris elektroforézis során egyszálú DNS molekulákra van szükség, ezért a mintához denaturálószer (formamid) adtunk és 5 percen át 98°C-on tartottuk. A reakcióelegy összetétele: 12 µL formamid, 0,6 µL GeneScanTM-500 TAMRATM méretmarker (Applied Biosystems, Egyesült Államok) és 1–6 µL minta. (A méretmarker a fragmentumok

hosszúságának megállapítását segíti.) Az elektroforézist ABI Prism™ 310 Genetic Analyser (Applied Biosystems, Egyesült Államok) berendezéssel végeztük (POP-4 polimerrel, 60°C-on, 8 s injekciós és 30 s futási idővel, 15 kV-on). Az elektroforetogramon külön-külön csúcsként jelennek meg az emésztett PCR termék fluoreszcensen jelölt terminális fragmentumai. Minden egyes csúcs megfeleltethető a közösség egy tagjának, a csúcs alatti terület pedig arányos a közösségen belüli előfordulással (Sipos és mtsai, 2007).

Az adatok értékeléséhez GeneMapper v3.7 (Applied Biosystems, Egyesült Államok) szoftvert használtunk. Az elektroforetogramok kiértékelésekor az összfluoreszcencia 0,2%-ánál kisebb területtel rendelkező csúcsokat zajnak tekintettük és kihagytuk az elemzésből. A kapilláris elektroforézis esetében a futásokat – Vajna és munkatársai ajánlását követve – úgy optimáltuk, hogy az elektroforetogramokon az összfluoreszcencia 200 000–400 000 közé kerüljön és az egyedi csúcsok magassága ne haladja meg a 7000-et (Vajna és mtsai, 2010).

A T-RFLP vizsgálatok eredményei, a biofilm és a szennyvíz fizikai-kémiai tulajdonságai, valamint egyes üzemeltetési paraméterek közötti összefüggések feltárására egy többváltozós statisztikai elemzést, ún. főkomponens analízist alkalmaztunk. Ennek első lépéseként a felsorolt adatokból egy adatmátrixot hoztunk létre és kiszámítottuk az összvariancia értékeket. (Az összvariancia az adatmátrix egyes értékeinek a sor- és oszlopátlagoktól való eltéréseinek négyzetösszege.) Az első főkomponens – melyet egy koordináta rendszer egyik tengelyeként ábrázolunk – felelős az összvariancia legnagyobb hányadáért. A második főkomponenshez – melyet a koordináta rendszer egy újabb, az előzőre merőleges tengelyeként jelenítünk meg – az összvarianciának már valamivel kisebb része köthető. (Vajna, 2010)

A T-RFLP eredmények alapján kiszámítottuk a biofilm minták diverzitás indexeit. A Shannon- és Simpson-indexek egy adott faj közösségen belüli relatív gyakoriságát adják meg. A diverzitás indexek az alábbi összefüggések alkalmazásával számíthatók ki:

$$H = -\sum_{i=1}^s p_i \ln p_i, \text{ ahol } H \text{ a Shannon-index, } p_i \text{ az } i\text{-edik faj relatív gyakorisága.}$$

$$D = \frac{1}{\sum_{i=1}^s p_i^2}, \text{ ahol } D \text{ a Simpson-index, } p_i \text{ az } i\text{-edik faj relatív gyakorisága.}$$

A Shannon-index a logaritmikus transzformáció miatt nagyobb súlyt ad a ritkább fajoknak, mint a gyakoriaknak. Ezzel szemben a Simpson-index a domináns fajoknak ad nagyobb súlyt. A Shannon-index alkalmazásának hátránya azonban, hogy értékét nehéz valamihez viszonyítani, hiszen nincsen felső határa.

A főkomponens analízis elvégzéséhez és a diverzitás indexek kiszámításához egyaránt a PAST (Paleontological Statistics Software Package, Øyvind Hammer, Finnország) szoftvert használtuk. (Hill és mtsai, 2003)

4.1.5.2 Piroszekvenálás

Néhány kiválasztott minta esetében piroszekvenálást is végeztünk annak érdekében, hogy hordozókon kialakult biofilm taxonómiai összetételéről információt nyerjünk.

Az első lépés – a T-RFLP vizsgálatokhoz hasonlóan – itt is a PCR volt. A PCR-ből három párhuzamos készült, egyenként 20 µL-es végtérfogatban. Az alkalmazott primerek a 27F és az 518R voltak, ebben az esetben fluoreszcens jelölés helyett mintaszpecifikus „kódokat” („tag”-eket) és adaptereket alkalmaztunk primerekbe beépítve. A PCR összetételére, a reakció hőprofiljára, valamint a felhasznált primerek bázissorrendjére vonatkozó információkat a 10. táblázat foglalja össze.

a reakció során alkalmazott összetétel			a reakció hőprofilja		
0,2	mM	dNTP (Fermentas)	kezdeti denaturáció: 98°C 2 min 25 ciklus:		
2	µg	BSA (Fermentas)			
0,4	U	Phusion High-Fidelity DNS polimeráz (Thermo Fisher Scientific)	denaturáció: 98°C 10 sec		
0,25	µM	forward és reverse primer	anneláció: 48°C 30 sec		
1x		HF puffer	extenzió: 72°C 30 sec		
1	µL	izolált DNS (20 µL reakció-térfogat esetén)	végső extenzió: 72°C 7 min		
a felhasznált primerek bázissorrendje					
27F: 5'-adapter A-'tag'-AGA GTT TGA TCM TGG CTC AG-3'			M: A vagy C		
518R: 5'-ATT ACC GCG GCT GCT GG-adapter B-3'					

10. táblázat: A PCR reakció legfontosabb paraméterei

A három párhuzamos PCR terméket összeöntöttük és Ez-10 Spin Column PCR Purification Kit (Bio Basic, Kanada) segítségével megtisztítottuk, majd az így létrejött fragmentum könyvtárak minőségét 2100 Bioanalyzer (Agilent Technologies, Egyesült Államok) segítségével ellenőriztük. Az ekvimoláris mennyiségben egyesített mintákat GS Junior szekvenáló platformmal (Roche/454 Life Sciences, Egyesült Államok) szekvenáltuk a gyártó utasításai szerint. A létrejött szekvenciák minőségi szűrését, zajmentesítését, valamint a kiméra szekvenciák eltávolítását Mothur v1.31.2 szoftverrel (Schloss és mtsai, 2009) végeztük. A szekvenciákat az ARB-SILVA SSU rRNS adatbázis (Preusse és mtsai, 2007) alapján azonosítottuk. A kísérleteink során kapott egyedi szekvenciák megtalálhatók az NCBI szekvencia adatbázisában (www.ncbi.nlm.nih.gov) a következő kódok alatt: SAMN02324444 és SAMN02324445.

4.2 Mikro-szennyezők vízközegből való eltávolítását célzó laboratóriumi kísérletek körülményei

4.2.1 A szorpciós kísérletek során használt szorbensek és modellvegyületek

Kutatómunkám során – mikro-szennyezők biológiailag tisztított szennyvízből történő eltávolítására alkalmas – ciklodextrin gyöngypolimerek és az ezek felhasználásával kifejlesztett szorbensek (továbbiakban nanoszűrők) adszorpciós képességét vizsgáltam, ellenőriztem megkötőképes ciklodextrin tartalmukat és féléves mikro-szennyező eltávolítási kísérletekben is részt vettem.

A kísérleteim során felhasznált gyöngypolimer epiklórhidrinnel térhálósított béta-ciklodextrin (Cyclolab Kft., Magyarország) volt. A gyöngypolimer szemcsemérete 0,1–0,3 mm között változott, savas hidrolízist követő jodometriás titrálással meghatározott ciklodextrin-tartalma 60–65% közöttinek adódott.

Vizsgálatokat végeztem továbbá gyöngypolimert tartalmazó, szintereléssel előállított nanoszűrőkkel (Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft., Magyarország) is (8. ábra, 11. táblázat). A nanoszűrőket béta-ciklodextrin gyöngypolimer és ultranagy molekula-tömegű polietilén (Aetna Plastics Corporation, Egyesült Államok) 190°C-on történő, 25 percig tartó szinterelésével állították elő. A kör alakú szorbensek átmérője 5,9 cm, vastagságuk 1,5; 2,5; illetve 3,5 mm volt. Tömegük 3,5-8,9 g között változott. A nanoszűrők béta-ciklodextrin gyöngypolimer tartalma 20, 30, illetve 40 m/m% volt, kivéve a vakmintát, amely nem tartalmazott gyöngypolimert.



8. ábra: Béta-ciklodextrin gyöngypolimert tartalmazó, szintereléssel előállított nanoszűrő

A nanoszűrők különböző változatainak könnyebb azonosítása érdekében mindegyik minta kapott egy kódot, melynek elemei a következő információkat hordozzák: F-[ciklodextrin tartalom, m/m%-ban kifejezve]-[adalékanyag tartalomra vagy speciális kezelésre vonatkozó betűjel]-[vastagság, mm-ben kifejezve]. A béta-ciklodextrin gyöngypolimert minden esetben

szárazon adták a szinterelésre előkészített keverékhez, kivéve egy esetben, ahol a gyöngypolimert nedvesen, duzzadt állapotban keverték a polietilénhez (erre a szorbens jelében a D betű utal). Egyes nanoszűrőkhöz szervesen sókat is adtak szerkezetjavító adalékanyagként. Az adalékanyag tartalomra a következő kódok utalnak: A (nátrium-klorid), B (nátrium-hidrogénkarbonát), C (ammónium-hidrogénkarbonát). (Az egyes nanoszűrőkhöz adott adalékanyag mennyisége 12 mmol volt, kivéve a F-30-A-2,5 és F-30-A-1,5 kódjelű mintákat, amelyek rendre 9, illetve 6 mmol nátrium-kloridot tartalmaztak.) Készült olyan szorbens változat is, amely 10 m/m%-nyi aktív szenet tartalmazott, erre az E kód utal a szorbens megnevezésében. Az N kódjelű filterek adalékanyag-mentesek.

Szorbens jele	Szorbens vastagsága (mm)	Béta-ciklodextrin gyöngypolimer tartalom (m/m%)	Adalékanyag megnevezése
F-0-N-3,5	3,5	0	-
F-20-N-3,5	3,5	20	-
F-30-N-3,5	3,5	30	-
F-30-N-2,5	2,5	30	-
F-30-N-1,5	1,5	30	-
F-40-N-3,5	3,5	40	-
F-40-N-2,5	2,5	40	-
F-40-N-1,5	1,5	40	-
F-30-A-3,5	3,5	30	NaCl
F-30-A-2,5	2,5	30	NaCl
F-30-A-1,5	1,5	30	NaCl
F-30-B-3,5	3,5	30	NaHCO ₃
F-30-C-3,5	3,5	30	NH ₄ HCO ₃
F-30-D-3,5	3,5	30	H ₂ O*
F-30-E-3,5	3,5	20	aktív szén

11. táblázat: A vizsgált szorbensek összetétele és vastagsága

* a ciklodextrin gyöngypolimert nedvesen, duzzadt állapotban adták a szintereléskor a polietilénhez

Kísérleteim során ezen nanoszűrők stabilitását, kioldódó anyagtartalmát, szorpciós képességét és regenerálhatóságát tanulmányoztam. A minták szorpciós képességének vizsgálatára háromféle modellvegyületet alkalmaztam. A kiválasztott modellvegyületek között két gyógyszerhatóanyag (ibuprofen és karbamazepin) és egy fluoreszcens vegyület (rodamin-B) volt. Az ibuprofen nem szteroid gyulladáscsökkentő, amelyet világszerte nagy mennyiségben alkalmaznak, ezért a szennyvizekben és felszíni vizekben is előfordul (Parolini és mtsai, 2011; Ferrando-Climent és mtsai, 2012). Az ibuprofent a Duna magyarországi szakaszának vizéből és budapesti szennyvíz mintákból is kimutatták 3,7–109 ng/L, illetve 0,58–3,84 µg/L közötti koncentrációkban (Helenkár és mtsai, 2010; Sebők és mtsai, 2009). Az ibuprofen (nátrium sója) a ciklodextrinnekkel stabil komplexet képez (Carje és mtsai, 2013). A karbamazepin az antiepileptikumok közé tartozik, évente 1024 tonnányit fogyasztanak el belőle világszerte, azért választottam modellvegyületnek, mert a biológiailag legnehezebben bontható

gyógyszerhatóanyagok közé tartozik, ezért a biológiailag kezelt szennyvízben és felszíni vizekben viszonylag nagy koncentrációban megtalálható (30–1100 ng/L) (Zhang és mtsai, 2008; Liu és mtsai, 2012). Egy – a Dunára és mellékfolyóira kiterjedő – vizsgálatban a Dunából származó 52 minta mindegyikéből kimutatták a karbamazepint (átlagosan 37 ng/L koncentrációban), a mellékfolyóból vett minták esetében 50 mintából 48-ban megtalálták ezt a mikro-szennyezőt (átlagosan 73 ng/L koncentrációban). A legnagyobb karbamazepin koncentrációt egy mellékfolyóból származó mintában mérték, 945 ng/L-t (Loos és mtsai, 2010). A 2. Közös Duna Felmérés adatai szerint a Budapest környéki Duna-szakaszon 50–60 ng/L a jellemző karbamazepin koncentráció (Liska és mtsai, 2008). A fluoreszcens tulajdonságú rodamin-B modellvegyületté választását az indokolja, hogy vizes oldatában már a kis koncentrációváltozások is jól követhetők. A szorpciós kísérletek során alkalmazott három modellvegyület molekulaméretére és a béta-ciklodextrin üreg méretére vonatkozó információkat a 12. táblázat összegzi.

Molekula neve	Molekula méretei	Forrás
ibuprofen	1,0x0,6 nm	(Narayanan, 2008)
karbamazepin	0,86x0,98 nm	(Suriyanon és mtsai, 2013)
rodamin-B	1,44x1,09x0,64 nm	(Huang és mtsai, 2008)
a béta ciklodextrin üreg átmérője: 0,78 nm (Szente, 2013)		

12. táblázat: A béta-ciklodextrin üreg és az alkalmazott modellvegyületek molekulamérete

4.2.2 A szorpciós kísérletek körülményei

4.2.2.1 Modellvegyületekkel végzett szorpciós kísérletek körülményei

A nanoszűrők vízfelvételét úgy mértem meg, hogy megvizsgáltam, hogy mennyivel nő a tömegük 24 órás nagytisztaságú, ionmentes vízben történő áztatás után.

A szorpciós kísérletek megkezdése előtt a ciklodextrin gyöngypolimereket és a nanoszűrőket minta-előkészítő mosásnak vettem alá azzal a céllal, hogy azokat a gyártás során bekerülő szennyezőanyagokat, melyek a szorpciós vizsgálatok eredményét befolyásolhatják, eltávolítsam. A minta-előkészítő mosás során 6 gramm ciklodextrin gyöngypolimert 5x100 ml nagytisztaságú, ionmentes vízzel mostam 5x5 percen keresztül, majd 24 órán keresztül áztattam. A minta-előkészítő mosás sikerességét a mosóvíz frakciók és az áztatóvíz TOC koncentrációjának mérésével követtem.

Elvégeztem továbbá a gyöngypolimer 50%-os etanollal való kondicionálását is, melynek célja a gyártás során bekerülő, de vízben nem oldódó szennyezőanyagok (elsősorban szerves oldószer maradványok) eltávolítása volt. Az alkalmazott oldatmennyiségek és a mosási lépések megegyeznek a nagytisztaságú ionmentes vízzel végzett minta-előkészítő mosásnál leírtakkal.

A szorpciós kísérletek során mindegyik modellvegyület esetében előkísérletek alapján úgy választottam meg a modellvegyület/szorbens tömegarányt (azaz a modellvegyület oldatának koncentrációját és térfogatát, valamint a β -CD tömegét), hogy az a maximális szorpciós kapacitás meghatározását lehetővé tegye.

A béta-ciklodextrin gyöngypolimerek ibuprofen adszorpciójának vizsgálatakor 0,5 gramm gyöngypolimert érintkeztettem 50 ml 0,2 mmol/L koncentrációjú ibuprofen oldattal. (Mivel az ibuprofen nátrium sója jobban oldódik vízben, mint az ibuprofen, az ibuprofen oldat készítése során a szilárd ibuprofenhez nátrium-hidroxidot adagoltam az oldódás elősegítésére. Az ionmentes vízzel készült oldatot sósavval visszasesemlegesítettem.) A karbamazepin adszorpció vizsgálatakor 0,5 gramm gyöngypolimerre 100 ml 0,33 mmol/L koncentrációjú karbamazepin oldatot öntöttem. Az elkészített ibuprofen és karbamazepin oldatok koncentrációját az oldatban található összes szerves szén mérésével ellenőriztem. A 3 napig tartó szorpciós kísérlet során a béta-ciklodextrinnel érintkeztetett oldatokból több alkalommal mintát vettem. A mintavételt követően a mintákat centrifugáltam (2000 rpm, 5 min, Hermle Table Top Centrifuge Z 300) azzal a céllal, hogy a gyöngypolimer-szemcséket a modellvegyületet tartalmazó oldattól elválasszam.

A béta-ciklodextrin gyöngypolimerek rodamin-B adszorpciójának vizsgálatakor 0,7 grammnyi mintát érintkeztettem 70 ml 0,05 mmol/L koncentrációjú rodamin-B oldattal. A modellvegyület/szorbens tömegarányt – az ibuprofennel és karbamazepinnel végzett kísérletekhez hasonlóan – ebben az esetben is előkísérletek eredményei alapján választottam meg, úgy, hogy a maximális szorpciós kapacitást mérni tudjam. Ezt a kísérletet szintén mindhárom, különböző állapotú ciklodextrin gyöngypolimerrel (eredeti, minta-előkészítő mosáson átesett és etanollal kondicionált) elvégeztem. A 4 napos kísérlet során a mintákat rázógéppel rázattam és a gyöngypolimerrel érintkeztetett rodamin-B oldatokból 7 alkalommal mintát vettem. A mintákat – minden mintavételt követően – az ibuprofen és karbamazepin szorpciós vizsgálatnál leírtakkal azonos körülmények között centrifugáltam.

A ciklodextrin gyöngypolimert tartalmazó nanoszűrők esetében szintén sor került minta-előkészítő mosásra, melyet – a nanoszűrő ciklodextrin-tartalmától függően – 200–500 ml nagytisztaságú, ionmentes vízzel végeztem, 5x5 perces, intenzív rázatással elősegített lépésekben. Ezt követően a szorbenseket 100 ml ionmentes vízben 24 óráig áztattam, majd az egyes mosóvíz frakciók szerves anyag tartalmát TOC méréssel ellenőriztem. Az adalékanyagként szervesen sót tartalmazó nanoszűrők esetében a mosóvíz frakciók fajlagos elektromos vezetőképességét is meghatároztam.

A nanoszűrőkön elvégzett adszorpciós kísérletekhez felhasznált ibuprofen, illetve karbamazepin oldat mennyiségét úgy állapítottam meg, hogy az megfeleljen a 20, illetve 60 $\mu\text{mol/g}$ modellvegyület/béta-ciklodextrin tömegaránynak, mivel az előkísérletek tapasztalatai alapján emellett a tömegarány mellett a béta-ciklodextrin adszorpciós kapacitása már független a modellvegyület koncentrációjától, vagyis ilyen körülmények mellett meghatározható a maximális adszorpciós kapacitás. A felhasznált ibuprofen oldat töménysége 0,2 mmol/L, míg a karbamazepin oldat koncentrációja 0,33 mmol/L volt. A kísérletet az eredeti (kezeletlen), a minta-előkészítő mosáson átesett és az etanollal kondicionált nanoszűrők esetében is elvégeztem. Mintavételekre a kísérlet megkezdésétől számított 1., 2., 5. és 8. nap után került sor, a kísérlet közben a szorpciót rázatással segítetttem.

A szorpciós kísérleteket követően a nanoszűrőket is regeneráltam, vagyis az általuk megkötött mikro-szennyezőket 50%-os etanol oldattal történő kezeléssel eltávolítottam. A regenerálás lépései a ciklodextrin gyöngypolimer esetében megegyeznek a gyöngypolimer minta-előkészítő kondicionálásánál leírtakkal. A nanoszűrőket – ciklodextrin tartalomtól függően – 200-500 ml 50%-os etanol oldattal regeneráltam 5x5 perces lépésekben. A regenerálást követően mind a gyöngypolimerekről, mind a nanoszűrőkről nagytisztaságú, ionmentes vizes mosással távolítottam el a maradék szerves oldószert. Az oldószer maradványok eltávolításának sikerességéről a mosóvíz frakciók összes szerves szén koncentrációjának mérésével győződtem meg.

4.2.2.2 Valódi szennyvíz mátrixban végzett szorpciós kísérletek körülményei

A ciklodextrin gyöngypolimer szorpciós képességét valódi szennyvíz mátrixban is tanulmányozni kívántam, ehhez a Telki Ökotechnológiai Fejlesztői Központ félüzemi szennyvízkezelő rendszerének elfolyó szennyvizét használtam fel. Mivel a lebegőanyag jelenléte jelentősen befolyásolta volna a szorbens megkötő képességét, a tisztított szennyvizet 0,45 μm pórusméretű membránon átszűrtem. Ezt követően gyógyszerhatóanyagok ismert térfogatú és koncentrációjú oldatát adtam a szűrt szennyvízhez. A szorpció mértékét dinamikus körülmények között, egy 25,7 mL térfogatú, 1,77 cm^2 felületű szorpciós oszlopban vizsgáltam 4,2 mL/min áramlási sebesség mellett. Az alkalmazott hidraulikus terhelés: 1,42 m/h volt.

A valódi szennyvíz mátrixban elvégzett szorpciós kísérletek során össze kívántam hasonlítani az aktív szén és a ciklodextrin gyöngypolimer szorpciós képességét. Ennek megfelelően szorpciós vizsgálatokat végeztem ciklodextrin gyöngypolimerrel, aktív szénrel, valamint a két szorbens keverékével, illetve vizsgáltam, hogyan alakul a szorpció mértéke akkor, ha ezt a két szorbenst egymásra rétegzem.

A I/A kísérleti összeállításban a ciklodextrin gyöngypolimer szerepelt szorbensként, az I/B kísérlet során gyöngypolimer és granulált aktív szén 1:1 arányú keverékét alkalmaztam. Az I/A kísérlet alkalmával a szorpciós oszlop teljes térfogatban való megtöltéséhez 31,90 g desztillált vízben előduzzasztott gyöngypolimert töltöttem. (Ez 7,01 g légszáraz ciklodextrin gyöngypolimernek felel meg.) A I/B kísérletben 19,00 g duzzasztott gyöngypolimer (légszáraz állapotban 3,50 g) és 5,36 g aktív szén keverékét töltöttem az oszlopba. A duzzadt szorbens mindkét esetben kitöltötte a szorpciós oszlop teljes térfogatát.

Egy másik kísérletsorozatban a ciklodextrin gyöngypolimer (II/A kísérlet), a granulált aktív szén (II/B kísérlet), valamint az egymásra rétegzett ciklodextrin gyöngypolimer és granulált aktív szén szorpciós képességét hasonlítottam össze. A II/C kísérleti összeállításnál a duzzasztott ciklodextrin gyöngypolimerre rétegeztem a granulált aktív szenet, vagyis az oszlopra érkező szennyvíz először az aktív szénrel érintkezett. A II/D kísérlet esetében pedig az aktív szénre került a duzzasztott gyöngypolimer, vagyis ebben az esetben a ciklodextrin gyöngypolimerrel érintkezett elsőként a mikro-szennyezőkkel adalékolt szennyvíz. Az alkalmazott szorbens mennyiség a II/A kísérlet esetében azonos volt az I/A kísérletnél leírttal; a II/C és II/D kísérletek esetében pedig az I/B kísérletnél megadott szorbens tömegekkel. A II/B kísérletben 10,72 g aktív szenet töltöttem az oszlopba. A szorbensek – a II. kísérletsorozatban is – minden esetben kitöltötték a szorpciós oszlop teljes térfogatát. A szennyvízhez adagolt gyógyszerhatóanyagokról és a szennyvízhez történő hozzáadásukkor bekövetkező TOC növekedésről ad információt a 13. táblázat. (A megkötni kívánt mikro-szennyezők koncentrációját azért választottam ennyire nagy (10 mg/L-t is meghaladó) értékeknek, mert a statikus vizsgálatoknál alkalmazott mikro-szennyező koncentrációt kívántam beállítani.

Kísérlet száma	Vegyület	TOC növekedés mértéke (TOC mg/L)
I/A és I/B	diklofenák	16,8
	naproxen	13,7
	ibuprofen	15,5
	ketoprofen	4,8
	Az I. kísérletben a gyógyszer hatóanyagok hozzáadása következtében a TOC növekedés mértéke összesen 50,8 mg/L. A kiindulási, szűrt szennyvíz TOC koncentrációja: 14,6 mg/L.	
II/A, II/B, II/C és II/D	karbamazepin	9,9
	diklofenák	5,8
	A II. kísérletben a gyógyszer hatóanyagok hozzáadása következtében a TOC növekedés mértéke összesen 15,7 mg/L. A kiindulási, szűrt szennyvíz TOC koncentrációja: 11,2 mg/L.	

13. táblázat: Szűrt szennyvízhez adagolt gyógyszerhatóanyagot tartalmazó oldatok TOC koncentrációt növelő hatása

4.2.2.3 A szorpció követésére alkalmazott módszerek

Az ibuprofent és karbamazepint tartalmazó oldatok koncentrációját a TOC koncentráció mérésével határoztam meg. A méréseket a Multi NC 2100S típusú TC-TN (Analytik Jena, Németország) mérő készülékkel végeztem. A minta-előkészítő mosások sikerességét, valamint a regenerálást követően az oldószer eltávolításának sikerességét szintén a TOC mérésével ellenőriztem.

A rodamin-B-t tartalmazó oldatok koncentrációjának mérésére Hitachi F-4500 (Hitachi, Japán) spektrofluorimétert alkalmaztam. A mintákat 555 nm-es hullámhosszon gerjesztettem, fluoreszcens intenzitásukat pedig 570 nm-en mértem. A mért fluoreszcens intenzitásokból a korábban elkészített kalibrációs egyenes alapján határoztam meg a rodamin-B koncentrációját.

4.3 Szennyvíz mikro-szennyezőinek eltávolítását célzó félüzemi kísérletek ciklodextrin gyöngypolimerrel

A laboratóriumi léptékű vizsgálatokat követően sor került félüzemi mikro-szennyező eltávolítási kísérletekre is. A Telki Ökotechnológiai Fejlesztői Központ félüzemi szennyvízkezelő rendszerének elfolyó, tisztított szennyvizéhez kilenc mikro-szennyező törzsoldatát adagoltuk úgy, hogy a szennyvíz koncentrációját az adott mikro-szennyezőre nézve kb. 5 µg/L-rel megnöveljük. Az adalékolt mikro-szennyezők: négy nem-szteroid gyulladáscsökkentő (ibuprofen, ketoprofen, naproxen, diklofenák), biszfenol-A, β-ösztadiol, etinil-ösztadiol, ösztriol és koleszterin voltak. (A koncentráció nagyságrendet a félüzemi szennyvízkezelő rendszer elfolyó vizében korábban mért mikro-szennyező koncentrációk alapján határoztuk meg.)

A félüzemi kísérletek során duzzasztott gyöngypolimert alkalmaztunk szorbensként. A szorpció kísérlet egy 8,4 cm átmérőjű, 80 cm magas, 4,4 L térfogatú oszlopban zajlott 0,035 m/s áramlási sebesség mellett. Az oszlopban 336 g gyöngypolimert alkalmaztunk, amely az oszloptérfogat 30%-át töltötte ki. Az eredeti, biológiailag tisztított és 0,45 µm pórusméretű membránon átszűrt szennyvíz; a kilenc mikro-szennyezővel adalékolt szennyvíz, valamint az 5 perc, illetve 1, 3, 6, 12, 24 és 48 óra kontaktidő után vett szennyvíz minta mikro-szennyező koncentrációját gázkromatográfiás elválasztással kombinált tömeg-spektrometria módszerével határozták meg az ELTE Környezetkémiai és Bioanalitikai Laboratóriumában. A mintákat 1,6 µm pórusméretű üvegszűrő membránon átszűrték, majd Oasis HLB típusú oszlopon extrahálták. A mérendő mikro-szennyezőket származékképzéssel trimetilszilil-(oxim)-éterekké/észterekké alakították, majd Varian 240 típusú tömeg-spektrometriás detektorral ellátott gázkromatográfjal mérték. (Andrási és mtsai, 2011)

5. Eredmények és értékelésük

5.1 A műszál alapú hordozók és a rajtuk kialakult biofilm, valamint a félüzemi szennyvíztisztító rendszer szennyvizének jellemzése

5.1.1 A műszál alapú biofilm hordozók fizikai-kémiai jellemzése és a kolonizációs kísérletekben alkalmazandó hordozók kiválasztása

A 14. táblázat a műszálak digitális kamerával rögzített mikroszkópos felvételeiről leolvasott szálátmérőket és az ezek, valamint a műszálak szakirodalomban (Jederán és Tárnoky, 1979) közölt sűrűsége alapján számított fajlagos felület adatokat tartalmazza. (Néhány válogatott felvétel a melléklet M1. ábráján látható.)

Minta neve	d (μm)	ρ (g/cm^3)	a_s (m^2/g)
font PP-A	33	0,9	0,13
font PP-B	30	0,9	0,15
filament PP-A	56	0,9	0,08
filament PP-B	56	0,9	0,08
filament PP-C	59	0,9	0,08
filament PP-D	58	0,9	0,08
filament C	8	1,9	0,26
font C	5	1,9	0,42
N	27	1,1	0,13
PES	22	1,4	0,13

14. táblázat: A vizsgált műszálak átmérője, sűrűsége és becsült fajlagos felülete

A legkisebb átmérőt a kétféle karbonszál esetében mértem ($d < 10 \mu\text{m}$), egy nagyságrenddel nagyobb adatokat kaptam a nylon és a poliészter szálak esetében ($20 \mu\text{m} < d < 30 \mu\text{m}$), a szálátmérő tekintetében egy következő csoportot alkottak a font polipropilén minták ($d > 30 \mu\text{m}$), a legnagyobb szálátmérője a filament polipropilén szálaknak volt ($d > 50 \mu\text{m}$). A fajlagos felületre végzett becslések a filament polipropilén minták esetében adták a legkisebb eredményeket ($0,08 \text{ m}^2/\text{g}$), valamivel nagyobbak adódott a font polipropilén szálak, valamint a nylon és a poliészter szálak fajlagos felülete ($0,13\text{-}0,15 \text{ m}^2/\text{g}$). Az előbbi érték dupláját kaptam a filament szénszál fajlagos felületére ($0,26 \text{ m}^2/\text{g}$), a legnagyobb becsült fajlagos felülete a font karbonszálnak volt ($0,42 \text{ m}^2/\text{g}$).

A 4.1.1 pontban leírt, desztillált, ioncserélt vízzel kivitelezett minta-előkészítő mosás során kapott mosóvíz frakciókra mért TOC koncentrációkból (M5. táblázat) kiszámítottam az 1 gramm műszál mintára vonatkoztatott szerves anyag kioldódás értékeit (fajlagos szerves anyag kioldódás), az eredményeket a 15. táblázat mutatja be. (A font és a filament polipropilén műszálak átlagmintaként szerepeltek ebben a kísérletben.)

Frakció száma	Áztatási idő	TOC (mg/g)					
		font PP, átlagminta	filament PP, átlagminta	filament C	font C	N	PES
I/1.	3x5 perc gyors mosás	2,79	2,19	0,35	<0,1	5,44	5,34
I/2.		2,95	2,30	0,49	<0,1	5,26	5,40
I/3.		2,95	2,4	0,73	<0,1	0,51	5,30
II.	1 nap	0,90	0,46	0,62	<0,1	2,34	1,30
III.	6 nap	1,13	0,70	0,69	<0,1	3,39	1,45
IV.	12 nap	1,23	0,84	0,97	<0,1	4,61	1,70
Összesen:		11,95	8,89	3,85	<0,1	21,55	20,49

15. táblázat: A szálak desztillált vizes mosása és áztatása során kioldódott fajlagos TOC mennyiségek

A legcsekélyebb mértékű szerves anyag kioldódást a szénszálak esetében tapasztaltam: a font szénszál esetében egyetlen mosóvíz frakcióból sem tudtam szerves anyagot kimutatni, a filament szénszál esetében 3,85 mg/g volt a mintából kioldódó összes szerves szén. Mind a font, mind a filament polipropilén minták esetében azt tapasztaltam, hogy a 3x5 perces gyorsmosások során jóval nagyobb mennyiségű szerves anyag (27,4–36,9 mg/L) oldódott ki, mint a több napos áztatás során (5,8–15,4 mg/L). Összesen 11,95 mg/g-nyi szerves anyag kioldódást tapasztaltam a font polipropilén átlagminta esetében és 8,89 mg/g-nyit a filament polipropilén átlagmintánál. A legnagyobb mértékű szerves anyag kioldódást a nylon és a poliészter szál esetében mértem. A két minta viselkedése annyiban eltért, hogy a nylon esetében a gyorsmosások utolsó lépcsőjében már egy nagyságrenddel kisebb volt a TOC koncentráció (6,4 mg/L), mint az első két frakció esetében (65,7–68,0 mg/L), majd a hosszabb idejű áztatás során ismét több szerves anyag oldódott ki a műszál mintából (29,3–57,6 mg/L). Ezzel szemben a poliészter szál esetében a gyorsmosásból származó frakciók TOC koncentrációja végig viszonylag nagy volt (66,2–67,5 mg/L), majd a hosszabb idejű áztatás során mérséklődött (16,2–21,2 mg/L). A két száltípus fajlagos szerves anyag kioldódása összességében hasonlóan alakult: 21,55 mg/g volt a nylon, 20,49 mg/g a poliészter esetében. A minta-előkészítő mosási kísérletet egy olyan nátrium-klorid oldattal is elvégeztem, amelynek pH-ját (kb. 7,5) és fajlagos elektromos vezetőképességét (1250–1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) a szennyvíz átlagos pH-jának és iontartalmának megfelelően állítottam be. (A pH beállítását nátrium-hidroxid oldattal végeztem.) A minta-előkészítő mosás kivitelezésének módja és a frakciók jelölése megegyezik a desztillált, ioncserélt vízzel elvégzett minta-előkészítő mosásnál leírtakkal.

Minta neve	Kioldódott szerves anyag (mg TOC /g)	γ (mN/m)	
		I/1. frakció	IV. frakció
font PP-A	5,80	40	72
font PP-B	4,29	49	62
filament PP-A	4,89	50	71
filament PP-B	3,77	59	71
filament PP-C	4,11	53	70
filament PP-D	2,54	66	72
filament C	3,23	55	68
font C	1,76	69	71
N	8,32	48	72
PES	6,61	37	72
tiszta mosófolyadék	-	72	

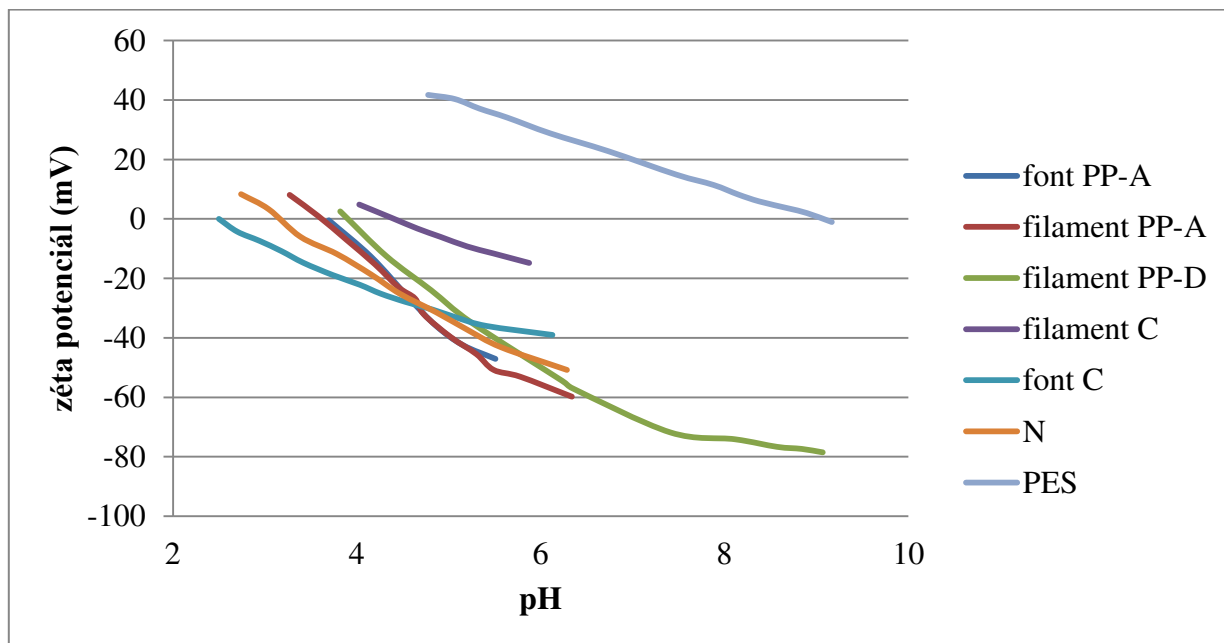
16. táblázat: A nátrium-klorid oldattal elvégzett minta-előkészítő mosás során kioldódott TOC mennyiségek, valamint az első és utolsó mosóvíz frakcióból mért felületi feszültség (γ) értékek

A második minta-előkészítő mosási kísérlet során (16. táblázat) – az előzőekhez hasonlóan – szintén a nylon és a poliészter szálakból oldódott ki a legnagyobb mennyiségű TOC-ként meghatározott szerves anyag (8,32 mg TOC /g, illetve 6,61 mg TOC /g). A font polipropilén szálakból nagyobb mennyiségű szerves anyag oldódott ki (4,29–5,80 mg TOC /g), mint a filament polipropilén mintákból (2,54–4,11 mg TOC /g). A polipropilén mintákhoz hasonló mértékű kioldódást mértem a filament szénszálból, a legkisebb TOC értékeket pedig a font karbonszál mosóvizéből mértem (összesen 1,76 mg TOC /g).

A szennyvíz pH-ját és ionerősségét modellező mosóvízzel elvégzett minta-előkészítő mosás során kapott frakciók felületi feszültségét is meghatároztam, az I/1. és IV. frakcióra kapott eredményeket a 16. táblázat tartalmazza. A tiszta mosófolyadék 72 mN/m-es felületi feszültségétől legnagyobb mértékben a nylon, a poliészter és a font polipropilén szálak I/1. mosóvíz frakciójának felületi feszültsége tért el. A nylon esetében 48, a PES-nél 37, a font PP-B esetében 49, a font PP-A esetében 40 mN/m volt az első mosóvíz frakció felületi feszültsége, vagyis ezekből a mintákból oldódott ki a legnagyobb mennyiségű felületaktív anyag. Az I/1. kóddal jelölt mosóvíz frakciók közül a filament PP-D és a font szénszál esetében változott a legkisebb mértékben a felületi feszültség (66, valamint 69 mN/m). Mindezek összhangban vannak a mosóvizékből kimutatott fajlagos TOC kioldódási értékekkel. A IV., utolsó mosóvíz frakciók felületi feszültsége a legtöbb esetben megközelítette a tiszta mosófolyadék felületi feszültségét, amiből arra következtettem, hogy ebben a mosási lépésben már csak minimális mennyiségű felületaktív anyag oldódott ki a mintákból, azaz a minta-előkészítő mosás sikeres volt.

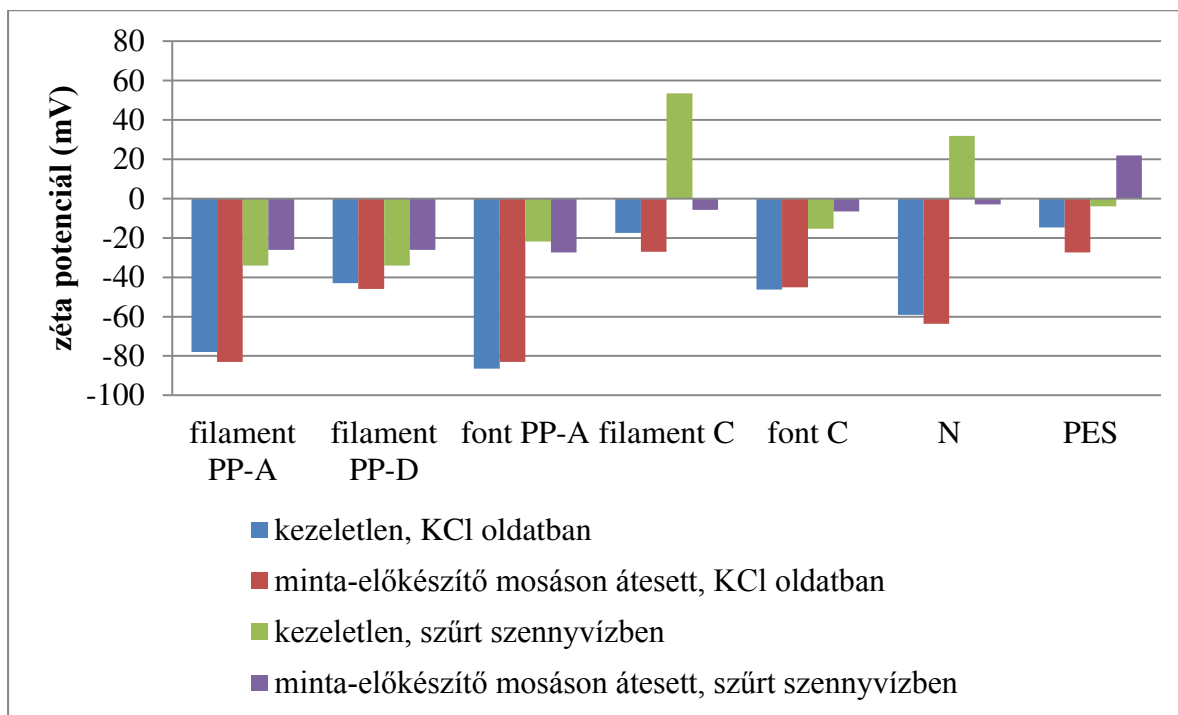
Az izoelektromos pont meghatározására irányuló zéta potenciál mérések során kapott eredményeket 9. ábrán összegeztem. Amint az a grafikonon is látszik, a poliészter szál zéta potenciálja kiemelkedően nagy volt a többi műszál mintára kapott értékkel összevetve. A PES

minta izoelektromos pontja pH=9,02-nél volt. A filament karbonszál zéta potenciálja kissé kiemelkedik a font karbonszál, a nylon és a polipropilén minták zéta potenciál görbéi közül. A filament karbonszál izoelektromos pontja pH=4,40-nél, a nyloné pH=3,15-nél volt. A polipropilén minták izoelektromos pontja pH=3,60–3,88 között alakult. A vizsgált minták közül font karbonszál esetében kaptam a legkisebb értéket az izoelektromos pont mérésére irányuló kísérletek során: a minta zéta potenciálja pH=2,50-nél érte el a 0 mV értéket.



9. ábra: A műszálak zéta potenciáljának pH-függése

Egy következő kísérletsorozatban az eredeti (kezeletlen) és a szennyvíz pH-ját és ionerősségét modellező nátrium-klorid oldattal kivitelezett minta-előkészítő mosáson átesett műszál minták zéta potenciálját hasonlítottam össze 1 mmol/L koncentrációjú KCl oldatban, melynek pH-ját a szennyvízre jellemző pH=8 értékre állítottam be kálium-hidroxid segítségével. Ugyanezt a kísérletet megismételtem úgy is, hogy áramló közegként szűrt szennyvizet alkalmaztam. (A szűrt szennyvíz pH-ja 7,7 volt.) Az eredményeket a 10. ábrán foglaltam össze.



10. ábra: A műszálak zéta potenciál értéke KCl oldatban és szűrt szennyvízben

Az eredmények azt mutatták, hogy a KCl oldatban mért zéta potenciál értékeket nem befolyásolta jelentősen az, hogy kezeletlen vagy minta-előkészítő mosáson átesett műszál mintával dolgoztam. A legnagyobb különbség a poliészter szál esetében volt, itt 13 mV-tal kisebb volt a kezelt minta zéta potenciálja. A több mintánál a különbség nem haladta meg a 10 mV-ot. A szűrt szennyvíz közegben elvégzett vizsgálatok során – egyes esetekben – azonban már jelentős különbség volt a kezelt és a kezeletlen minta zéta potenciálja között. A legnagyobb különbségeket a filament szénszál, a nylon és a poliészter szál esetében tapasztaltam, ezen minták esetében a kezeletlen és a minta-előkészítő mosáson átesett minta zéta potenciálja között rendre 59, 35, 26 mV-nak adódott a különbség. A többi vizsgált minta esetében ez a differencia 10 mV alatt maradt.

Az eddig felsorolt fizikai-kémiai vizsgálatokat követően – a minták körét leszűkítve – már csak azokkal a műszálakkal végeztem vizsgálatokat, amelyeket a későbbi kolonizációs kísérletekben hordozóként szóba jöhetnek. A nylon szál azért került ki a további kísérletekben részt vevő műszálak köréből, mert a konzorciumi partner által elvégzett előzetes kolonizációs kísérletek alapján mechanikai stabilitása nem bizonyult megfelelőnek. A karbonszál további alkalmazását pedig annak magas költsége alapján kellett elvetni. (A melléklet M6. táblázata összefoglalja az általam vizsgált műszálak átlagos nagykereskedelmi árait.) Ennek megfelelően a további vizsgálatban szereplő szálak a font és filament polipropilének, valamint a poliészter szálak közül kerültek ki: a további kísérletekben a filament PP-A, a filament PP-D, a font PP-A, valamint a poliészter szálak szerepeltek. (A négyféle vizsgált szálmintára vonatkozó, a forgalmazó által megadott paramétereiket a melléklet M7. táblázata foglalja össze.) A további

kísérletek céljára kiválasztott műszalakkal elvégzett adszorpciós vizsgálatok eredményeit a 17. táblázatban foglaltam össze.

Minta jele	BSA megkötés (mg/g)	Metilénkék megkötés (μmol/g)	Brómfenolkék megkötés (μmol/g)
filament PP-A	2,1±0,3	1,8±0,2	<0,05
filament PP-D	3,4±0,3	4,2±0,1	<0,05
font PP-A	2,4±0,4	1,6±0,1	<0,05
PES	0,9±0,1	1,5±0,1	0,15±0,04

17. táblázat: A adszorpciós kísérletek eredményei, átlag ± SD értékek (n=3)

A fehérje (BSA) és a brómfenolkék adszorpciós kísérletek eredményei alapján a polipropilén és a poliészter szálak jól elkülöníthetők. A BSA modellvegyületből a polipropilén szálak fajlagosan nagyobb mennyiséget kötöttek meg (átlagosan 2,6±0,6 mg/g), mint a poliészter szál (0,9±0,1 mg/g). A brómfenolkék adszorpció esetében azonban az előbbiekkal ellentétes trend volt megfigyelhető: a poliészter szál 0,15±0,04 μmol/g brómfenolkéket kötött meg, a polipropilén szálak esetében az adszorpció mértéke nem volt mérhető. A metilénkék megkötés adatok alapján azonban nem különül el egyértelműen a kétféle száltípus. A legkisebb mennyiséget – a BSA adszorpciós kísérlethez hasonlóan – ebben az esetben is a PES szál kötötte meg (1,5±0,1 μmol/g), de a polipropilén szálak metilénkék megkötés adatainak az átlagértékhez viszonyítva viszonylag nagy a szórása (2,5±1,3 μmol/g). Kiemelendő, hogy a mind a fehérje, mind a metilénkék adszorpciós kísérletben a filament PP-D minta kötötte meg a legnagyobb mennyiségben a modellvegyületet.

Azzal a céllal, hogy a háromféle polipropilén minta között jobban különbséget tudjak tenni, a szálakra ható nedvesedési erőt is tanulmányoztam egy elektronikus tenziométerrel, valamint elvégeztem a szálak anyagok nedvesedésének mérésére használatos Draves-tesztet is (18. táblázat)

Minta jele	Wilhelmy-típusú elektronikus tenziométerrel mért adatok		Draves-teszttel mért adatok
	nedvesedési erő (mN)	nedvesedési szög (°)	minta lesüllyedésének ideje (s)
filament PP-A	-0,170	97,3	4,03
filament PP-D	-0,334	105,0	4,12
font PP-A	0,283	82,8	2,11

18. táblázat: A nedvesedési vizsgálatok eredményei

A Wilhelmy-típusú tenziométerrel végzett vizsgálatok rámutattak arra, hogy amíg a filament polipropilén szálak esetében a nedvesedési erő negatív, a nedvesedési szög pedig 90° feletti, addig a font polipropilén spontán nedvesedő, vagyis ennél a mintánál a nedvesedési erő pozitív,

a nedvesedési szög 90° alatti. A Draves-teszt eredményei alapján is a font PP-A minta mutatta a legjobb nedvesedési sajátságot, a súlyra rögzített minta átlagosan 2,11 s alatt érte el a desztillált vízzel töltött mérőhenger alját. A filament PP-D ugyanezt az utat 4,12 s, a filament PP-A 4,03 s alatt tette meg.

A három polipropilén mintáról (filament PP-A, filament PP-D és font PP-A) atomerő mikroszóp felvételek is készültek, a melléklet M2.-M4. ábráin mintánként 2-2 keresztmetszeti profil látható. Az AFM mikroszkópos keresztmetszeti profilok alapján megállapítottam, hogy a műszál minták felülete viszonylag sima, a felület heterogenitása jóval a μm -es nagyságrend alatt van. A filament polipropilén szálak esetében 0,1-0,2 μm között változik a felület érdessége, a font PP-A esetében még ennél is kisebb az érdesség.

5.1.2 A félüzemi szennyvíztisztító rendszer üzemeltetési paramétereinek és szennyvizének jellemzése

A műszálak fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálatát követően félüzemi biofilm kolonizációs kísérletekre került sor, melyeknek célja az volt, hogy megállapítsam a kiválasztott műszál alapú hordozók melyikén telepedik meg nagyobb mennyiségű és aktivitású biofilm, illetve milyen a hordozókon kolonizált mikrobaközösség összetétele. A 2011. május – 2012. október közötti időszakban megvalósított 4 kolonizációs kísérleti szakaszban jellemző üzemeltetési paramétereket a 19. táblázat mutatja be.

Üzemeltetési paraméterek, körülmények	I. kísérleti szakasz	II. kísérleti szakasz	III. kísérleti szakasz	IV. kísérleti szakasz*
kísérlet időtartama (nap)	18	45	62	70
nyersvíz térfogatáram (m^3/nap)	24	12	12	14–24
nyersvíz térfogatáram hányada a teljes térfogatáramon belül	-	-	0,51	0,33–0,75
HRT (h)	16	32	16	9–12
hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	19,4 \pm 0,7	19,5 \pm 1,9	20,2 \pm 1,7	23,4 \pm 0,8
levegő térfogatáram reaktoronként (Nm^3/h)	1.	7,0	9,8	2,0
	2.	6,0	7,7	1,6
	3.	4,0	4,3	5,0
	4.	4,0	4,8	2,0
	5.	3,0	4,5	1,5
	6.	2,0	3,8	1,5
	7.	1,5	3,0	1,5
	8.	1,0	2,0	1,6

19. táblázat: A kolonizációs kísérletek ideje alatt jellemző üzemeltetési paraméterek

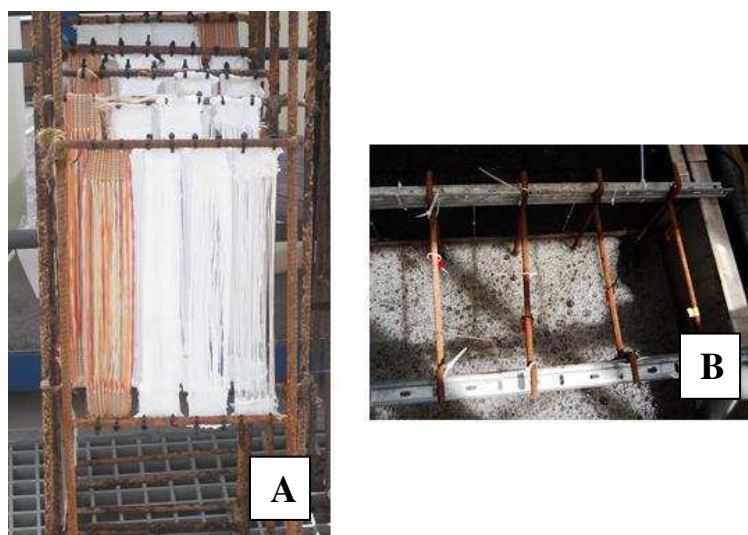
(*A IV. kísérleti szakasz esetében egyes üzemeltetési paramétereken mintavételeként változtattunk, a részleteket a melléklet M8. táblázata tartalmazza.)

Az I. kísérleti szakasz célja az volt, hogy a műszálak laboratóriumi fizikai-kémiai vizsgálatának eredményei alapján kiválasztott négyféle hordozó kolonizáló képességét összehasonlítsam és egyben a kolonizáció kezdeti szakaszát tanulmányozzam. A kolonizációs kísérletekben háromféle polipropilén szál (filament PP-A, filament PP-D, font PP-A) és a poliészter műszál szerepeltek. A kísérletek során a felsorolt polimer szálak szövött változatát használtam fel, ebből vágtam ki 5x30 centiméteres mintákat (továbbiakban: „kis hordozók”) és helyeztem be fémkeretekre rögzítve a kaszkárendszer már üzemelő reaktoraiba. A 20. táblázat a hordozóminták átlagos hosszát, az 5x30 cm méretű darabokban lévő egyedi szálak becsült számát, valamint az előbbi két adat és a 14. táblázatban található – mikroszkópos képekről leolvasott – szálátmérők alapján megbecsült, egy kis hordozóra vonatkoztatott felület értékeket tartalmazza.

Minta neve	Hossz (m)	Egyedi szálak becsült száma (db)	Felület (m ²)
filament PP-A	0,275	6 600	3,2
filament PP-D	0,280	6 600	3,4
font PP-A	0,300	11 000	3,3
PES	0,295	8 400	1,7

20. táblázat: A 5x30 cm-es, kolonizációs kísérlet céljára méretre vágott hordozó minták adatai

Egy keretre mind a négy fajta vizsgált hordozó mintából került, a tervezett mintavételek számának megfelelően mintavételenként egy-egy keretet helyeztem a kaszkárendszer mindegyik reaktorába. A fémkereteket – adott reaktoron belül – egymástól egyenlő távolságra helyeztem el (11. ábra).



11. ábra: A keretekre rögzített hordozó minták (A) és a keretek elhelyezkedése a félüzemi szennyvízkezelő rendszer egyik reaktorában (B)

Az I. kísérleti szakasz (2011. május 27. – június 14.) 18 napos időtartama során 5 alkalommal került sor biofilm mintavételre, a kísérlet kezdetétől számított 3., 6., 10., 14. és 18. napon.

Ebben a kísérleti szakaszban a térfogatáram $24 \text{ m}^3/\text{nap}$ volt, ami 16 h tartózkodási időnek felelt meg. A reaktorokat – a kaszkárendszerben előre haladva – egyre kisebb mértékben levegőztettük: az 1. reaktorban 7, az utolsóban $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ volt a levegőztetés mértéke. (A részletes adatokat a 19. táblázat tartalmazza.)

A további kísérleti szakaszok (II., III., IV.) pontos célját és az üzemeltetési paraméterek beállítását már az I. kísérleti szakasz eredményei alapján, az ott szerzett tapasztalatok felhasználásával terveztem meg. Ennek megfelelően a további kísérleti szakaszokban már csak kétféle hordozómintát vizsgáltam (a filament PP-A és font PP-A kódjelű mintákat).

A **II. kísérleti szakasz** 45 napig tartott, így már a biofilm kolonizáció egyensúlyi állapotának vizsgálatára is lehetőséget adott. A 2011. szeptember 19. – november 03. között megvalósult kísérleti szakasz során öt alkalommal került sor mintavételezésre: a hordozók telepítésétől számított 7., 14., 21., 29. és 45. napon. Az I. kísérleti szakasz eredményei alapján a rendszerre érkező szennyvíz mennyiségét az I. kísérleti szakaszban alkalmazott $24 \text{ m}^3/\text{nap}$ értékről $12 \text{ m}^3/\text{napra}$ csökkentettük, ami együtt járt a hidraulikus tartózkodási idő 16 órától 32 órára való növekedésével. A II. kísérleti szakaszban intenzívebb levegőztetést alkalmaztunk, a rendszerbe bejuttatott levegő térfogatáramát a kaszkárendszer első öt reaktorában (1.–5.) átlagosan mintegy 30%-kal, a fennmaradó három reaktorban (6.–8.) átlagosan közel 100%-kal megnöveltük. Az üzemeltetési paraméterekre vonatkozó részletes adatokat a 19. táblázat tartalmazza. Recirkulációt sem az I., sem a II. kísérleti szakaszban nem alkalmaztunk. Mindkét vizsgálatosorozatban a már működő, kolonizált „nagy hordozóval” betelepített reaktorba helyeztem a kísérleti, kis hordozómintákat. A II. kísérleti szakasz során – a feldolgozandó minták számának csökkentése érdekében – már csak az 1., 2., 4., 6. és 8. reaktorba telepítettem hordozómintákat.

A **III. kísérleti szakasz** (2012. április 25. – június 25.) célja az volt, hogy megvizsgáljam, hogyan alakul a kis hordozók kolonizációja akkor, amikor a nagy hordozóval egyszerre kerülnek betelepítésre. A térfogatáramot (és ezáltal a hidraulikus tartózkodási időt) a II. kísérletben alkalmazott értékeknek megfelelően állítottuk be, bevezettünk viszont egy jelentős mértékű recirkulációt. (A nyersvíz térfogatáram hányada az összes térfogatáramon belül 0,51 volt, a tisztított szennyvíz visszavezetése a 8. reaktorból az 1. reaktorba történt). A korábbi két vizsgálati szakaszhoz képest lecsökkentettük a mesterséges légbevitel mértékét (19. táblázat). (A levegőztetés a reaktor aljáról, kerámiatesztos finomelosztó levegőztetők alkalmazásával történt.) A legnagyobb mértékben az 1. és 2. reaktor levegőbevitelének térfogatáramát csökkentettük az I. kísérleti szakaszhoz képest több, mint 70%-kal. A reaktorsor középső szakaszában (3.-6. reaktor) átlagosan 25%-kal kevesebb levegőt jutattunk be. A 7. reaktor

levegőztetési viszonyain nem változtatottunk, a 8. reaktor esetében pedig a I. kísérletben alkalmazott 1,0 Nm³/h intenzitású levegőztetéssel szemben 1,6 Nm³/h volt a levegőztetés mértéke. A III. kísérlet 62 napig tartott, ezalatt 4 alkalommal történt biofilm mintavételezés, a 23., 30., 42. és 62. napokon.

A **IV. kísérleti szakasz** (2012. július 23. – október 1.) során jelentős változtatások történtek az üzemeltetési paraméterekben. A térfogatáramot 12 m³/nap értékről fokozatosan 24 m³/nap-ra emeltük, a kísérleti szakasz során fokozatosan csökkenő mértékű recirkulációt alkalmaztunk. A levegőztetés mértéke az összes reaktorban 3,5 Nm³/h volt a kísérlet teljes időtartama alatt. (Az üzemeltetési paraméterek részletes alakulását a melléklet M8. *táblázata* foglalja össze.) A nyersvíz térfogatáram, valamint a recirkuláció mértékének megváltoztatására 14 naponként, minden esetben a biofilm mintavételt követően került sor. A 70 napos kísérleti szakasz során 5 alkalommal került sor mintavételezésre: a kísérlet kezdetétől számított 14., 29., 42., 56., és 70. napon. A kísérleti hordozóminták a már működő, nagy hordozóval betelepített kaszkárendszerben kerültek elhelyezésre. A III. és IV. kísérleti szakaszban már csak a 2., 4. és 8. reaktorba helyeztem kis hordozómintákat.

A nagy hordozó anyaga mind a négy kolonizációs kísérlet ideje alatt megegyeztetet a filament PP-A jelű, általam vizsgált hordozóminta anyagával.

A kaszkárendszerre érkező, mechanikailag kezelt nyers szennyvizet (továbbiakban: nyersvíz) és a reaktorok szennyvizét két-három napos gyakorisággal mintáztuk. Az Organica Zrt. laboratóriumában meghatározták a pH értékét, az összes és a szűrt KOI, a TSS, valamint az ammónium-, a nitrit- és a nitrátion koncentrációját. Az eredményeket esetenként a TN, a TOC és a reaktív foszfát koncentrációjának meghatározásával, valamint a fajlagos elektromos vezetőképesség mérésével egészítettem ki. Tekintettel arra, hogy a kísérletek során a biofilm kolonizáció körülményeinek tanulmányozása volt a célom, a vízkémiai adatok feldolgozása során a következő elvet követtem. Minden kísérleti szakaszban az első biofilm mintavételt megelőző egy hétben lejajlott vízkémiai mintavételezések átlagadatát tekintettem a szennyvízre jellemző átlagadatnak, az összes további mintavétel esetében pedig az előző mintavételi alkalom óta mért vízkémiai adatok átlagát vettem figyelembe. (A biofilm mintavétel napján vett szennyvízmintákra mért eredményeket már a következő biofilm mintavétel vízkémiai adatsoraihoz soroltam.)

A kaszkárendszerre érkező nyers szennyvíz és a reaktorok vizének pH-ja – mind a kaszkárendszeren belül, mind a kísérletek időtartama alatt – csupán egy szűk tartományban változott, az I. kísérleti szakaszban átlagosan 7,7±0,1, a II.-ban 7,7±0,2, a III.-ban 7,7±0,1, a IV.-ben 7,8±0,1 volt az értéke. A kaszkárendszer szennyvizének fajlagos elektromos vezetőképessége a kaszkárendszerben előre haladva fokozatosan csökkent (melléklet M9.

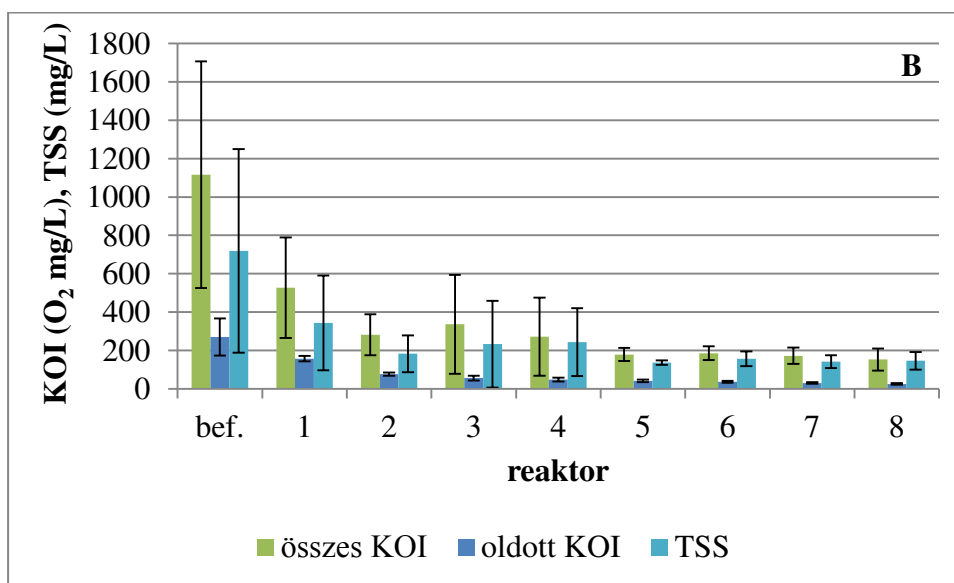
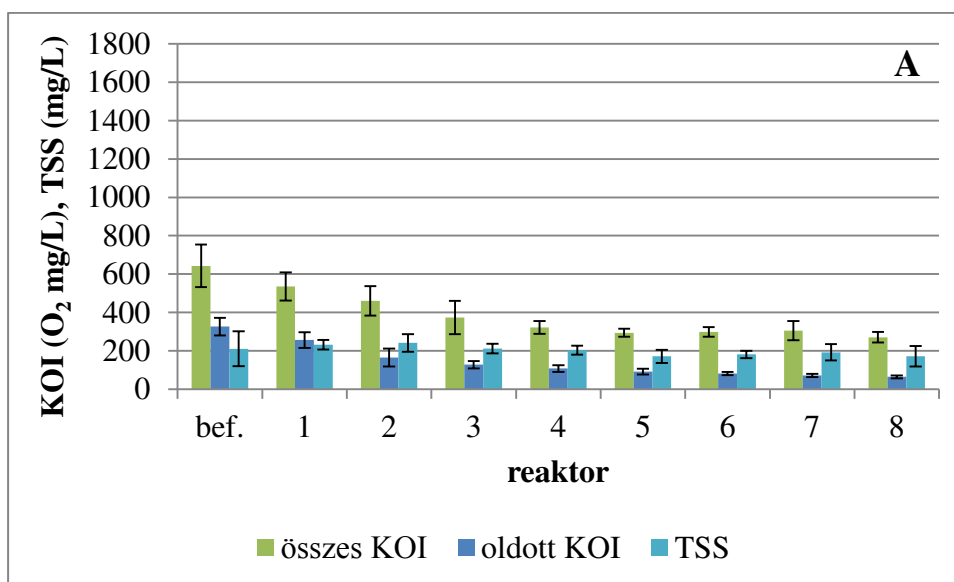
táblázat). A rendszer szennyvizének fajlagos elektromos vezetőképessége 1450–4940 $\mu\text{S}/\text{cm}$ között változott a négy kísérleti szakasz ideje alatt.

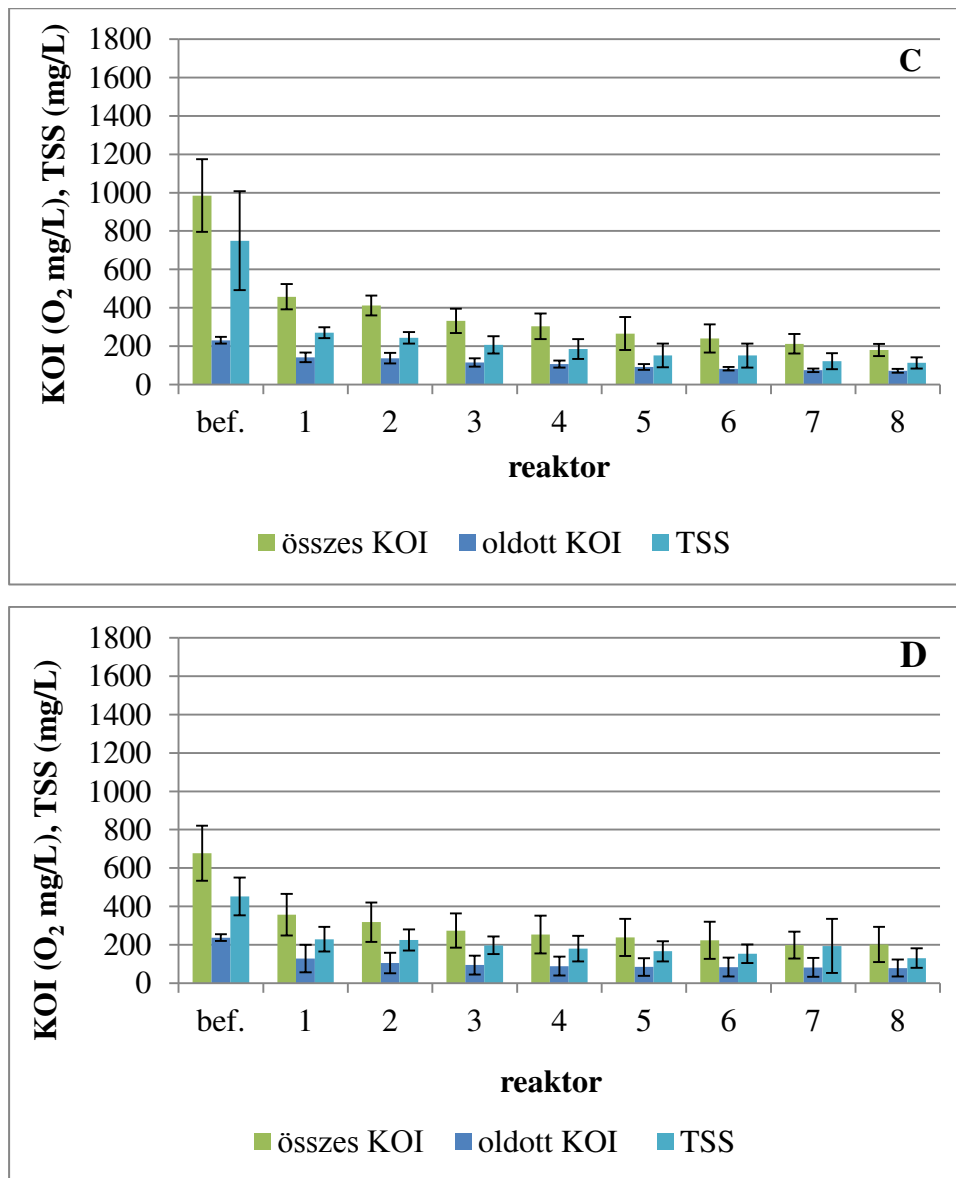
A 12. *ábra* összefoglalja az összes és oldott állapotban jelenlévő szerves anyagok mennyiségére jellemző KOI értékeket, valamint lebegőanyag (TSS) koncentrációkat a négy kísérleti szakaszra vonatkozóan. (A részletes, mintavételekre lebontott értékeket a melléklet M10.-12. *táblázatai* tartalmazzák.) Az ábrán látható oszlopdiagramok adatai alapján megállapítható, hogy a legkisebb szerves anyag terhelés az I. és a IV. kísérleti szakasz alatt érte a rendszert. Az I. szakaszban a nyers szennyvíz átlagos összes KOI értéke $643 \pm 111 \text{ O}_2 \text{ mg/L}$ volt, az oldott KOI értéke $327 \pm 46 \text{ O}_2 \text{ mg/L}$ -nek adódott, a IV. kísérleti szakasz ideje alatt átlagosan $677 \pm 143 \text{ O}_2 \text{ mg/L}$, illetve $238 \pm 18 \text{ O}_2 \text{ mg/L}$ volt a nyersvíz összes, illetve oldott kémiai oxigénigénye (12. *ábra*). A kaszkárendszer az I. kísérleti szakasz ideje alatt az összes KOI-t okozó vegyületek 57%-át tudta eltávolítani, az oldott KOI értéke 80%-kal, a lebegőanyag koncentrációja kevesebb, mint 20%-kal csökkent a szennyvízkezelés során (M13. *táblázat*). Az I. és IV. kísérleti szakasszal összehasonlítva jóval nagyobb összes szerves anyag tartalmú nyers szennyvíz érkezett a félüzemi szennyvízkezelő rendszerre, mind II., mind a III. kísérleti szakaszban. A nyersvíz összes és oldott KOI értéke a II. kísérleti szakaszban rendre $1115 \pm 591 \text{ O}_2 \text{ mg/L}$, illetve $271 \pm 97 \text{ O}_2 \text{ mg/L}$ volt, míg a III. kísérleti szakaszban ugyanezekre a paraméterekre 984 ± 189 , illetve $231 \pm 18 \text{ O}_2 \text{ mg/L}$ -t mértünk (12. *ábra*). Amint az az előbb ismertetett adatokból is kitűnik, a II. kísérleti szakaszban a nyers szennyvíz KOI értéke nemcsak a legnagyobb volt a négy kísérleti szakaszt összevetve, hanem ez az érték ennél a kísérleti szakasznál fluktuált a legnagyobb mértékben. Ennek ellenére a négy kísérleti szakasz közül – KOI csökkentés tekintetében – a II. volt a legeredményesebb, az összes KOI-t okozó vegyületek 82%-át távolította el a kaszkárendszer, az oldott KOI 90%-kal csökkent. Az összes KOI csökkenés a III. kísérleti szakaszban szintén 82% volt, az oldott KOI értéke azonban csak 69%-kal csökkent (M13. *táblázat*). A II. és III. kísérleti szakaszban a lebegőanyag koncentráció csökkenése hasonlóan alakult: előbbi során átlagosan 80%, utóbbi kísérleti szakasz ideje alatt 85% volt. Szerves- és lebegőanyag eltávolítási hatásfokot tekintve a félüzemi szennyvízkezelő rendszer a IV. kísérleti szakasz ideje alatt közepes hatékonyságot mutatott. Az összes KOI 70%, az oldott KOI 67%, a TSS értéke 71%-kal csökkent, ez kedvezőbb, mint az I. kísérleti szakasz idején, de elmarad a II. és III. kísérleti szakasz során tapasztaltaktól (M13. *táblázat*). (A KOI és TSS eltávolítási hatásfokok a IV. kísérleti szakasz ideje alatt fokozatosan csökkentek.)

A kaszkárendszerrel elfolyó szennyvíz minősége a II. kísérleti szakasz idején volt a legjobb: az összes KOI értéke átlagosan 153 ± 58 , az oldott KOI koncentrációja átlagosan $26 \pm 4 \text{ O}_2 \text{ mg/L}$ volt. A nyers szennyvízre vonatkoztatott KOI és TSS eltávolítási hatásfok értékeket elemezve (melléklet M13. *táblázat*) megállapíthatjuk, hogy a szerves és lebegőanyag nagy része a nyolc

elemű kaszkádrendszer első felében távolítódik el, az 5.–8. reaktorokban a KOI és TSS eltávolítási hatásfokok már gyakorlatilag nem változnak, már nincs e reaktorok vizének KOI és TSS koncentrációja közt jelentős különbség.

Mivel kaszkádrendszerben zajló szerves anyag lebontási folyamatokról a KOI/TOC arány további információt szolgáltat, a kaszkádrendszerből származó szennyvíz mintákból TOC méréseket is végeztem. A KOI/TOC arány függ attól, hogy a szennyvízben milyen típusú szerves vegyületek vannak jelen. A melléklet M14. táblázatában a III. kísérleti szakasz négy mintavételi alkalma során a 2., 4. és 8. reaktor vizéből vett minták példáján mutatom be, hogyan csökken a technológiai sorban előre haladva a szennyvízből mért kémiai oxigénigény és összes szerves szén aránya. A második reaktorban a jellemző KOI/TOC arány $3,5 \pm 0,3$ volt a négy mintavétel átlagában, ez a 8. reaktorban $2,4 \pm 0,6$ értékre csökken, ami jelzi, hogy a szennyvízben az oxidált szerves anyagok koncentrációja a szennyvíztisztítás során nőtt.





12. ábra: Az összes és oldott KOI, valamint a TSS (átlag± SD) értéke a nyers szennyvízben és a kaszkárendszer egyes reaktoraiban az I. (A), a II. (B), a III. (C) és IV. (D) kísérleti szakasz során

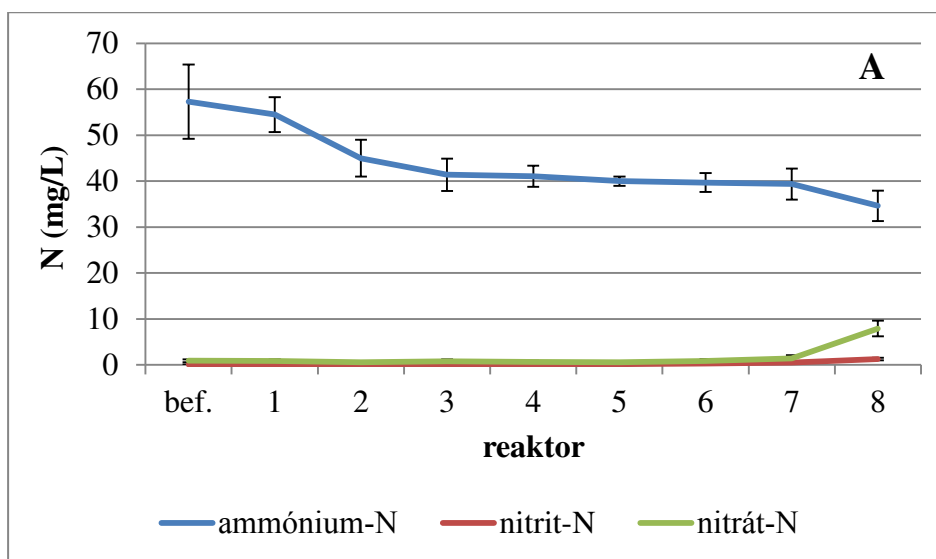
Ahhoz, hogy megfelelő hatásfokú szerves anyag lebontás valósuljon meg a szennyvíztisztítás során a szén, a nitrogén és a foszfor ideális aránya: 100:5:1 (Sherrard és Schroeder, 1976). Méréseket végeztem annak ellenőrzésére, hogy ez az arány hogyan alakul az általam vizsgált félüzemi rendszerben. A nyers szennyvíz és a reaktorok jellemző reaktív foszfát-foszfor koncentrációjában nem tapasztaltam jelentős eltérést a négy kísérleti szakasz alatt. A reaktív foszfát-foszfor átlagos koncentrációja – a teljes kaszkárendszerre nézve – $7,1 \pm 1,8$ mg/L volt, ami azt jelenti, hogy a rendszer szennyvizének reaktív foszfortartalma mind a négy kísérleti szakaszban meghaladta a szennyvíz szerves anyag tartalmának lebontásához szükséges foszforigényt. (A reaktoronkénti átlag és szórás értékeket a melléklet M15. táblázata tartalmazza.)

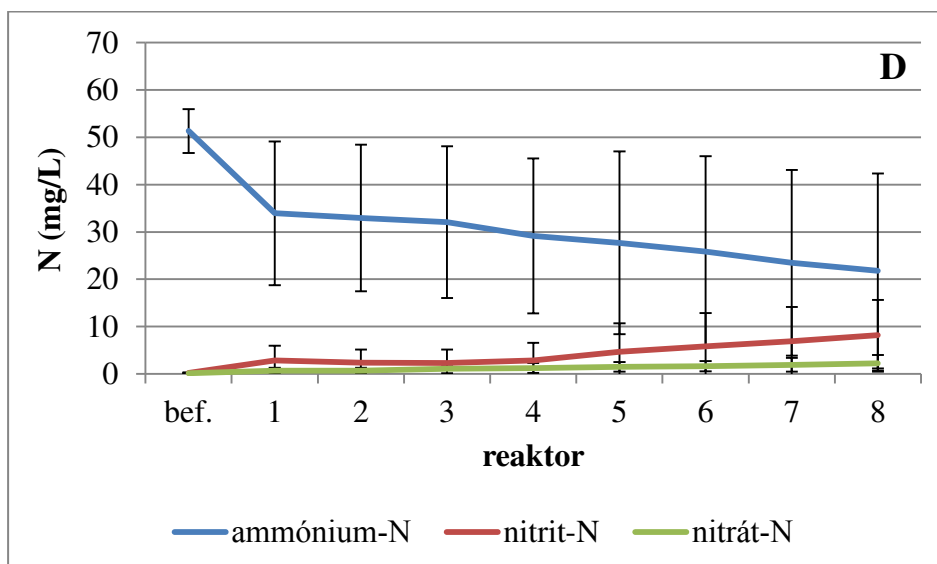
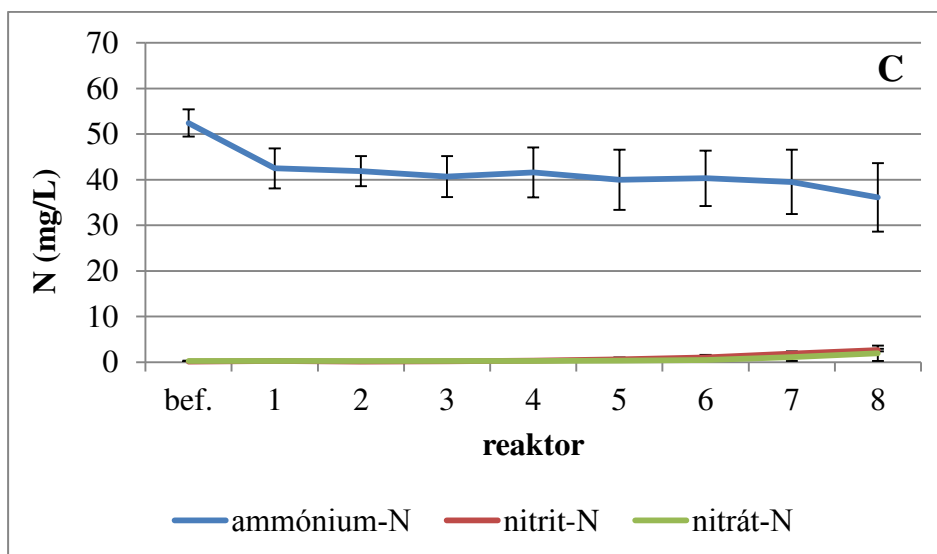
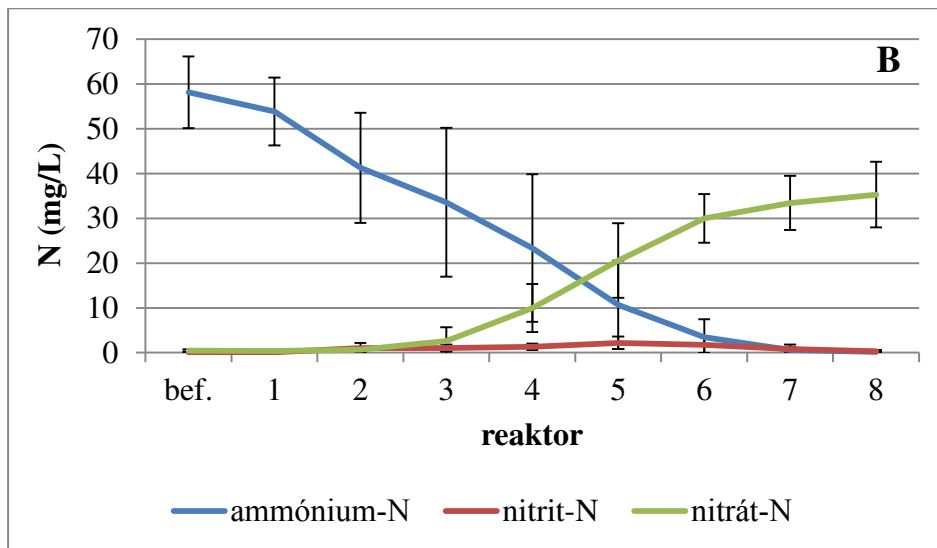
Ha áttekintjük a nitrogénvegyület-formák átlagos koncentrációjának alakulását az egyes kísérletek során (13. ábra), akkor láthatjuk, hogy a rendszerre érkező víz nitrogén-tartalmának

legnagyobb részét (55–70%-át) az ammónium-nitrogén adja, ez a négy kísérleti szakasz során rendre 57 ± 8 , 58 ± 8 , 52 ± 3 és 51 ± 5 mg/L ammónium-nitrogén koncentrációt jelentett a nyers szennyvízben (M16. táblázat). Az I. és III. kísérleti szakasz során ennek a nitrogénvegyület-formának a koncentrációja 40, illetve 31%-kal csökkent. A II. kísérleti szakasz során 99% fölötti volt az ammónium-nitrogén koncentrációjának csökkenése, ami együtt járt a nitrifikáció folyamatának beindulásával, vagyis a nitrát-ion koncentrációjának növekedésével. A 8. reaktorban a nitrát-nitrogén koncentrációja átlagosan 35 ± 7 mg/L volt. (Csekély mértékű nitrifikációt a 8. reaktorban az I. kísérleti szakasz során is megfigyeltem: a nitrát-nitrogén koncentrációja ekkor $7,9\pm 1,7$ mg/L-nek adódott.)

A IV. kísérleti szakasz eredményei – a hidraulikus terhelés folyamatos változtatása miatt – a többi kísérleti szakasz eredményeitől külön kezelendők. Az ammónium-nitrogén koncentrációjának feltűnően nagy szórása annak tudható be, hogy a hidraulikus terhelés ilyen léptékű növelésével a félüzemi szennyvízkezelő rendszer nem tudott megbirkózni. Az ammónium-nitrogén eltávolítási hatásfoka az első mintavételnél tapasztalt 99% fölötti értékről fokozatosan 10% alá csökkent az utolsó mintavétel idejére. A IV. kísérleti szakasz elején tapasztalt nitrifikáció – amelynek következtében az elfolyó szennyvízben 15–17 mg/L-re nőtt a nitrát-nitrogén koncentrációja az 1. reaktorban mért 0,2 mg/L-hez képest – hatásfoka a kísérleti szakasz végére fokozatosan leromlott (M17. táblázat).

A nitrit-nitrogén koncentráció (M18. táblázat) mind a nyers szennyvízben, mind a reaktorok szennyvizében kis értéket mutatott mind a négy kísérleti szakasz során. A II. és IV. kísérleti szakasz során a kaszkárendszer a 4.–8. reaktorában, a III. kísérleti szakasz során a 8. reaktorban érte el esetenként a 3–4 mg/L-es koncentrációt. A nitrit-nitrogén megjelenése arra utal, hogy az ammónium-nitrogén bontása megkezdődött.





13. ábra: Az ammónium-, nitrit- és nitrát-nitrogén koncentrációja a befolyó, nyers szennyvízben és a kaszkádrendszer egyes reaktoraiban az I. (A), a II. (B), a III. (C) és IV. (D) kísérleti szakasz során (átlagérték± SD)

A 21. táblázat az összes nitrogén koncentrációjának alakulását mutatja be a kaszkárendszerben az egyes kísérleti szakaszok során. (A mintavételenként mért TN koncentrációkat a melléklet M19. táblázata tartalmazza.) Az I., a III. és a IV. kísérleti szakaszban a kaszkárendszerre érkező szennyvíz összes nitrogén koncentrációja hasonlóan alakult, rendre 82 ± 8 , 87 ± 5 , illetve 78 ± 7 mg/L volt. A II. kísérleti szakaszban nemcsak a beérkező, nyers szennyvíz átlagos TN koncentrációja volt nagyobb, hanem annak fluktuációja is (103 ± 24 mg/L). A nyers szennyvízre vonatkoztatott TN eltávolítási határfok értékeket áttekintve (melléklet M20. táblázat) látható, hogy az összes nitrogén koncentráció csökkenése főként a kaszkárendszer első felében zajlik le, az 5.–8. reaktorban a TN eltávolítási határfok már nem változik jelentősen. A négy kísérleti szakasz során a kaszkárendszerben az összes nitrogén koncentrációja sorrendben 36, 55, 46 illetve 48%-kal csökkent. Bár ennek a nitrogénnek egy része a mikrobiológiai folyamatok során feltehetőleg sejtanyagga alakulva beépül a biofilmbe, feltételezhető, hogy a nitrogénvesztesség az 1.–4. reaktorokban zajló denitrifikációs folyamatoknak is részben betudható.

TN (mg/L)									
Kísérleti szakasz száma	Reaktor száma								
	nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
I.	82 ± 8	74 ± 2	62 ± 5	56 ± 6	54 ± 5	53 ± 3	53 ± 2	53 ± 2	53 ± 2
II.	103 ± 24	80 ± 11	60 ± 15	55 ± 16	51 ± 13	47 ± 10	48 ± 9	47 ± 9	47 ± 9
III.	87 ± 5	59 ± 3	57 ± 4	54 ± 5	54 ± 5	53 ± 3	53 ± 5	50 ± 6	47 ± 5
IV.	78 ± 7	53 ± 18	49 ± 18	45 ± 17	43 ± 17	43 ± 17	42 ± 17	41 ± 17	41 ± 17

21. táblázat: A TN koncentrációja (mg/L) a nyers szennyvízben és a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok ideje alatt (átlag \pm SD)

Ahhoz, hogy a kaszkárendszerben zajló szerves anyag és nitrogénvegyület átalakulási folyamatok okait megértsük, elengedhetetlen – a 19. táblázatban már ismertetett – üzemeltetési körülmények és az egyes reaktorok vizében jellemző oldott oxigén koncentrációk ismerete (22. táblázat). (A mintavételenkénti mért, részletes adatokat a melléklet M21. táblázata mutatja be.)

Oldott oxigén (mg/L)								
Kísérleti szakasz száma	Reaktor száma							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I.	$1,1\pm 1,1$	$2,2\pm 0,6$	$3,2\pm 0,7$	$3,1\pm 0,7$	$3,6\pm 0,6$	$4,1\pm 0,6$	$4,5\pm 0,6$	$5,4\pm 1,0$
II.	$1,5\pm 1,1$	n.m.	n.m.	$3,4\pm 1,3$	n.m.	$6,9\pm 0,7$	n.m.	$7,0\pm 2,0$
III.	$0,9\pm 1,4$	$0,5\pm 0,6$	$4,0\pm 1,4$	$3,9\pm 1,3$	$4,3\pm 1,3$	$4,5\pm 1,3$	$5,3\pm 1,3$	$5,3\pm 1,2$
IV.	$2,5\pm 1,0$	$3,2\pm 1,6$	$3,9\pm 1,6$	$4,2\pm 1,6$	$4,9\pm 1,9$	$5,4\pm 2,1$	$6,2\pm 2,5$	$6,3\pm 2,4$

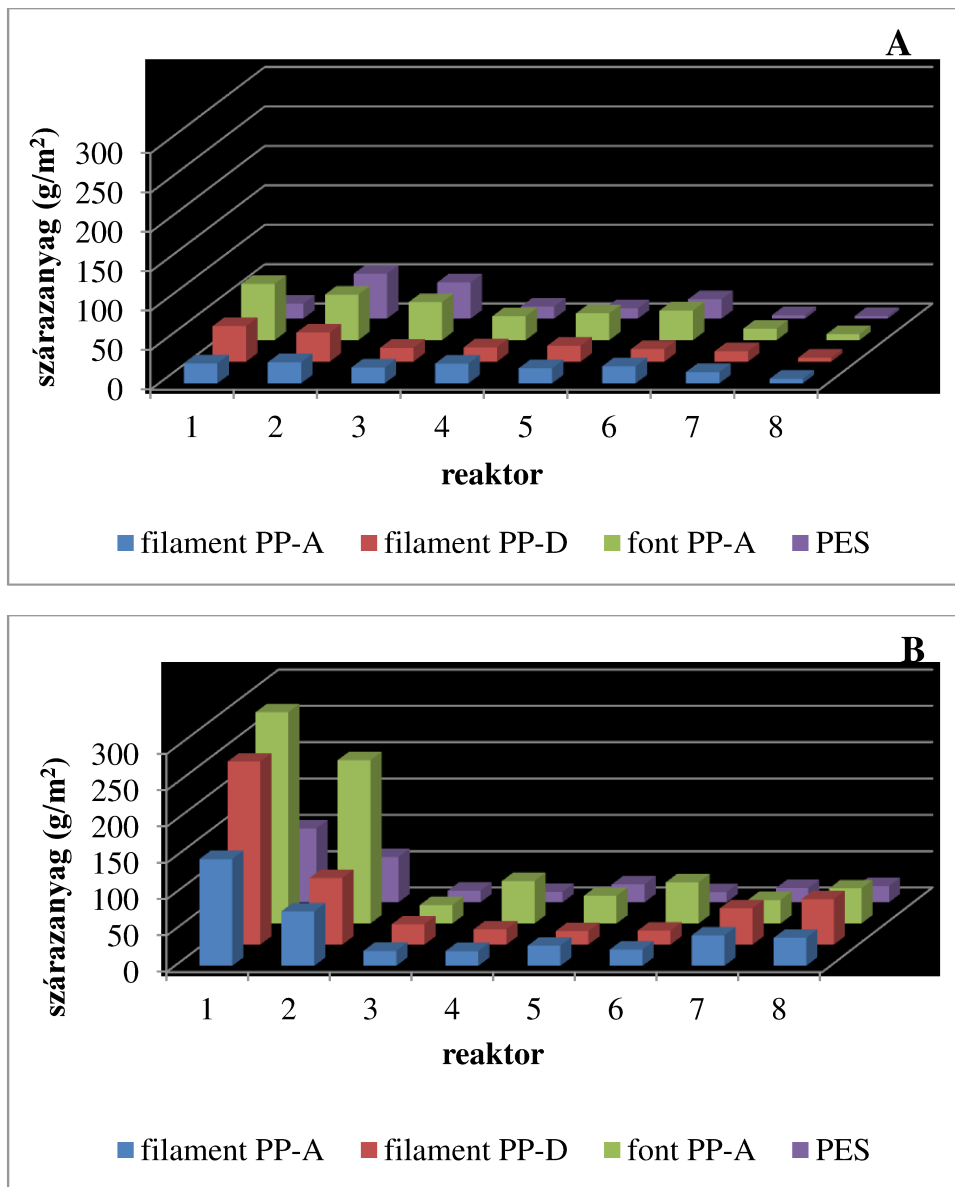
22. táblázat: Az oldott oxigén koncentrációja (átlagérték \pm SD; mg/L) a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok ideje alatt (n.m.: nem mért)

Megjegyzendő azonban, hogy a rendelkezésre álló oldott oxigén koncentráció értékek csak a reaktorok vizében található oldott oxigén mennyiségéről adnak tájékoztatást, de nem szolgáltatnak információt arról, hogy ennek mekkora része, milyen mélységig jut be az általam vizsgált hordozókon kialakult biofilmbe. Azt azonban a szakirodalom is megerősíti, hogy a fokozott légbevitel elősegíti az oxigén diffúzióját a biofilmben. Park és munkatársai szerint a stabil nitrifikáció eléréséhez szükséges, optimális oldott oxigén koncentráció 5,0 mg/L fölött van (Park és mtsai, 2008). A II. kísérleti szakaszban tapasztalt kedvező, 99% feletti ammónium-átalakulás tehát az intenzívebb levegőztetés következtében kialakuló nagyobb oldott oxigén koncentrációknak tudható be. Az eredmények ugyanakkor azt is igazolják, hogy a kellően nagy oldott oxigén koncentráció önmagában nem elegendő ahhoz, hogy a kaszkárendszerben jó hatásfokú nitrifikáció valósuljon meg. A nitrifikációhoz vezető mikrobiológiai folyamatok – a nitrifikálók lassúbb szaporodása miatt – ugyanis időigényesebbek, mint a szerves anyag lebontása. A IV. kísérleti szakasz alatt bekövetkező hidraulikus terhelés növelés és a lecsökkent tartózkodási idő nem volt kedvező nitrifikációért felelős mikroorganizmusok számára.

5.1.3 A műszál alapú biofilm hordozók kolonizációs képessége; a hordozókon kialakult biofilm fizikai-kémiai és mikrobiológiai jellemzése

5.1.3.1 A kolonizáció kezdeti szakaszának tanulmányozása

A I. kísérleti szakaszban a fizikai-kémiai vizsgálatok eredményei alapján kiválasztott négyféle műszál minta vett részt. A filament PP-A, a filament PP-D, a font PP-A jelű polipropilén és a PES rövidítéssel jelölt poliészter hordozókon megtelepedett biofilm egységnyi hordozófelületre átszámított mennyiségét az 1. és az 5. mintavétel alkalmával (a 3., illetve a 18. napon) a 14. *ábra* mutatja be. A biomassza tömegére kapott további adatok megtalálhatók a melléklet M22.-23. *táblázataiban*. A vízkémiai adatoknál megfigyelt tisztítás-technológiai funkció szerinti elkülönülés a biofilm mennyiségi adataiban is látható. Az 1.–3. – elsősorban a szerves anyag lebontásáért felelős – reaktorban nagyobb a megtelepedett biomassza mennyisége, mint a fennmaradó reaktorokban (4.–8.), ahol – megfelelő üzemeltetési körülmények meglétekor – nitrifikáció zajlik. A I. kísérlet során az első három reaktorban összesen 4276 g/m² biomassza telepedett meg, míg a következő öt reaktorban összesen 2776 g/m² (M23. *táblázat*).



14. ábra: A „kis hordozókon” egységnyi felületen megtelepedett biotassza mennyisége az I. kísérleti szakasz 3. (A) és 18. (B) napján

A mintavételenkénti átlagos biotassza tömegeket (M22. táblázat) összevetve megállapítottam, hogy a legnagyobb mennyiségű biofilm minden esetben a font polipropilén műszálon képződött. Az első három mintavétel alkalmával a filament PP-A hordozón volt a legkevesebb biofilm, a 4. és 5. mintavétel alkalmával a poliészter mintákon. A reaktoronkénti átlagadatokat elemezve szintén a font PP-A bizonyult a legjobban kolonizáló hordozónak (a 7. reaktor kivételével minden kaszkádelemben ezen a hordozón telepedett meg a legnagyobb tömegű biotassza). A reaktorok felében (1., 4., 7., 8.) a poliészter szál biofilmjének tömege volt a legkisebb.

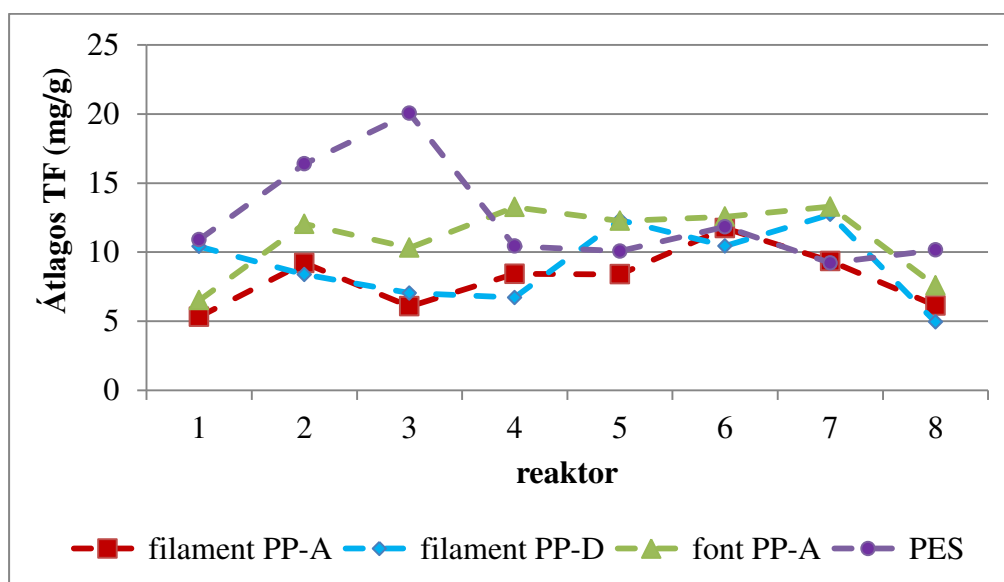
A hordozókon kialakult biofilmről további információt szolgáltatnak a szerves anyag tartalom adatok. A 23. táblázatban összefoglalt eredmények alapján megállapítható, hogy az egyes hordozók biofilmjei között nincs jelentős különbség ebben a tekintetben, a reaktorok tisztítás-

technológiai szempontú elkülönülése azonban itt is megállapítható. Az első két reaktorból vett biofilm minták szárazanyagának átlagos szerves anyag tartalma $62\pm 4\%$, a 4., 6. és 8. reaktorból származó mintáké $75\pm 2\%$. A különbség annak tudható be, hogy a reaktorsor elején még nagyobb a szennyvíz lebegőanyag koncentrációja és ennek a kisebb szerves anyag tartalmú lebegőanyagnak egy része kitapadhat a hordozókon.

Szerves anyag tartalom (%)					
Hordozó megnevezése	Reaktor száma				
	1.	2.	4.	6.	8.
filament PP-A	60	64	78	75	73
filament PP-D	61	66	79	76	75
font PP-A	59	65	75	74	75
PES	53	64	72	77	74

23. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza szerves anyag tartalma (%) az I. kísérleti szakasz során, néhány kiválasztott reaktorban

A biomassza fajlagos enzimaktivitásának alakulását a nyolc elemű kaszkárendszerben a 15. ábra szemlélteti. A polipropilén szálakon megtelepedett biomassza fajlagos enzimaktivitása a 4,9–13,3 mg TF/g között alakult. A poliészter hordozó biofilmjének enzimaktivitása az első három reaktorban kiemelkedett a többi vizsgált mintára mért adat közül, a 3. reaktorban elérte a 20 mg TF/g-ot is. A többi reaktorban a poliészter hordozó biofilmjének fajlagos enzimaktivitása hasonlóan alakult, mint a polipropilén szálak biofilmjeié.



15. ábra: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza átlagos fajlagos enzimaktivitásának alakulása az I. kísérleti szakasz idején

A biofilm szárazanyagban kifejezett mennyisége és a fajlagos enzimaktivitás szorzataként kiszámítható összes enzimaktivitás értékek (24. táblázat) a font PP-A hordozó biofilmjei esetében voltak a legnagyobbak ($633\pm 187 \text{ mg/m}^2$), a legkisebb értékeket a filament PP-A

esetében kaptam ($257 \pm 110 \text{ mg/m}^2$). Az összes aktivitás értékeket a tisztítás-technológiai funkciók függvényében vizsgálva font polipropilén előnye még szembetűnőbb: a reaktorsor elején (1.–3. reaktor) $901 \pm 400 \text{ mg/m}^2$ volt a hordozón kialakult enzimaktivitás. Ezekben a reaktorokban a legkisebb összes enzimaktivitása a filament PP-D jelű hordozó biofilmjének volt. A kaszkárendszer második felében (4.–8. reaktor) már kisebb volt a különbség a biofilmek összes enzimaktivitása között. A legnagyobb aktivitású a font PP-A műszál biofilmje volt, a legkisebb összes enzimaktivitás értékeket a filament PP-A biofilmjére kaptam.

Hordozó megnevezése	Összes enzimaktivitás (mg/m^2) (átlag \pm SD)		
	1.-8. reaktor	1.-3. reaktor	4.-8. reaktor
filament PP-A	257 ± 110	353 ± 250	190 ± 47
filament PP-D	303 ± 87	283 ± 43	303 ± 103
font PP-A	633 ± 187	901 ± 400	407 ± 483
PES	413 ± 47	527 ± 117	343 ± 43

24. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomasza összes enzimaktivitása (átlag \pm SD) az I. kísérleti szakasz idején

5.1.3.2 A kolonizáció egyensúlyi szakaszának vizsgálata

Az I. kísérleti szakaszban a biofilm száraz tömegére kapott eredmények alapján még nem volt egyértelműen eldönthető, hogy a 18 nap során a hordozókon megtelepedett biomasza elérte-e az egyensúlyi állapotát, ezért az egyensúlyi szakasz tanulmányozására egy 45 napig tartó újabb kísérleti szakaszt indítottam. A kísérletben a két polipropilén hordozó szerepelt (font PP-A és filament PP-A). A feldolgozandó mintaszám csökkentése céljából itt csak a 1., 2., 4., 6. és 8. reaktorba került kísérleti hordozó minta. A korábbi kísérlethez hasonlóan, minden mintavételi alkalomra egy-egy keret került a felsorolt reaktorokba, az öt mintavételi alkalomra szánt öt keretet egymástól egyenlő távolságra helyeztem el a reaktoron belül.

A kísérleti hordozómintákról nyert biofilm mintavételenkénti átlagát bemutató 25. táblázat adataiból kiderül, hogy míg az I. kísérleti szakasz során az idő előrehaladtával az adott mintavételi napon kinyert összes száraz biofilm tömeg növekvő trendet mutatott, addig a II. kísérleti szakasz ideje alatt sokkal nagyobb volt a fluktuáció. A legkisebb biofilm tömegeket – mindkét vizsgált hordozó esetében – a 4. mintavétel alkalmával (29 nappal a hordozók telepítése után) mértem, a legnagyobb szárazanyagban kifejezett mennyisége a 3. mintavétel alkalmával (21 nap után) kinyert biofilmeknek volt, mind a két polipropilén hordozó esetében. Ennek oka a kaszkárendszerre érkező nyers szennyvíz minőségében megfigyelhető jelentős mértékű ingadozás lehet, a II. kísérleti szakasz során ugyanis a nyers szennyvíz KOI és TSS átlag- és szórásértékei jóval nagyobbak voltak, mint az I. kísérleti szakaszban.

A melléklet M25. táblázatában bemutatott részletesebb adatokból az is megállapítható, hogy a nagyobb mennyiségű biofilm – az I. kísérleti szakaszban tapasztaltakhoz hasonlóan – itt is a

reaktor sor elején (1. és 2. reaktor) lévő hordozókon telepedett meg. Az 1. és 2. reaktorban a kísérlet teljes időtartama alatt 1660 g/m^2 biomasszát nyertem ki a kísérleti hordozókról, a 4., 6. és 8. reaktorokból származó hordozók esetében ez az érték 848 g/m^2 volt (M26. táblázat).

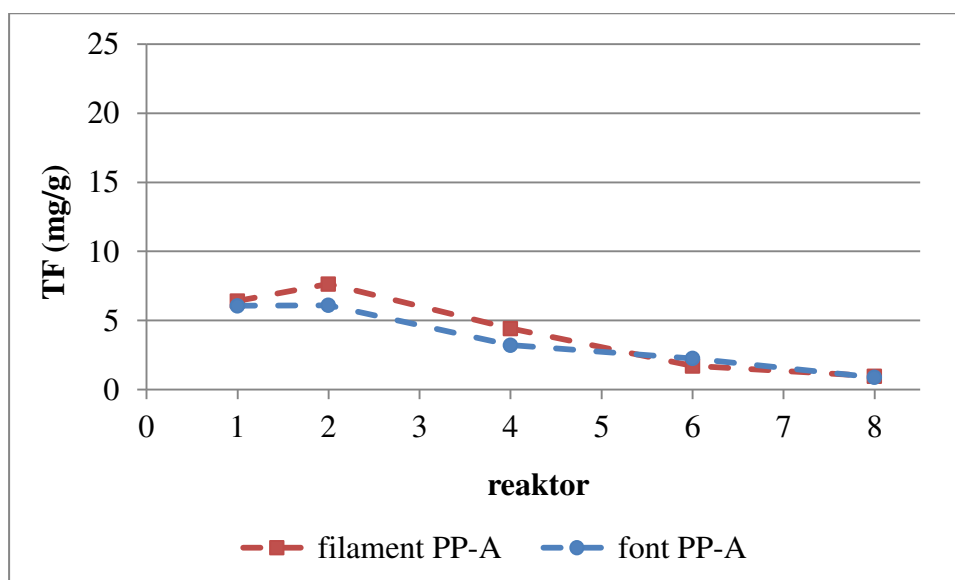
Biofilm száraz tömege (g/m^2)					
Hordozó megnevezése	Mintavétel száma				
	1	2	3	4	5
filament PP-A	37±42	33±20	63±74	19±16	57±29
font PP-A	70±106	49±42	76±53	38±38	59±28

25. táblázat: A hordozók egységnyi felületén megtelepedett biomassza mennyiségének mintavételenkénti átlag és szórás adatai a II. kísérleti szakasz során

Az I. kísérleti szakaszhoz hasonlóan itt is egyértelmű, hogy a font PP-A mintán nagyobb mennyiségű biomassza képződött, mint a filament PP-A hordozón. Ugyanakkor azonban, ha összevetjük a kétféle hordozón az I. és II. kísérleti szakaszban, azonos idő eltelte után megtelepedett biomassza tömegét (M27. táblázat), akkor azt is megállapíthatjuk, hogy a filament PP-A mintán kialakult élőbevonat tömege kb. azonos volt a két kísérleti szakaszban, a font polipropilén esetében azonban a II. kísérleti szakaszban – 14, illetve 21 nap után – kisebb mennyiségű biofilmet nyertem ki a hordozóról, mint az I. kísérleti szakaszban 14, illetve 18 nap után. Ebből arra következtethetünk, hogy a font polipropilénekn ugyan nagyobb mennyiségű biomassza kolonizálódik, de ez érzékenyebb a szennyvíz minőségében bekövetkező változásokra. A két kísérleti szakaszban vett biofilm minták tömege közötti különbségek vélhetően abból adódnak, hogy a II. kísérleti szakasz során kisebb térfogatáram és intenzívebb levegőztetés volt jellemző.

A II. kísérleti szakasz biofilm mintáiból is végeztem szerves anyag tartalom meghatározásokat, mivel azonban ebben a kísérletben kevesebb biomasszát sikerült a hordozókról kinyerni, a méréseket az 1., 2. és 4. reaktor biofilm mintáinak egy részéből tudtam csak elvégezni. Az eredmények (M28. táblázat) alapján megállapítottam, hogy a II. kísérleti szakasz biofilmjeinek a szárazanyag százalékában kifejezett szerves anyag tartalma valamivel kisebb, mint az I. kísérleti szakaszban vett biofilm mintáké, ennek magyarázata a II. kísérleti szakasz során mért nagyobb lebegőanyag koncentráció lehet, a lebegőanyag egy része ugyanis kitapadhat a hordozón. A két vizsgált hordozó biofilmjeinek szerves anyag tartalma között ebben a kísérleti szakaszban sem tapasztaltam jelentős különbséget.

A szerves anyag tartalom meghatározására irányuló vizsgálatokhoz hasonlóan esetenként a fajlagos enzimaktivitás mérések (16. ábra) elvégzését is akadályozta az a tény, hogy kis mennyiségű biofilm képződött a kísérleti hordozókon.



16. ábra: Az 1., 2., 4., 6. és 8. reaktorokban elhelyezett „kis hordozókon” megtelepedett biomassza fajlagos enzimaktivitásának alakulása a II. kísérleti szakasz idején

Az I. kísérleti szakaszban mértnél kisebb – 0,9–7,6 mg TF /g közötti – fajlagos enzimaktivitás értékeket kaptam a II. kísérleti szakasz biofilm mintái esetében. A kétféle vizsgált hordozó enzimaktivitása között nem volt jelentős különbség. A tisztítás-technológiai sorban előre haladva csökkent a biomassza fajlagos enzimaktivitása.

Ha a II. kísérleti szakasz biofilmjeire kiszámított összes enzimaktivitás értékeket (26. táblázat) összevetjük a I. kísérleti szakaszban kapott eredményekkel, akkor azt láthatjuk, hogy a filament PP-A hordozó biofilmjeinek összaktivitása a kaszkárendszer elején nagyobb, mint az I. kísérleti szakasz idején volt, a reaktorsor egészét tekintve azonban nem volt jelentős különbség a két kísérleti szakasz eredménye között. A font PP-A esetében a II. kísérleti szakasz során mért értékek jóval kisebbek, mint az I. kísérleti szakaszban voltak, ez elsősorban annak köszönhető, hogy a II. kísérleti szakaszban a font polipropilénről kinyert biofilm mennyisége (szárazanyagban kifejezve) kisebb volt, mint az I.-ben. A kétféle polipropilén hordozó között összes enzimaktivitás tekintetében nem volt jelentős különbség.

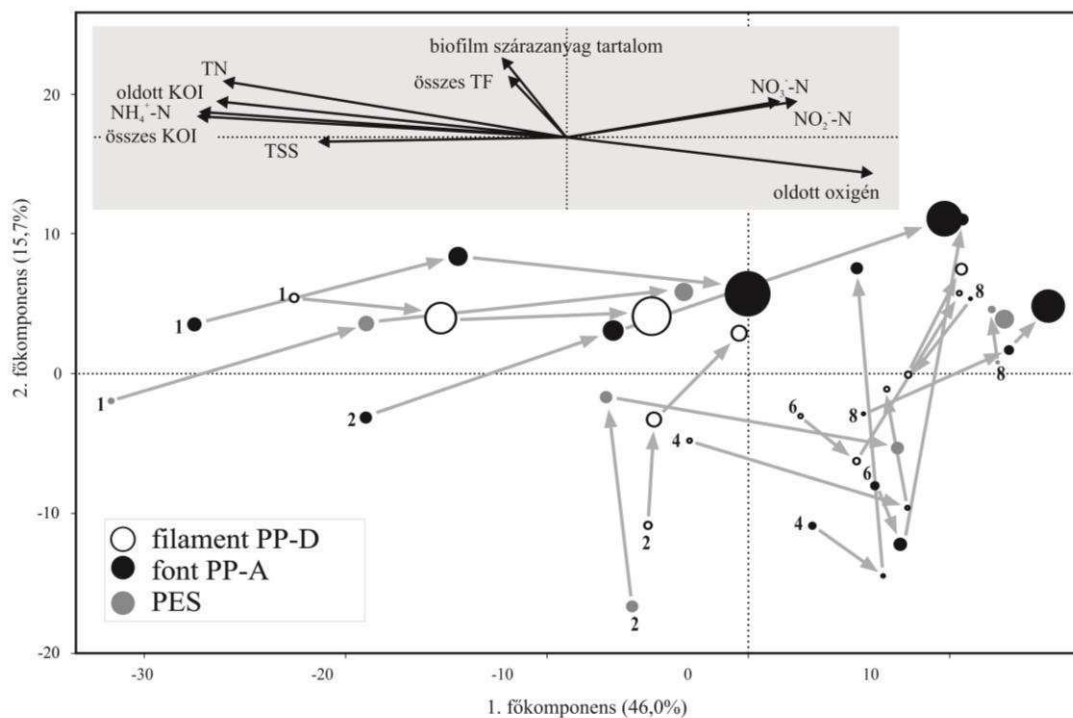
Hordozó megnevezése	Összes enzimaktivitás (TF mg/m ²)		
	1.-8. reaktor	1., 2. reaktor	4., 6., 8. reaktor
filament PP-A	253±270	500±527	87±100
font PP-A	420±307	553±313	137±143

26. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza összes enzimaktivitása a II. kísérleti szakasz idején

5.1.3.3 A hordozókon kialakult biofilmek mikromorfológiai és molekuláris mikrobiológiai vizsgálatának eredményei

Az I. és II. kísérleti szakasz biofilmjeimre elvégzett szárazanyagban kifejezett tömeg, enzimaktivitás és T-RFLP vizsgálatok eredményei alapján – a kaszkárendszer szennyvizének

néhány paraméterére (összes és oldott KOI, lebegőanyag, összes nitrogén és szerves nitrogénvegyület-formák, oldott oxigén) kapott adatok felhasználásával – főkomponens analízist végeztünk, melynek eredményeit a 17. ábrán szemléltettem. (Az ábrán az 1., a 3. és az 5. mintavétel (azaz a 3, 10, 18 napos biofilmek) adatai szerepelnek.) Az ábrán látható körök egy-egy kis hordozóról származó biofilm mintát szemléltetnek, a mintákat összekötő nyilak baktériumközösség változását szemléltetik az időben előre haladva. A körök mérete arányos az adott hordozóról kinyert biofilm mennyiségével. Az ábrát áttekintve megállapíthatjuk, hogy a kisebb sorszámú (1. és 2.) reaktorokból származó biofilm minták elválnak a 4., 6. és 8. reaktorból kinyert biofilmektől. Az 1. és 2. reaktor biofilmjei a nagyobb összes és oldott KOI, nagyobb lebegőanyag, összes nitrogén és ammónium-nitrogén koncentrációkkal korrelálnak, míg a kaszkádrendszer nagyobb sorszámú reaktoraiból származó biomassa inkább a nagyobb nitrit- és nitrát-ion koncentrációval, valamint a nagyobb oldott oxigén koncentrációkkal mutat összefüggést. A nagyobb biofilm tömeg és a nagyobb összes enzimaktivitás adatok szintén az első két reaktor biofilmjeire jellemzők leginkább.



17. ábra: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassa baktériumközösségeinek változása az I. kísérlet során a T-RFLP, valamint a vízkémiai és biofilm vizsgálatok eredményeiből készített főkomponens analízis alapján

A T-RFLP vizsgálatok alapján kiszámított diverzitás indexeket a 27. táblázat és a melléklet M24. táblázata tartalmazza. A reaktorokra lebontva kiszámított diverzitás indexek tanúsága szerint a tisztítás-technológiai sorban előre haladva nő a biofilm minták mikrobaközösségeinek diverzitása. Ez valószínűleg azzal indokolható, a nagyobb sorszámú reaktorokban a szerves anyag bontását végző mikroorganizmusok mellett autotróf nitrifikálók is megjelentek. A

hordozó szerinti csoportosítás rámutat arra, hogy a polipropilén hordozók biofilmjeinek diverzitása nagyobb, mint a poliészter hordozón megtelepedett élőbevonaté. Az I. kísérletben résztvevő háromféle polipropilén hordozó közül a filament PP-A és a font PP-A változatokra készült T-RFLP vizsgálat, ezek diverzitása között jelentős különbség nincs. A diverzitás indexek a biofilm kora szerint is kiszámításra kerültek (ld. melléklet M24. *táblázat*), ezek az adatok arra is rámutatnak, hogy a biofilm diverzitása nőtt a 18 nap alatt.

Diverzitás index	Reaktor szerint					Hordozó szerint		
	1	2	4	6	8	filament PP-D	font PP-A	PES
Shannon-index (H)	3,165± 0,456	3,292± 0,374	3,377± 0,338	3,714± 0,337	3,732± 0,077	3,491± 0,355	3,484± 0,408	3,193± 0,519
Simpson-index (D)	0,907± 0,054	0,927± 0,032	0,934± 0,025	0,953± 0,018	0,961± 0,004	0,941± 0,028	0,937± 0,038	0,909± 0,058

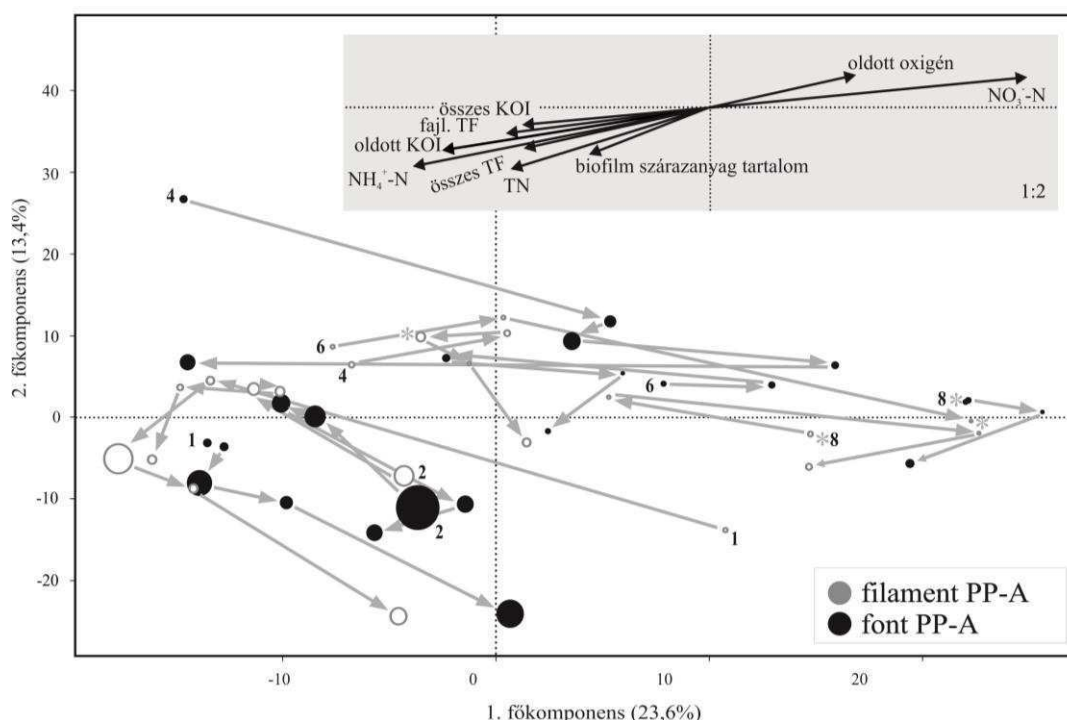
27. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza reaktor és hordozó szerinti csoportosításban kiszámított diverzitás indexei (átlagérték±SD) az I. kísérleti szakasz idején

Összegezve az I. kísérleti szakasz eredményeit megállapítottam, hogy a kaszkárendszer első három reaktora mind a hordozókon kialakult biofilmek tulajdonságai, mind a szennyvíz jellemzői tekintetében eltérést mutat a reaktorsor további öt egységétől. Az 1.–3. reaktorban zajlik a szerves anyagra jellemző KOI, a lebegőanyag és ammónium-ion eltávolítása, ezekben a reaktorokban a hordozókon nagyobb mennyiségű és összaktivitású biofilm alakul ki, mint az 4.–8. reaktorokban. A reaktorsor „második felében” – a kis oldott oxigén koncentrációk és rövid tartózkodási idő miatt – csak mérsékelten sikerült nitrifikációt megvalósítani. Az azonban a Shannon- és Simpson-diverzitás indexek reaktoronkénti bontásban kiszámított értékeiből is kiderül, hogy a 6. és 8. reaktorok mikrobaközösségeinek diverzitása nagyobb, mint az 1. és 2. reaktor esetében. A főkomponens analízis eredményei arra is rámutattak, hogy a vizsgált hordozók biofilmjei az idő előrehaladtával folyamatosan változnak.

Mind a biofilm tömege, mind összes enzimaktivitás tekintetében a font PP-A hordozó biofilmjeire kaptam a legnagyobb értékeket és az ezen a hordozón megtelepedett mikrobaközösség diverzitása is a legnagyobbak között volt, ennek alapján nem volt kérdéses, hogy ezzel a műszál típusal érdemes további kolonizációs kísérleteket végezni. Tekintettel arra, hogy a kaszkárendszerben a kísérletek ideje alatt a filament PP-A műszál töltötte be a nagy hordozó szerepét, úgy határoztam, hogy a további kolonizációs kísérletekben ennek a hordozónak a kolonizáló képességét vetem össze a – több paraméter tekintetében kiemelkedőnek bizonyuló – font PP-A kolonizációs sajátosságaival.

A főkomponens analízist a II. kísérleti szakasz során kapott eredményekre (szennyvíz és biofilm kémiai jellemzői, T-RFLP vizsgálat eredményei) is elkészítettük (18. *ábra*). (Az I.

kísérleti szakaszból készített ábrához képest a biofilm és a szennyvíz jellemzőit jelképező vektorokat itt 1:2 arányban lekicsinyítettük.) Ezen az ábrán minden kör egy biofilm mintát jelképez, a körök mérete arányos a biofilm szárazanyag-tartalmával. (A * a biofilm minta hiányát jelzi, ezekben az esetekben nem képződött a T-RFLP vizsgálat elvégzéséhez elegendő mennyiségű biofilm vagy a mikrobiológiai vizsgálatok céljára vett mintából nem tudunk elegendő mennyiségű DNS-t izolálni.) Az ábrán a baktériumközösség változásait az adott hordozóról különböző mintavételi időpontokban (7, 14, 21, 29, illetve 45 napot követően) kinyert biofilm mintákat jelképező köröket összekötő nyilak segítségével követhetjük.



18. ábra: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza baktériumközösségeinek változása a II. kísérlet során a T-RFLP, valamint a vízkémiai és biofilm vizsgálatok eredményeiből készített főkomponens analízis alapján

A különböző reaktorokból származó biofilmek szétválása itt is megfigyelhető. Azok a biofilmek, amelyek az 1. és 2. reaktorból származnak, oda csoportosulnak, ahová a nagyobb KOI, TN és ammónium-nitrogén koncentrációt jelző nyilak mutatnak, illetve ezeknek a biofilmeknek nagyobb a szárazanyag-tartalma és az összes enzimaktivitása is. A 4., 6. és 8. reaktorból származó minták azonban a nagyobb oldott oxigén és nitrát-nitrogén koncentrációt jelző vektorokkal azonos irányban helyezkednek el az ábrán.

A II. kísérleti szakasz során kinyert biofilm minták diverzitás indexei (28. táblázat) és melléklet M29. táblázat) alapján megállapítható, hogy 2 hét elegendő volt a biofilm egyensúlyi állapotának eléréséhez, mivel a 14. naptól kezdve a diverzitás indexek már nem változnak számottevően. Megállapítható továbbá az is, hogy a kétféle vizsgált hordozón kialakult

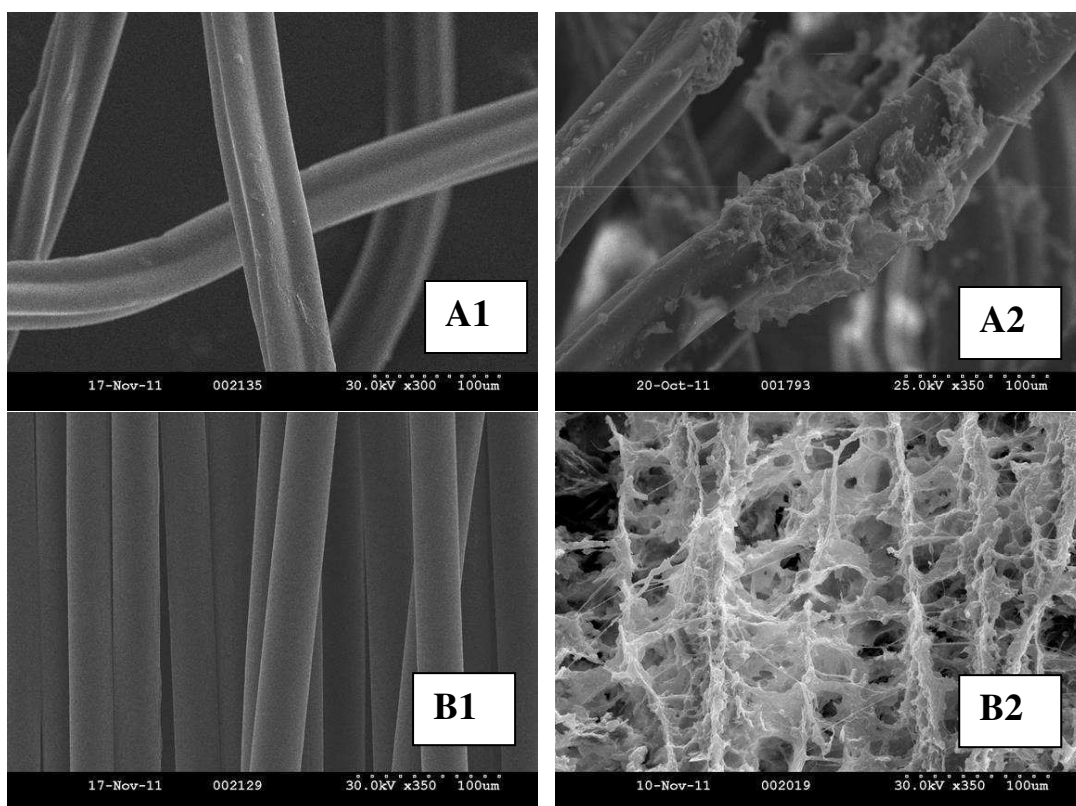
előbevonat diverzitása között csak minimális a különbség. A reaktoronként számított diverzitás indexekből (M29. táblázat) arra következtethetünk, hogy vizsgált reaktorok közül a 2.-ban és a 8.-ban alakult ki a legváltozatosabb, a 4.-ben a legkevésbé változatos összetételű mikrobaközösség.

Diverzitás index	Hordozó szerint		A biofilm kora (nap) szerint				
	filament PP-A	font PP-A	7	14	21	29	45
Shannon-index (H)	3,862 ±0,130	3,878 ±0,232	3,772 ±0,355	3,844 ±0,099	3,903 ±0,097	3,838 ±0,126	3,965 ±0,156
Simpson-index (D)	0,964 ±0,007	0,965 ±0,013	0,958 ±0,021	0,966 ±0,004	0,967 ±0,006	0,963 ±0,006	0,967 ±0,006

28. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza hordozó szerinti és biofilmkor szerinti csoportosításban kiszámított diverzitás indexei a II. kísérleti szakasz idején

A II. kísérleti szakasz biofilm mintáinak diverzitás indexei – mind az egyes reaktorokat, mind a hordozókat összevetve – nagyobbak, mint az I. kísérleti szakasz képződött biomasszára számított értékek. Ez a hosszabb kísérleti időtartam mellett azzal is magyarázható, hogy hosszabb tartózkodási idő segítette a lassabb növekedésű baktériumfajok elszaporodását is.

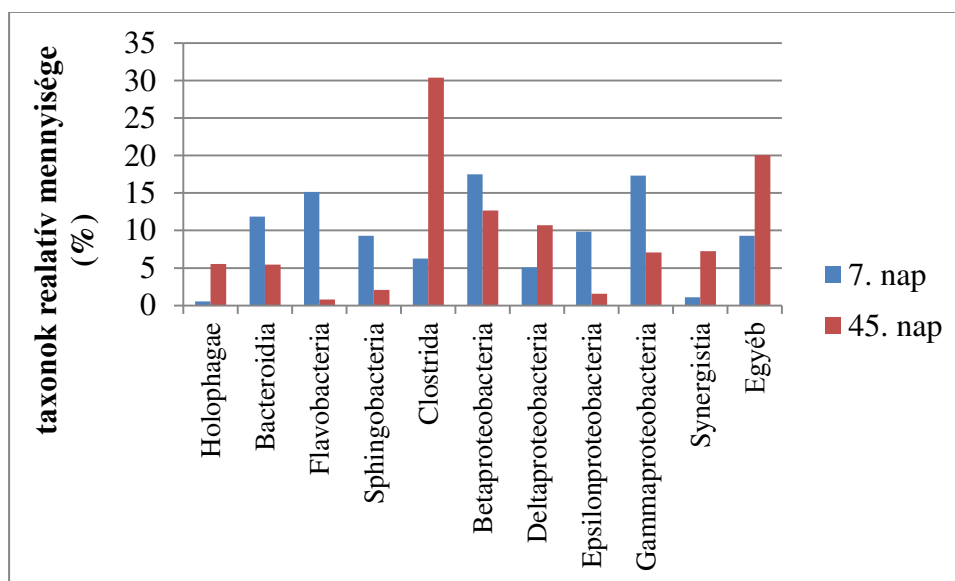
A II. kísérleti szakasz hordozó mintáiról pásztázó elektronmikroszkópos felvételek is készültek (19. ábra).



19. ábra: A filament PP-A (A1, A2) és a font PP-A (B1, B2) hordozókról készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek

Az ábra a filament PP-A és a font PP-A hordozók kolonizáltalan (A1, B1) és kolonizált állapotát (A2, B2) hasonlítja össze. Amíg a filament PP-A hordozón a biofilm csomókban, foltokban jelent meg, addig a font PP-A műszál biofilmje speciális mintázatot mutat: a biofilm egyes egységeit horizontális és vertikális kapcsolatok kötik össze.

Az I. és II. kísérleti szakaszban egyaránt legnagyobb mennyiségű biomasszát kolonizáló font PP-A műszálon kialakult biofilmek közül két mintából piroszekvenálást végeztek az ELTE Mikrobiológiai Tanszékén. Mindkét minta az 1. reaktorból származott, az egyiket a 7., a másikat a 45. napi mintavételezés során vettem a font PP-A hordozóról. A kolonizáció kezdeti szakaszából származó és az érett biofilm minta közösségeinek összetétele között jelentős különbségeket tapasztaltunk (20. ábra). A kolonizáció előrehaladtával csökkent az Epsilonproteobacteria, Flavobacteria és Sphingobacteria taxonok relatív gyakorisága és nőtt a Clostridia, Synergistia és Holophagae taxonoké. A 7 napos biofilmben a Flavobacterium (Flavobacteria), Arcobacter (Epsilonproteobacteria) és a Pseudomonas (Gammaproteobacteria) voltak a domináns nemzetségek, rendre 11,2, 9,5 és 6,6% aránnyal. A 45 napos, érett biofilmben a Desulfomicrobium (Betaproteobacteria) és Anaerovorax (Firmicutes) voltak jelen a legnagyobb, 6,6 és 5,4% arányban. A két biofilm mintában azonosított további nemzetségeket a melléklet M30. táblázata részletezi.



20. ábra: A különböző taxonok relatív mennyisége a font PP-A hordozó 7 és 45 napos biofilmjeiben

A II. kísérleti szakasz tapasztalatait összegezve megállapítottam, hogy – a diverzitás indexek tanúsága szerint – 14 nap elegendő a kolonizáció egyensúlyi szakaszának beálltához. Az üzemeltetési paraméterek megfelelő beállításának köszönhetően sikerült a kaszkárendszerben nitrifikációt megvalósítani. A fluktáló szennyvíz összetétel a hordozókon kialakult biofilm mennyiségében is ingadozásokhoz vezetett. Az I. kolonizációs kísérlethez hasonlóan ebben a kísérleti szakaszban is nagyobb mennyiségű biofilm alakult ki a kaszkárendszer elején

található reaktorokban, mint a 4.–8. műveleti egységekben. Az a korábbi megfigyelés, hogy a font PP-A hordozón alakul ki nagyobb mennyiségű biomassza, ebben a kísérleti szakaszban is megerősítést nyert. Az összes enzimaktivitás tekintetében azonban nem volt olyan egyértelmű ennek a hordozónak a fölénye, mint az I. kolonizációs kísérletben.

5.1.3.4 A reaktorokban elhelyezett nagyméretű hordozók és a vizsgált hordozóminták egyidejű telepítését követően végzett kolonizációs vizsgálatok adatai

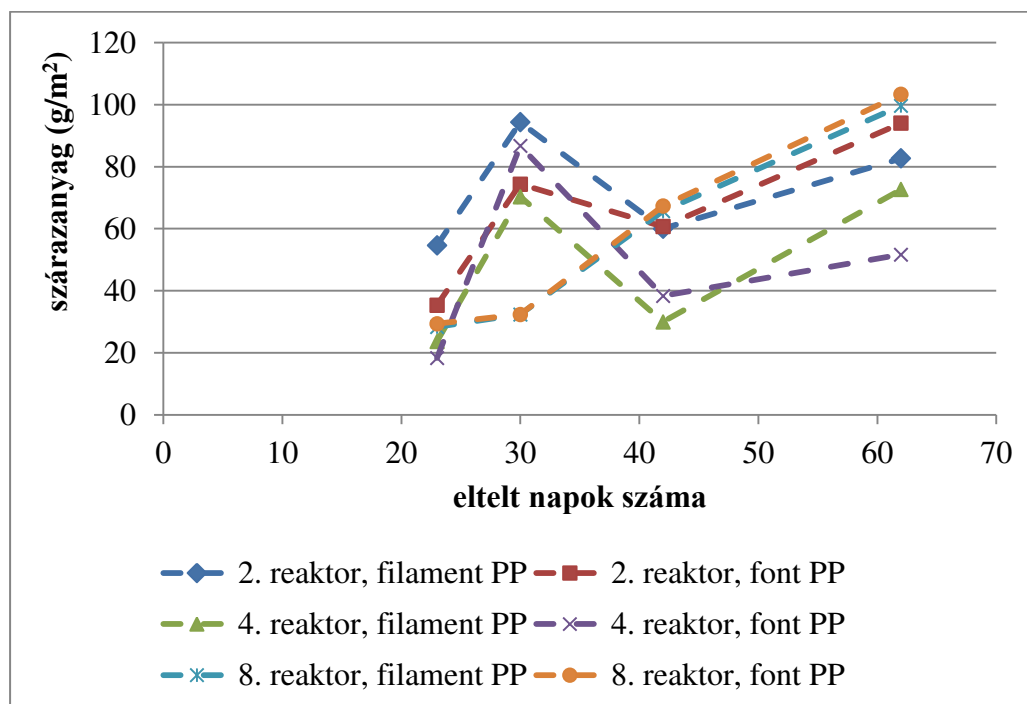
A III. kolonizációs kísérlet során a vizsgálatban részt vevő reaktorok számát tovább szűkítettem. A 2., a 4. és 6. reaktorba telepítettem hordozómintákat a „nagy hordozó” behelyezésével egy időben, azzal a céllal, hogy a kétféle polipropilén hordozó és a nagy hordozó együttes kolonizációját tanulmányozni tudjam. Az előző két kísérleti szakaszhoz hasonlóan minden mintavételi alkalomra egy hordozókeretet készítettem egy-egy reaktorba. A III. kísérleti szakaszban nemcsak a kis hordozómintákon kialakult élőbevonatból vettem mintákat, hanem a nagy hordozó biomasszáját is mintáztam. Tekintettel arra, hogy a nagy hordozót az egyes mintavételek alkalmával nem teljes egészében emeltem ki, hanem csak a biomassza egy kis részét távolítottam el a hordozó felület kb. 10 cm²-es darabjáról, erre a hordozóra vonatkozóan biofilm tömeg adatokkal nem rendelkezem, vizsgáltam azonban a kinyert biofilm fajlagos enzimaktivitását és mikrobaközösségek szerkezetében bekövetkezett változásokat T-RFLP módszerrel.

Hordozó megnevezése	Reaktor	Száras biofilm tömeg (g/m ²)					
		21 nap (II. kísérlet)	23 nap (III. kísérlet)	29 nap (II. kísérlet)	30 nap (III. kísérlet)	45 nap (II. kísérlet)	42 nap (III. kísérlet)
filament PP-A	2.	50	3	27	28	43	10
	4.	50	10	10	7	39	1
	8.	11	5	8	4	27	3
font PP-A	2.	99	12	91	13	44	6
	4.	87	1	28	17	43	5
	8.	50	3	27	28	43	10

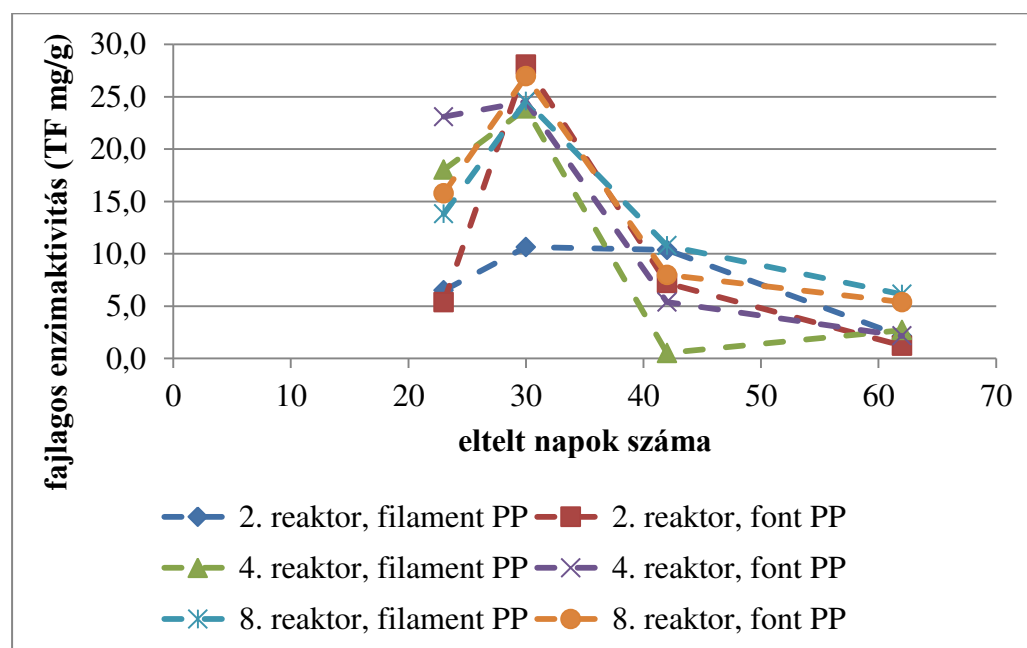
29. táblázat: A II. és III. kísérleti szakasz során kinyert, „azonos korú” biofilmek mennyiségének összevetése

A II. és III. kísérleti szakaszban vett, „azonos korú” és ugyanolyan hordozóról származó biofilm minták szárazanyagban kifejezett mennyiségeit összevetve (29. táblázat) megállapítható, hogy a III. kísérleti szakaszban vett biofilm minták mennyisége minden esetben elmaradt a II. kísérleti szakasz kb. azonos időben, ugyanarról a hordozótípusról, ugyanabból a reaktorból kinyert biomassza mennyiségétől. Ebből arra következtettem, hogy az eddigi kísérleti szakaszok során a nagy hordozón jelenlévő biomassza segítette a kis hordozók kolonizációját. Mivel ebben a kísérletben a nagy hordozó a kis, kísérleti hordozómintákkal egyszerre került a reaktorokba ez az „átoltó hatás” nem érvényesülhetett. A III. kísérleti

szakaszban is beigazolódott az, hogy a font PP-A hordozó nagyobb mennyiségű biomasszát képes kolonizálni, mint a filament PP-A.



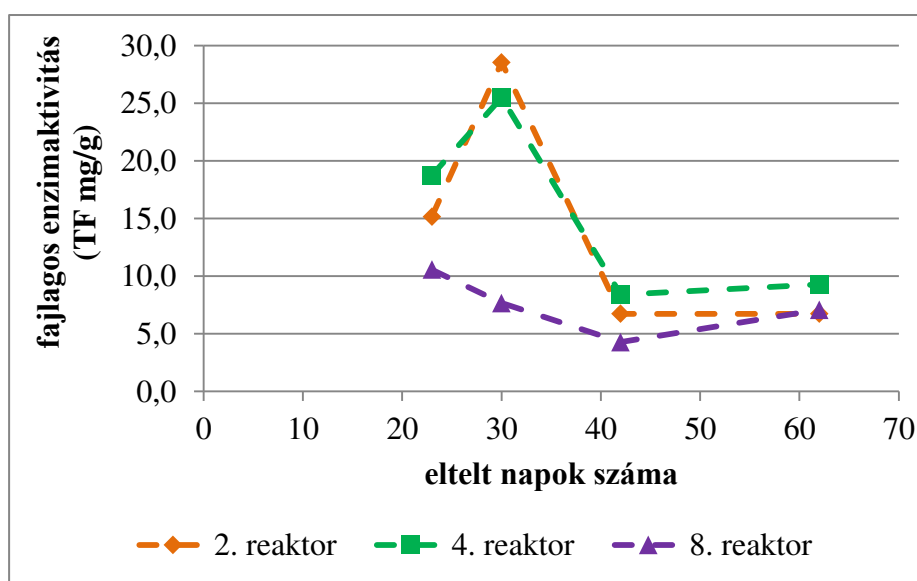
21. ábra: A kis hordozókon megtelepedett biofilm szárazanyagban kifejezett mennyiségének alakulása a III. kísérleti szakasz során



22. ábra: A kis hordozókon megtelepedett biofilm fajlagos enzimaktivitásának alakulása a III. kísérleti szakasz során

Amint az a biofilm szárazanyagban kifejezett mennyiségének és fajlagos enzimaktivitásának alakulását bemutató ábrákról (21. és 22. ábra) kiderül, a 30. napot követően a 2. és 4. reaktorból származó biofilm minták tömege lecsökkent és ugyanebben az időszakban az összes biofilm mintának csökkent a fajlagos enzimaktivitása is. Bár a biofilm mennyiségére mért

adatok trendje a 42. napi 3. mintavételt követően még visszafordult és újra növekedést mutatott, a fajlagos enzimaktivitás értékek már nem változtak számottevően. Mindez annak tudható be, hogy a nem sokkal a 30. napon zajló 2. mintavételt megelőzően a kaszkárendszer üzemletetésében bekövetkezett egy technikai probléma, ami a kaszkárendszer reaktoraiban átmenetileg oxigénhiányos állapotot eredményezett. A kialakult helyzet miatt eredeti kísérleti terveimen módosítottam és annak vizsgálatát tűztem ki célul, hogy milyen változások következnek be biofilm képződés folyamatában és a kialakult biofilm tulajdonságaiban egy üzemzavart követően.

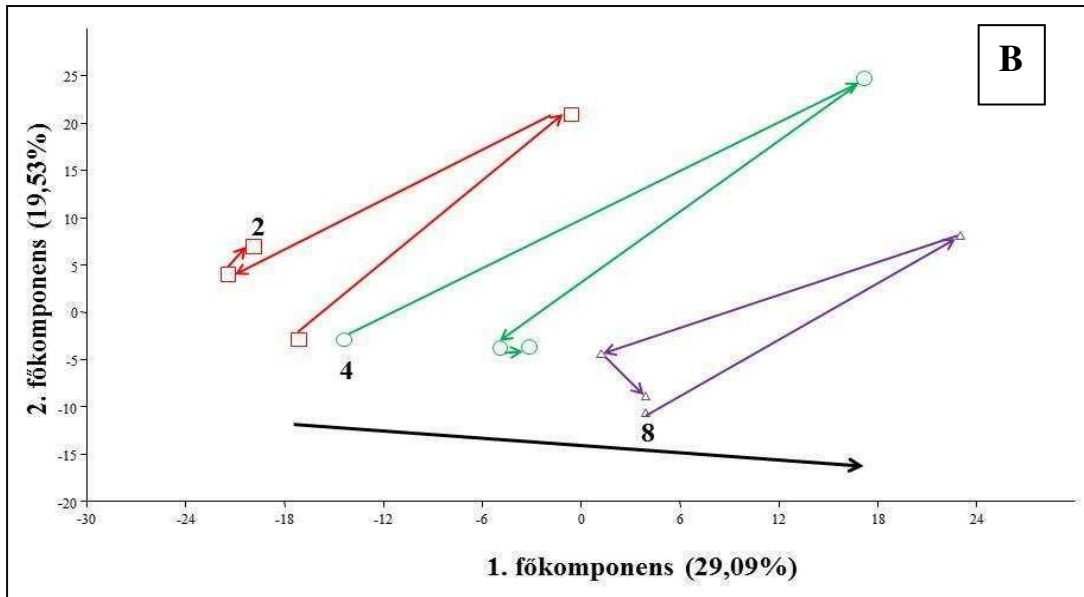
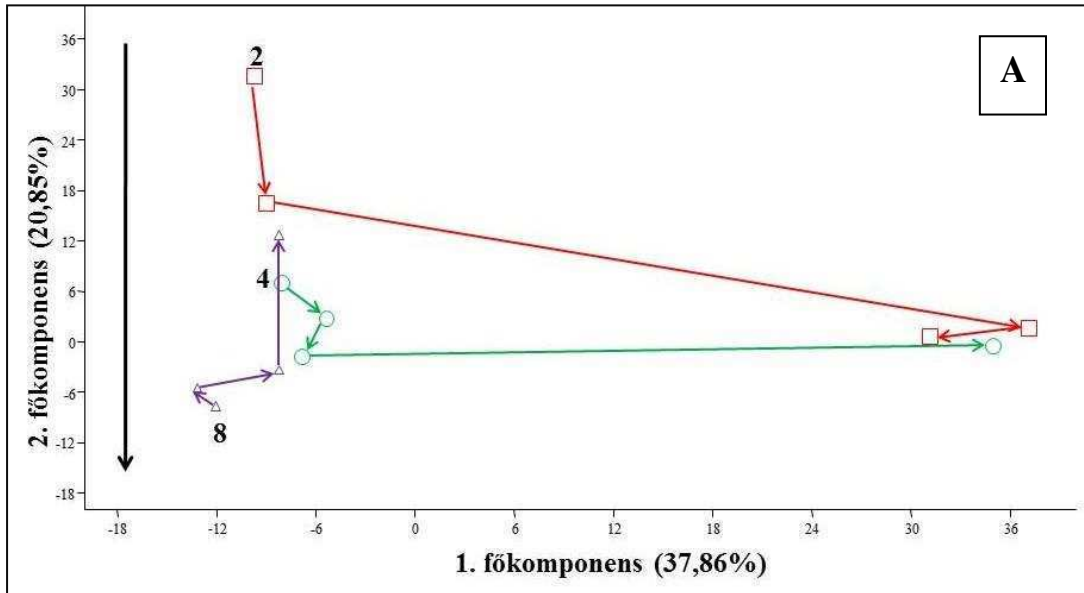


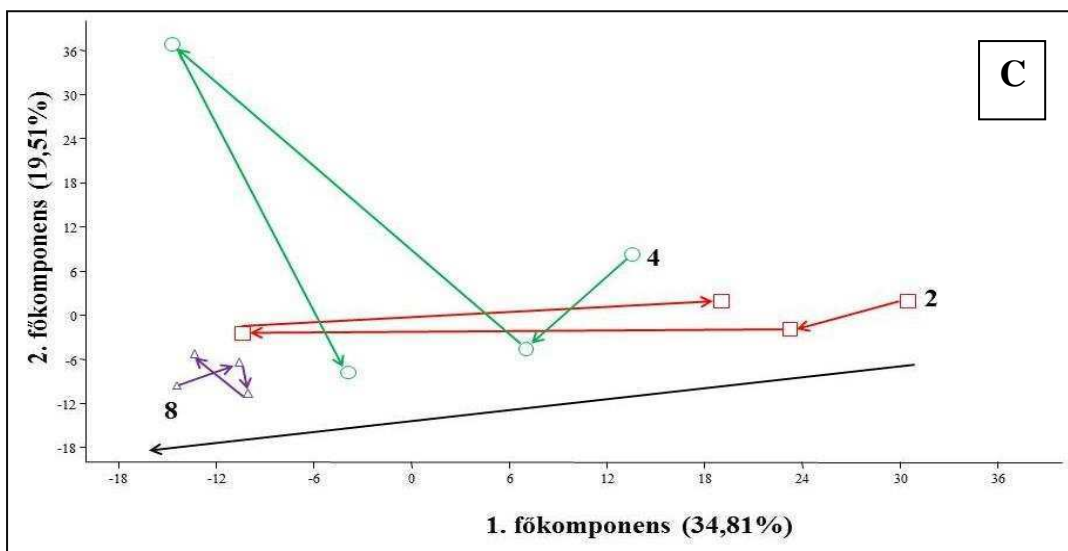
23. ábra: A nagy hordozókon megtelepedett biofilm fajlagos enzimaktivitásának alakulása a III. kísérleti szakasz során

A kísérlet 30. napja előtt bekövetkezett üzemzavar hatásait a nagy hordozók fajlagos enzimaktivitásának időbeli változását bemutató 23. ábra is szemlélteti. A nagy hordozó és a kísérleti, kis hordozóminták enzimaktivitása végig hasonlóan alakult a III. kísérleti szakasz során. A 2. mintavétel során a 2. és 4. reaktorból kinyert biofilmek enzimaktivitása még lényegesen nagyobb volt, mint a 1. mintavétel alkalmával, ezt követően azonban jelentősen lecsökkent és a kísérlet további szakaszában már nem változott jelentősen. A kísérleti kis hordozók és nagy hordozók biofilmjeire kapott szárazanyag tartalom és fajlagos enzimaktivitás adatok alapján tehát arra a következtetésre jutottam, hogy az üzemeltetési probléma következtében kialakult átmeneti anaerob körülmények a biofilm egy részének elhalásához vezettek: a sejtek közötti kapcsolatok fellazulhattak és a biofilm egy része levált a hordozóról. Az, hogy ez a hatás – a száraz biofilm mennyiség és fajlagos enzimaktivitás adatok tanúsága szerint – a kaszkárendszer 8. reaktorában már nem volt kimutatható, annak tulajdonítható, hogy a kaszkád kialakításnak köszönhetően a reaktorsor nagyobb sorszámú reaktoraiban egyre kevésbé volt érezhető az üzemzavar hatása. Ráadásul, ebben a reaktorban a kisebb tömegű és

vékonyabb biofilmet kevésbé befolyásolta az átmenetileg lecsökkenő oldott oxigén koncentráció.

A jelenség további elemzésére ismét a főkomponens analízis módszerét alkalmaztuk, melyet a kis és nagy hordozók biofilm mintáinak T-RFLP eredményei alapján végeztünk el és a 24. ábrán ábrázoltunk.





24. ábra: A kísérleti kis hordozókon (A, B) és a nagy hordozón (C) megtelepedett biomassza baktériumközösségeinek változása a III. kísérlet során a T-RFLP vizsgálatok eredményeiből készített főkomponens analízis alapján

Az azonos szimbólumok az adott reaktorból származó biofilm minták különböző állapotait jelképezik, a reaktor számától – azaz az 1. mintavételből származó mintától – elindulva és a nyilak szerint végighaladva végigkövethetjük az adott reaktorból származó biofilmek közösség szerkezetében bekövetkező változásokat. Az ábra A része a filament PP-A, B része a font PP-A, C része a nagy hordozó biofilmjeiben bekövetkezett közösség szerkezeti változásokat szemlélteti. A 2. reaktorban elhelyezett filament PP-A hordozó biofilmjének közösség szerkezetében a 3. mintavétel alkalmával következett be jelentős mértékű változás, a 4. reaktorból származó biofilm esetében a 4. mintavételnél tapasztaltam hasonló változást. A 8. reaktorból kinyert biomassza közösség szerkezete csak kisebb mértékű változáson esett át a kísérlet 62 napos időtartama alatt. A filament PP-A kis hordozóval azonos anyagú nagy hordozó esetében hasonló trendeket figyeltem meg: a 2. és 4. reaktorból származó minták esetében a legnagyobb változás a 3. mintavétel során kinyert biofilm minták esetében volt, a 4. mintavétel során vett biofilm minták összetétele azonban közel állt a 2. mintavétel során kinyert biomassza közösség szerkezetéhez. A 8. reaktorból származó minták esetében itt sem mutattunk ki jelentősebb változásokat az idő előrehaladtával. A font PP-A hordozó biofilmjeinek közösség szerkezete mindhárom vizsgált reaktorban nagyon hasonlóan alakult: már a 2. mintavételt követően megjelent az a drasztikus közösség szerkezeti változás, ami a többi hordozó esetében csak a 3. mintavételből származó mintákban mutatkozott meg.

A III. kísérleti szakasz biofilm mintáinak diverzitás indexei (melléklet M31.-M32. táblázatai) alapján azt is megállapíthatjuk, hogy sem a háromféle vizsgált hordozó átlagos diverzitás indexei, sem a különböző „korú” biofilmek diverzitása között számottevő különbség nincs. A II. kísérleti szakaszhoz hasonlóan ebben az esetben is azt tapasztaltam, hogy a biofilm

egyensúlyi állapota már a 3. hét előtt beállt, a diverzitás indexekben ugyanis az idő előrehaladtával nem látunk jelentős változást.

A III. kísérleti szakasz tapasztalatait összegezve megállapítottam, hogy a font PP-A hordozó ebben a kísérletben is nagyobb mennyiségű biomasszát kolonizált, mint a filament PP-A minta. Igazoltam, hogy a korábbi két kísérleti szakasz során a kis hordozók kolonizációját segítette a nagy, már kolonizált hordozóról való átoltódás, ugyanis a II. és III. kísérleti szakaszokban képződött, azonos korú biofilmek tömegeit összevetve minden esetben a II. kísérleti szakasz biofilmjei esetében mértem nagyobb mennyiséget. A 30. napot (2. mintavételt) megelőző – átmenetileg anaerob körülményeket előidéző – üzemzavar lehetőséget adott arra, hogy a kaszkárendszer biofilmjeinek változásait egy ilyen speciális helyzetben is tanulmányozni tudjam. A szárazanyagban kifejezett biofilm mennyiség, a fajlagos enzimaktivitás, valamint a T-RFLP eredményekből elvégzett főkomponens analízis eredményei alapján megállapítottam, hogy az oxigénellátásban bekövetkezett zavar elsősorban a 2. és 4. reaktorban éreztette hatását, a 8. reaktorban sem a mikrobaközösség szerkezetét, sem a biofilm tömeg növekedését nem befolyásolta negatívan az üzemzavar.

5.1.3.5 A hidraulikus terhelés fokozatos növelésének hatása a biofilm fejlődésére

A IV. kísérleti szakasz célja az volt, hogy a hidraulikus terhelés változtatásának biofilm képződésre kifejtett hatásait tanulmányozzam. A IV. kísérleti szakaszban hordozótelepítés – az előző három kísérleti szakasztól eltérően – nem csak a kísérleti szakasz elején történt, hanem minden egyes mintavételi alkalommal egy újabb hordozómintákat tartalmazó keretet helyeztem a kiválasztott reaktorokba (2., 4. és 8.), melyeket a következő mintavétel alkalmával emeltem ki. A biofilm mintavételezésre két hetenként került sor, mivel az előző kísérleti szakaszok tapasztalatai szerint ennyi idő elegendő volt a kolonizációs egyensúlyi állapotának eléréséhez. A kaszkárendszerre érkező nyersvíz térfogatáramát öt lépésben $14 \text{ m}^3/\text{nap}$ értékről $24 \text{ m}^3/\text{napra}$ emeltük, illetve a kísérlet során fokozatosan csökkenő mértékű recirkulációt vezettünk be. (A részletes üzemeltetési körülményeket az M8. táblázat tartalmazza.) A térfogatáramra, valamint a recirkulációra vonatkozó adatok alapján kiszámított teljes térfogatáram és hidraulikus terhelés adatok, valamint a nyers szennyvízre és a 8. reaktor vizére mért összes és oldott KOI, valamint TN értékek felhasználásával kiszámított terhelés adatokat a 30. táblázatban foglaltam össze. (A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a táblázat nemcsak a IV. kísérleti szakaszra vonatkozó adatokat tartalmazza, hanem a I.–III. kísérleti szakasz adatait is.)

Kísérleti szakasz	Teljes térfogat-áram ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	Hidraulikus terhelés ($\text{m}^3 \text{nap}^{-1} \text{m}^{-3}$)	Összes KOI terhelés ($\text{O}_2 \text{g nap}^{-1} \text{m}^{-3}$)	Oldott KOI terhelés ($\text{O}_2 \text{g nap}^{-1} \text{m}^{-3}$)	TN terhelés ($\text{g nap}^{-1} \text{m}^{-3}$)
I.	1,0	1,5	971	494	124
II.	0,5	0,8	836	203	77
III.	1,0	1,5	862	224	98
IV/1.	1,8	2,6	768	272	111
IV/2.	1,4	2,4	816	324	114
IV/3.	1,5	2,3	908	361	127
IV/4.	1,5	2,3	1458	393	161
IV/5.	1,3	2,0	1188	467	160

30. táblázat: Teljes térfogatáram, hidraulikus terhelés és KOI és TN terhelés alakulása a négy kísérleti szakasz során

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a IV. kísérleti szakaszban jóval nagyobb hidraulikus terhelés ($\geq 2,0 \text{ m}^3 \text{ nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$) érte rendszert, mint a korábbi (I.–III.) kísérleti szakaszokban. A megnövekedett hidraulikus terhelés azonban a KOI és TN terhelést tekintve csak a IV. kísérleti szakasz utolsó két mintavételi időszakában (4. és 5.) járt együtt – a korábbi kísérleti szakaszhoz képest – jelentősen nagyobb terheléssel. A II.–III. kísérleti szakaszban, valamint a IV. kísérleti szakasz 1.–3. mintavételi időszakában $900 \text{ O}_2 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ alatt maradt az összes KOI terhelés, az oldott KOI terhelés pedig a IV. kísérleti szakasz V. mintavételi időszakában haladta meg a $400 \text{ O}_2 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ értéket. $160 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ feletti összes nitrogén terhelés a IV. kísérleti szakasz 4. és 5. mintavételi időszakában érte a rendszert.

A kísérleti szakasz során vizsgáltam a kísérleti hordozómintákon megtelepedő biomassza mennyiségét, valamint fajlagos és összes enzimaktivitását.

A száraz biofilm tömeg adatok (31. táblázat) tanúsága szerint a font PP-A hordozó – a korábbi kísérletekhez hasonlóan – a fokozatosan változó hidraulikus terhelés mellett is nagyobb mennyiségű biomasszát kolonizált, mint a filament PP-A minta.

Száraz biofilm tömeg (g/m^2)						
Hordozó megnevezése	Reaktor	Kísérleti szakasz				
		IV/1.	IV/2.	IV/3.	IV/4.	IV/5.
filament PP-A	2	26	34	35	43	58
	4	76	74	51	44	72
	8	30	26	33	13	26
font PP-A	2	60	29	56	38	73
	4	5	51	179	88	86
	8	11	63	242	118	147
Összesen		208	277	596	344	461

31. táblázat: A hordozókon megtelepedett biomassza szárazanyag tartalma a IV. kísérleti szakasz során

Érdekes azonban, hogy az a korábbi trend, hogy a kaszkárendszer elején (1.–3. reaktorok) lévő hordozókról jóval nagyobb mennyiségű biomasszát tudtam kinyerni, mint a 4.–8. reaktorokba elhelyezett műszálakról, az a IV. kísérleti szakaszban csak az 1. mintavétel alkalmával volt érvényes. A térfogatáram növelése és a recirkuláció beiktatása a reaktorok „szerepének” eltolódását eredményezte, és a további mintavételeknél, minden esetben a 8. reaktorban elhelyezett kísérleti hordozókról nyertem ki a legnagyobb mennyiségű biofilmet, a legkevesebbet pedig a 4. reaktorban elhelyezett hordozókról. (Ha az egyes mintavételek alkalmával kinyert összes biofilm szárazanyagban kifejezett tömegét összehasonlítjuk, akkor megállapítható, hogy a legtöbb biomassza a IV/3. kísérleti szakaszban, 19 m³/nap nyersvíz térfogatáram és 18 m³/nap recirkuláció mellett keletkezett.)

A biofilm képződését a térfogatáramon és ezen belül a recirkuláció mértékén kívül jelentősen befolyásolja a kaszkárendszer szennyvizének minősége is. A melléklet M16.-17. táblázataiban összefoglalt adatok bizonyítják, hogy a félüzemi szennyvízkezelő rendszerben a IV. kísérleti szakasz kezdetén még zajlottak nitrifikációs folyamatok. Az ammónium-nitrogén eltávolítás határfoka az 5.–8. reaktorokban 95% feletti volt (a 7.–8. reaktorokban 99% feletti volt), a nitrát-nitrogén koncentrációja az 5.–8. reaktorokban az 1. reaktorban mért 0,2 mg/L-es, kimutatási koncentrációnak megfelelő szintről 15–17 mg/L-re növekedett. A változó, és végig igen nagy hidraulikus terheléssel azonban csökkent az ammónium-ion eltávolításának határfoka (az utolsó mintavétel idejére már csak 10% körüli volt), a nitrát-ion pedig szinte teljesen eltűnt a rendszerből, koncentrációja 0,1–0,3 mg/L volt.

Összes enzimaktivitás (TF mg/m ²)						
Hordozó megnevezése	Reaktor	Kísérleti szakasz				
		IV/1.	IV/2.	IV/3.	IV/4.	IV/5.
filament PP-A	2	553	1207	753	1517	1478
	4	628	614	939	1127	720
	8	n.m.	1483	3825	2333	2048
font PP-A	2	1191	2663	1040	1422	791
	4	1165	959	1169	2046	1619
	8	n.m.	1542	4205	3849	4362

32. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza összes enzimaktivitása a IV. kísérleti szakasz idején, n.m.: a hordozón képződött biomassza nem volt elegendő a vizsgálat elvégzéséhez

Az összes enzimaktivitás adatok (32. táblázat) alapján szintén a font PP-A hordozón képződött biofilm mutat kedvezőbb értékeket. A font PP-A hordozón kialakult biofilm összes enzimaktivitása 28,8–130,9 mg között változott, a másik vizsgált hordozó esetében ugyanez az érték 16,6–114,7 mg között alakult. (A fajlagos enzimaktivitás adatokból (M33. táblázat) nem dönthető el egyértelműen, hogy melyik hordozó biofilmjeinek volt ez esetben nagyobb az

aktivitása, a font polipropilén minták biomasszájára kapott nagyobb összes enzimaktivitás adatok a biofilm nagyobb mennyiségének tudhatók be.)

A IV. kísérleti szakasz eredményeit összegezve megállapítható, hogy a font PP-A műszál változó üzemeltetési feltételek (nagy hidraulikus terhelés és recirkuláció alkalmazása mellett) és szerves anyag, valamint a nitrogén-vegyület formák átalakítását tekintve egyre romló hatásfokú kaszkárendszerben is kedvezőbb kolonizációs tulajdonságokat (nagyobb tömegű biomassza és nagyobb összes enzimaktivitás) mutatott, mint a filament PP-A műszál. Az üzemeltetés feltételeinek megváltoztatása következtében a reaktorok kaszkárendszerben betöltött „szerepe” is megváltozott, a legnagyobb mennyiségű biofilm a IV/2. kísérleti szakasztól kezdve – az eddigiekkel ellentétben – nem a reaktorsor elején, hanem az utolsó, 8. reaktorban képződött. A IV. kísérleti szakaszra kiszámított összes és oldott KOI terhelés adatokat figyelembe véve és azokat az előző kísérleti szakaszokkal összevetve azonban az látható, hogy az egyes reaktorok kaszkárendszeren belül betöltött szerepének eltolódásához elsősorban nem a hidraulikus terhelés túlzottan nagy értékre történő beállítása, hanem a szerves anyag terhelésben bekövetkezett változások vezettek a IV. kísérletsorozat során. Az általam vizsgált félüzemi szennyvíztisztító rendszerben $2,5 \text{ m}^3 \text{ nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ fajlagos hidraulikus terhelés mellett még 70% körüli összes KOI, valamint 60% körüli összes nitrogén eltávolítási hatásfok értékeket mértem, sőt a nitrifikáció hatásfoka is 90% feletti volt. Amikor azonban a szennyező anyag terhelés meghaladta a $900 \text{ O}_2 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ összes KOI ($400 \text{ O}_2 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ oldott KOI), valamint a $120 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ (ezen belül $75 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ NH}_4\text{-N}$) összes nitrogén terhelés értékeket, akkor az „élőgépes” szennyvíztisztító rendszerben jelentősen romlottak a szennyezőanyag eltávolítási hatásfok értékek.

5.1.3.6 A hordozó fizikai kémiai tulajdonságainak és kolonizáló képességének összefüggése

A négy kolonizációs kísérleti szakasz során – az üzemeltetési paraméterek jelentős változtatása, a szerves anyag terhelés jelentős ingadozása mellett egyaránt – a font PP-A hordozón alakult ki a – szárazanyagban kifejezve – legnagyobb mennyiségű és összes enzimaktivitású biofilm. Az 5.1.1 fejezetben részletesen tárgyalt, a műszálak fizikai-kémiai paramétereire kapott eredményekre visszatekintve az állapítható meg, hogy a legjobban kolonizáló font PP-A műszál nedvesedési sajátságaiban (18. táblázat) és érdességében (melléklet M4. ábra) különült el a többi vizsgált polipropilén hordozótól. Ez a hordozó ugyanis – a többi polipropilén hordozóval ellentétben – spontán nedvesedőnek bizonyult, azaz a Wilhelmy-típusú elektronikus tenziométerrel mért nedvesedési erő csak ennél a hordozónál volt pozitív, a nedvesedési szög pedig csak ebben az esetben adódott 90° alattinak. A szálak atomerő

mikroszkóppal vizsgált érdekessége és a kolonizáló képesség közötti összefüggés tekintetében tehát Stephenson és munkatársaival ellentétes következtetésre jutottam, mivel ők nem találtak összefüggést a két említett tényező között (Stephenson és mtsai, 2013). A kolonizációs kísérlet céljára méretre vágott hordozó minták adatait összegző *21. táblázatból* az is megállapítható, hogy az azonos méretű (5x30 cm-es) hordozóminták közül a font polipropilénben volt a legnagyobb az egyedi szálak becsült száma, ami szintén hozzájárult a kolonizáció kedvező alakulásához.

A négy kísérleti szakasz során a biofilm és kaszkádrendszer szennyvizére mért fizikai-kémiai adatok, valamint a biofilm mintákra elvégzett molekuláris mikrobiológiai vizsgálatok eredményeit összegezve megállapítottam, hogy a font PP-A hordozó minden kísérleti szakaszban nagyobb mennyiségű és összes enzimaktivitású biomasszát kolonizált, mint a filament PP-A műszál. A font PP-A hordozó tehát ingadozó szerves anyag terhelés és jelentős hidraulikus terhelés változtatás mellett is kedvezőbb kolonizáló képességet mutatott, mint a filament PP-A. A kétféle polipropilén hordozón kialakult biofilm diverzitásában jelentős eltérést nem tapasztaltam, de a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek tanúsága szerint a kétféle hordozón kialakult biofilm struktúrája eltérő volt, a font polipropilénen komplexebb szerkezetű élőbevonat kialakulását figyeltem meg.

A műszál alapú hordozókon elvégzett fizikai-kémiai vizsgálatok eredményeit a kolonizációs kísérletek tapasztalataival összevetve megállapítottam, hogy a jobb nedvesedési tulajdonságok, az érdekesség és az egyedi szálak hordozómintánkénti nagyobb száma segíti a biofilm megtelepedését.

A hordozókon megtelepedett biomassza tömegének alakulása és a különböző korú biofilmek mikrobaközösségeire kiszámított Shannon- és Simpson-diverzitás indexek értékei alapján megállapítottam, hogy – állandó üzemeltetési paraméterek mellett – az általam vizsgált „élőgépes” szennyvíztisztító rendszerben 14 nap elegendő a kolonizáció egyensúlyi szakaszának eléréséhez.

Az általam vizsgált kis hordozó minták kolonizáló képességét a kaszkádrendszerben működő, kolonizált nagy hordozó mellett, valamint a kis és nagy hordozókat egy időben telepítve is megvizsgáltam. Megállapítottam, hogy a nagy hordozóról való átoltódás gyorsítja a kis hordozók kolonizációját, vagyis – azonos korú biofilmeket összevetve – azon a hordozón alakult ki nagyobb biomassza tömeg, amelyet a kolonizált nagy hordozót tartalmazó reaktorokba helyeztem el.

A nyolc elemű kaszkádrendszer reaktoraiból származó szennyvíz minták, valamint a nyersvízre mért adatok alapján megállapítottam, hogy a reaktorsor – tisztítás-technológiai funkcióját

tekintve – két részre osztható: az 1.–3. reaktorban történik az összes és oldott KOI, a lebegőanyag és ammónium-nitrogén átalakítás nagy része, míg az 4.–8. reaktorokban – megfelelő mértékű levegőztetés és hidraulikus terhelés beállítása mellett – nitrifikációs folyamatok zajlanak. Ez az elkülönülés a kis hordozókon – az üzemeltetési paraméterek állandó értéken tartása mellett – kifejlődött biofilmek tulajdonságaiban is megfigyelhetők. Az 1.–3. reaktorokból származó biofilm minták szárazanyagban kifejezett mennyisége és összes enzimaktivitása nagyobb volt, mint a 4.–8. reaktorokból nyert biomasszáé. Ugyanakkor a nagyobb diverzitás értékeket az 4.–8. reaktorokból származó biofilmekre kaptam.

Egy átmeneti anaerob körülményeket előidéző üzemzavart követően kinyert biofilm minták mennyiségi adatai és a közösség szerkezet vizsgálata alapján megállapítottam, hogy az üzemzavar hatása a kaszkádrendszer utolsó, 8. elemében már nem kimutatható, azaz a kaszkádrendszer, mint műveleti egység alkalmazása a tisztítási folyamatok szempontjából az üzemi paraméterek változásai esetén is kedvezőbb megoldást nyújt.

A hidraulikus terhelés és ezen belül a tisztított szennyvíz recirkuláció változtatásának hatásait vizsgálva arra a következtetésre jutottam, hogy a túlzottan nagy ($2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-3}$ térfogati terhelés értéket meghaladó) térfogatáramok a reaktorok "szerepének" eltolódását eredményezik, amely abban mutatkozott meg, hogy a korábbi – állandó üzemeltetési paraméterek mellett lezajlott – kolonizációs kísérletek során kapott eredményekkel ellentétben, nem a reaktorsor elején, hanem az utolsó, 8. műveleti egységben képződött a legnagyobb mennyiségű biomassza. A nagy térfogati terhelés, valamint nagy szennyezőanyag terhelés következtében a szerves és a lebegőanyag lebontás, valamint az ammónium-nitrogén eltávolítási határfoka drasztikusan lecsökkent, a nitrifikációs folyamatok leálltak.

5.2 Mikro-szennyezők vízközegből való eltávolítását célzó laboratóriumi kísérletek eredményei

5.2.1 A szorpciós kísérleteket megelőzően végrehajtott minta-előkészítő mosás eredményei

A 33. táblázat a nanoszűrők tömegének nagy tisztaságú, ionmentes vízben történő áztatást követően bekövetkezett növekedésére mért adatokat összegzi. A táblázatban a nanoszűrők – százalékban kifejezett – tömegnövekedésének átlag- és szórásértékeit a nanoszűrők eredeti tömegére vonatkoztatva, a szorbensek béta-ciklodextrin- és adalékanyag-tartalom szerinti csoportjaira vonatkoztatva közlöm.

A 33. táblázat adatai azt mutatják, hogy a ciklodextrin-tartalom növekedésével nő a nanoszűrők vízfelvétele is, a ciklodextrint nagyobb arányban tartalmazók tömege azonban nem

a ciklodextrin-tartalommal arányosan változik meg a 24 órás áztatás során, vagyis a vízfelvétel értékeket csupán tájékoztató adatként használhatjuk fel a nanoszűrők béta-ciklodextrin (β -CD) tartalmára vonatkozóan. A béta-ciklodextrin gyöngypolimeren elvégzett többlépcsős minta-előkészítő mosás (részletes leírását ld. a 4.2.2.1 fejezetben) során kapott mosóvíz frakciók TOC koncentrációi alapján megállapítottam, hogy a gyöngypolimerből kioldódó összes szerves szén tartalom 2,0 mg alatt maradt a polimer 1 grammjára vonatkoztatva. Az utolsó mosóvíz frakció TOC koncentrációja kimutatási határ (0,05 mg/L) alattinak adódott, ez alapján megállapítható, hogy a minta-előkészítésre kidolgozott eljárás sikeres volt, vagyis az ionmentes vízzel kioldható összes szerves anyagot eltávolítottam a béta-ciklodextrin gyöngypolimerből.

Szorbens β -CD tartalma (m/m%)	Szorbens jele	Tömegnövekedés átlagérték \pm SD (%)
20	F-20-N-3,5	20,8
30 (adalékanyag-mentes)	F-30-N-3,5 F-30-N-2,5 F-30-N-1,5	26,3 \pm 1,6
30 (adalékanyagot tartalmazó)	F-30-A-3,5 F-30-A-2,5 F-30-A-1,5 F-30-B-3,5 F-30-C-3,5 F-30-D-3,5	28,8 \pm 3,5
40	F-40-N-3,5 F-40-N-2,5 F-40-N-1,5	30,8 \pm 2,0

33. táblázat: Szorbensek nagytisztaságú, ionmentes vízben történő áztatást követően mért tömegnövekedése

Hasonló megállapítás tehető a nanoszűrőkön elvégzett minta-előkészítő mosás eredményére vonatkozóan is (34. táblázat). Egy kivétellel az összes nanoszűrő esetében 0,20 mg/g alatt maradt a szorbens száraz tömegére vonatkoztatott TOC kioldódás. A legnagyobb mértékű összes szerves szén koncentráció növekedést az F-30-B-3,5 kódjelű, nátrium-hidrogénkarbonát hozzáadásával készült nanoszűrő mosóvizében mértem, a szorbens 1 grammjára vonatkoztatott TOC kioldódás azonban ebben az esetben is 1 mg alatt maradt. Az utolsó mosóvíz frakció TOC koncentrációja minden esetben 0,05 mg/L, azaz kimutatási határ alatti volt.

Szorbens jele	Összes TOC kioldódás a száraz szorbensre vonatkoztatva (mg/g)
F-0-N-3,5	<0,05
F-20-N-3,5	0,12
F-30-N-3,5	0,04
F-30-N-2,5	0,14
F-30-N-1,5	0,19
F-40-N-3,5	0,11
F-40-N-2,5	0,16
F-40-N-1,5	0,18
F-30-A-3,5	<0,05
F-30-A-2,5	<0,05
F-30-A-1,5	<0,05
F-30-B-3,5	0,90
F-30-C-3,5	0,11
F-30-D-3,5	0,14
F-30-E-3,5	0,06

34. táblázat: A szorbensekből a minta-előkészítő mosás során kioldódó szerves anyag mennyisége TOC értékben kifejezve

. A mosóvíz frakciókból mért fajlagos elektromos vezetőképesség adatok alapján kiszámítottam a szervesetlen sót (nátrium-kloridot, nátrium-hidrogénkarbonátot, valamint ammónium-hidrogénkarbonátot) tartalmazó nanoszűrőkből kioldódó adalékanyag mennyiségeket (35. táblázat).

Szorbens kódja	F-30-A-3,5	F-30-A-2,5	F-30-A-1,5	F-30-B-3,5	F-30-B-3,5
Eredeti adalékanyag mennyiség (mmol)	11,9	9,0	5,9	12,0	11,9
Kioldódott adalékanyag mennyiség (mmol)	7,9	6,3	3,3	3,8	0,03
Kioldódott adalékanyag mennyiség (%)	66	70	56	32	0,25

35. táblázat: Szervesetlen sót tartalmazó nanoszűrőkből kioldódó adalékanyag mennyisége

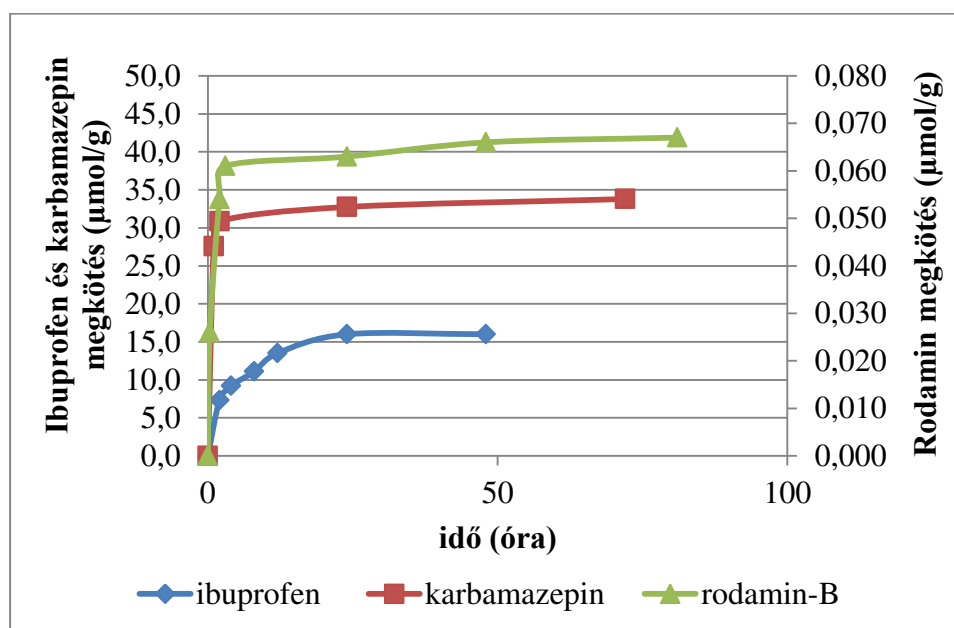
Amint az a 35. táblázatban bemutatott eredményekből kitűnik, a nátrium-kloridot tartalmazó nanoszűrők adalékanyag-tartalmának több, mint fele (56–70%-a) kioldódott a minta-előkészítő mosás során. A nátrium-hidrogénkarbonáttal adalékolt minta sótartalmának 32%-át sikerült kimutatni a mosóvíz frakciókból. Az ammónium-hidrogénkarbonátot tartalmazó szorbens esetében a mosóvízben csak minimális mennyiségű fajlagos elektromos vezetőképesség növekedést tapasztaltam, ez annak köszönhető, hogy az ammónium-hidrogénkarbonát a szinterelés hőmérsékletén elbomlott, ezért a minta-előkészítő mosás idején már nem volt jelen a szorbensben.

5.2.2 Modellvegyületekkel végzett szorpciós kísérletek eredményei

5.2.2.1 Statikus körülmények között végzett szorpciós kísérletek

A béta-ciklodextrin gyöngypolimer szorpciós képességét a polimer mindhárom állapotában (kezeletlen, minta-előkészítő mosáson átesett, 50% töménységű etanollal regenerált) meghatároztam, mind a három kiválasztott modellvegyülettel.

A szorpció kinetikájára vonatkozóan megállapítottam, hogy az ibuprofen esetében ugyan valamivel lassabban áll be az egyensúly, mint a karbamazepin és a rodamin-B esetében, de az egyensúly beálltához mindhárom modellvegyület esetében elegendő a 24 órás kontaktidő (25. ábra).



25. ábra: A szorpció időbeli alakulása a minta-előkészítő mosáson átesett béta-ciklodextrin esetében

A két gyógyszerhatóanyaggal (ibuprofen és karbamazepin), valamint a fluoreszcens vegyülettel (rodamin-B) elvégzett szorpciós vizsgálatok eredményeit összevetve (36. táblázat) megállapítottam, hogy az ibuprofen és a karbamazepin esetében az ionmentes vízzel elvégzett minta-előkészítő mosás jelentősen – az ibuprofen esetében mintegy ötszörösére, a karbamazepin esetében közel háromszorosára – növelte a gyöngypolimer szorpciós kapacitását.

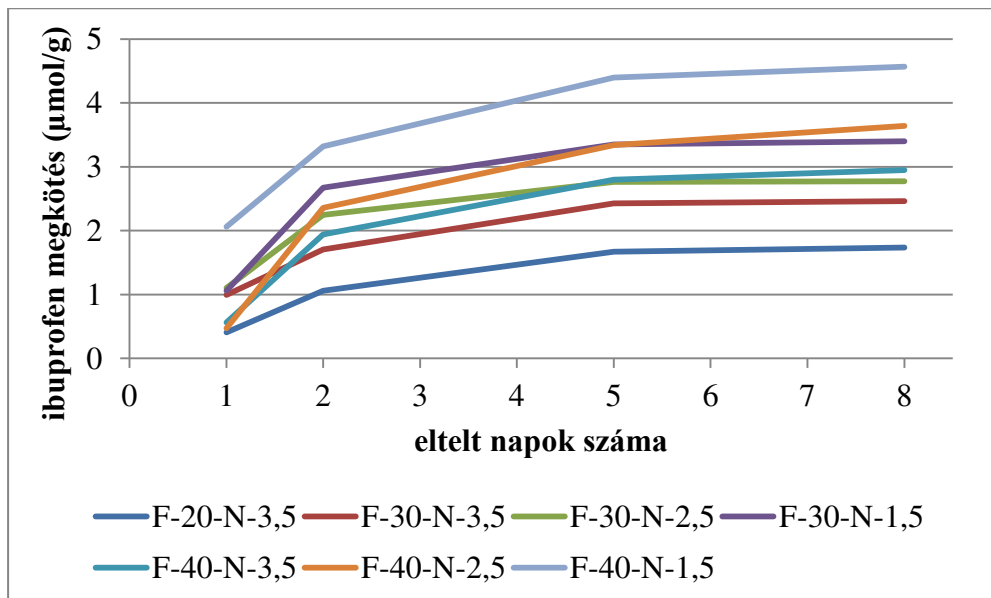
β-CD állapota	Megkötés átlagérték±SD (μmol/g)		
	rodamin-B	ibuprofen	karbamazepin
eredeti, kezeletlen	0,072±0,002	3,3 ± 4,6	12,2 ± 0,5
minta-előkészítő mosáson átesett	0,067±0,004	16,0 ± 1,1	33,8 ± 0,8
regenerált	0,064±0,002	15,8 ± 0,6	32,9 ± 2,4

36. táblázat: Béta-ciklodextrin gyöngypolimeren elvégzett szorpciós vizsgálatok eredményei

A rodamin-B esetében a szorpciós kapacitást sem a minta-előkészítés, sem a regenerálás nem befolyásolta jelentős mértékben. Az ionmentes vízzel történő mosás átlagosan 0,005 $\mu\text{mol/g}$ -mal, az 50% töménységű etanollal végrehajtott regenerálás átlagosan további 0,003 $\mu\text{mol/g}$ -mal mérsékelte a gyöngypolimer rodamin-B esetén mutatott fajlagos szorpciós kapacitását. (Előbbi 7%, utóbbi 11% csökkenésnek felel meg az eredeti gyöngypolimerre kapott értékre vonatkoztatva.) A regenerált gyöngypolimer átlagos szorpciós kapacitása a két gyógyszerhatóanyag esetében is kisebb volt a minta-előkészítő mosáson átesett változat megkötő képességénél. (A csökkenés azonban mindkét esetben 3% alatt maradt.) A rodamin-B és a gyógyszerhatóanyagok eltérő viselkedésének okát a molekulák eltérő mérete okozza (ld. 12. táblázat). Az ibuprofen és a karbamazepin esetében ugyanis a molekula, vagy annak egy része, belefér a béta-ciklodextrin üregébe és azzal zárványkomplexet képez, a rodamin-B esetében azonban csak felületi megkötődésről beszélhetünk.

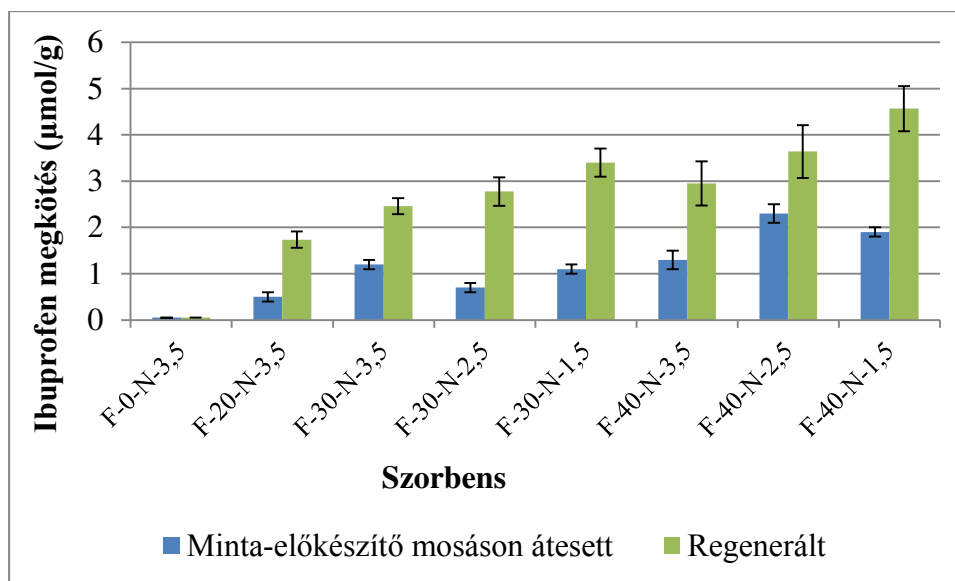
Tekintettel arra, hogy béta-ciklodextrin gyöngypolimer fajlagos rodamin-B megkötése három nagyságrenddel kisebb, mint az ibuprofen és a karbamazepin esetében, a további kísérletek céljára az utóbbi két modellvegyületet választottam ki. Míg az ibuprofen megkötés vizsgálatot az összes vizsgálatban szereplő nanofilter mindkét állapotára (minta-előkészítő mosáson átesett és regenerált) elvégeztem, addig a karbamazepinnel csak a regenerált nanoszűrőkre – az ibuprofennel kapott fajlagos megkötési adatok ellenőrzésére – ismételt meg a szorpciós vizsgálatot.

Elsőként a nanoszűrők esetében is a szorpció kinetikáját vizsgáltam, ennek eredményeit – néhány kiválasztott, regenerált szorbensre – a 26. ábra mutatja be. A kinetikai görbék tanúsága szerint a szorpciós kísérlet 8 napos időtartama elegendő volt az egyensúly beálltához, vagyis a nanoszűrők maximális szorpciós kapacitásának meghatározására. (Az adalékanyagot tartalmazó szorbensekre az első regenerálást követően felvett szorpciós görbéket a melléklet M5. ábrája tartalmazza.)



26. ábra: Adalékanyagot nem tartalmazó szinterelt szorbensek ibuprofen megkötésének kinetikája

A ciklodextrint 20, 30, illetve 40 m/m%-ban tartalmazó, adalékanyag nélkül legyártott szorbensek minta-előkészítő mosáson, valamint etanolos regeneráláson átesett változatainak ibuprofen modellvegyülettel meghatározott szorpciós kapacitását mutatom be a 27. ábra.



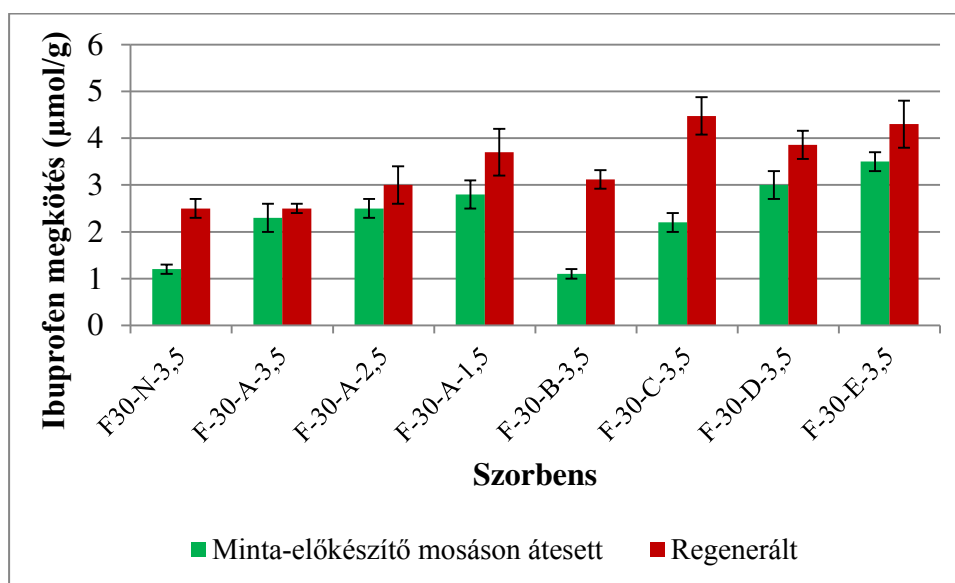
27. ábra: Adalékanyagot nem tartalmazó szinterelt szorbensek ibuprofen megkötésének átlag- és szórásértékei (n=5)

A kétféle kezeléson átesett szorbensek maximális fajlagos ibuprofen megkötési értékeit összevetve kijelenthető, hogy a regenerálás átlagosan 2,7-szeresére növelte a nanoszűrők szorpciós kapacitását, vagyis az etanol oldat képes bizonyos, a gyártás során felhasznált segédanyagok és gépi megmunkálásból eredő szennyezések maradványait eltávolítani a ciklodextrin üregeiből. A regenerálás által okozott szorpciós kapacitás növekedés mértéke csökkent a béta-ciklodextrint tartalom növekedésével. A 20 m/m% ciklodextrint tartalmazó

szorbens esetében 3,5-szeresére, a 30 m/m% ciklodextrinnel gyártott szorbensek esetében átlagosan 3-szorosára, a 40 m/m% ciklodextrin tartalmú nanoszűrők esetében átlagosan 2-szeresére nőtt a szorpciós kapacitás az etanol oldattal való kezelésnek köszönhetően.

A ciklodextrint azonos m/m% arányban tartalmazó, különböző vastagságú nanoszűrőkre kapott fajlagos megkötés értékeket összevetve megállapítható, hogy a vastagság csökkentése előnyösen hat a megkötőképesség alakulására. A 30 m/m%-nyi β -CD-t tartalmazó nanoszűrők esetében a legvékonyabbnak több, mint egyharmadával nagyobb a fajlagos szorpciós kapacitása, mint a legvastagabbnak: az F-30-N-1,5 kódú nanoszűrő szorpciós kapacitása átlagosan 3,4 $\mu\text{mol/g}$ -nak adódott, míg a F-30-N-3,5 kódú szorbens átlagosan 2,5 μmol ibuprofent kötött meg grammonként. A 40 m/m% ciklodextrint tartalmazó nanoszűrőkközül a legvékonyabb F-40-N-1,5 4,6 $\mu\text{mol/g}$ ibuprofent szorbeált, míg a legvastagabb F-40-N-3,5 kódjelű minta 3,0 $\mu\text{mol/g}$ -ot, így a legvékonyabb nanoszűrőnek több, mint 50%-kal nagyobb a fajlagos szorpciós kapacitása, mint a legvastagabbnak.

A 28. ábra az adalékanyagot tartalmazó nanoszűrők ibuprofen modellvegyülettel mért szorpciós kapacitását mutatja be minta-előkészítő mosást, illetve regenerálást követően.



28. ábra: Adalékanyagot tartalmazó szinterelt szorbensek ibuprofen megkötésének átlag- és szórásértékei (n=5)

Az eredmények tanúsága szerint a nátrium-hidrogénkarbonátot tartalmazó nanoszűrő (F-30-B-3,5) kivételével az összes szerkezetjavító adalékot tartalmazó filter fajlagosan nagyobb mennyiségű ibuprofent tudott szorbeálni, mint az adalékanyagot nem tartalmazó változat (F-30-N-3,5), amelynek 1,2 $\mu\text{mol/g}$ volt a fajlagos szorpciós kapacitása. A minta-előkészítő mosáson átesett nanoszűrők közül az aktív szenet tartalmazónak (F-30-E-3,5) volt a legnagyobb a fajlagos megkötőképessége (3,5 $\mu\text{mol/g}$). Az adalékanyagot tartalmazó szorbensekhez hasonlóan az etanolos oldattal történt kezelés ebben az esetben is megnövelte a

nanoszűrők szorpciós kapacitását, igaz a növekedés átlagos mértéke az adalékanyagot tartalmazó szorbensek esetében már csak 1,6-szoros volt. A legnagyobb mértékben a nátrium-hidrogénkarbonátot tartalmazó szorbens (F-30-B-3,5) szorpciós kapacitása nőtt meg a regenerálást követően, a növekedés mértéke itt 2,8-szoros volt. A legnagyobb fajlagos szorpciós képessége az etanolos kezelést követően az ammónium-hidrogénkarbonátot tartalmazó nanoszűrőnek volt (4,5 $\mu\text{mol/g}$), de az aktív szenet tartalmazó szorbensnek ettől nem sokkal maradt el a megkötőképessége (4,3 $\mu\text{mol/g}$). (Az adalékanyagmentes nanoszűrő (F-30-N-3,5) a regenerálást követően 2,5 $\mu\text{mol/g}$ ibuprofen kötött meg.)

A vastagság csökkentésének fajlagos szorpciós képességét javító hatása az adalékanyagot tartalmazó nanoszűrők esetében is megfigyelhető volt. A különböző vastagságú, nátrium-klorid adalékanyagot tartalmazó filterek közül a legvékonyabbnak (F-30-A-1,5) regenerálást követően 3,7 $\mu\text{mol/g}$ volt az adszorpciós kapacitása, míg a legvastagabbnak (F-30-A-3,5) 2,5 $\mu\text{mol/g}$, a különbség tehát közel 50%-os az 1,5 mm vastag nanoszűrő javára.

Kiemelendő, hogy a regeneráláson átesett adalékanyag nélküli és adalékanyagot tartalmazó nanoszűrők szorpciós kapacitása egy viszonylag szűk szórásintervallumon belül állandó maradt, vagyis egy szűrőlap többször felhasználható szorpciós kapacitásának jelentős csökkenése nélkül. (Ez alól az aktív szenet tartalmazó nanoszűrő képez kivételt, melynek szorpciós kapacitása a többszöri regenerálást követően rendre 4,8; 4,3 és 3,8 $\mu\text{mol/g}$ -nak adódott, vagyis tendenciózusan csökkent. Ez valószínűleg annak tudható be, hogy a szorbens aktív szén tartalmát nem, vagy csak részben lehet regenerálni az egymást követő etanolos oldattal végzett kezelése során.)

Ha összevetjük a szinterelt nanoszűrők elméleti alapon (hozzáadott ciklodextrin tartalom alapján) várható és kísérleti úton meghatározott ibuprofen fajlagos megkötését (37. táblázat), akkor megállapítható, hogy a legkisebb eltérés a két érték között az ammónium-hidrogénkarbonáttal adalékolt nanoszűrő (F-30-C-3,5) esetében volt, itt is csupán 7% volt a szinterelés okozta veszteség. Szintén kicsinek mondható a szinterelés miatti veszteség a duzzasztott gyöngypolimert és az aktív szenet tartalmazó nanoszűrők esetében (F-30-D-3,5 és F-30-E-3,5), ezekben az esetekben kb. ötödével kisebb a ténylegesen kimért fajlagos megkötés, mint az elméleti alapon várható.

Nanoszűrő	Szinterelési veszteség (%)
F-0-N-3,5	0
F-20-N-3,5	47
F-30-N-3,5	48
F-30-N-2,5	42
F-30-N-1,5	29
F-40-N-3,5	53
F-40-N-2,5	39
F-40-N-1,5	33
F-30-A-3,5	48
F-30-A-2,5	45
F-30-A-1,5	40
F-30-B-3,5	35
F-30-C-3,5	7
F-30-D-3,5	20
F-30-E-3,5	20

37. táblázat: A szinterelt szorbensek elméleti és ibuprofen megkötés alapján számított béta-ciklodextrin tartalma közti eltérés

A táblázat adataiból az is kiderül, hogy a vastagság csökkentése előnyösen hat a szinterelési veszteség értékére: mind a 30 m/m%, mind a 40 m/m% ciklodextrin gyöngypolimert tartalmazó adalékanyag nélküli szorbensek, mind a három különböző vastagságú nátrium-kloriddal adalékolt nanoszűrő esetében a vastagság csökkenésével fokozatosan csökkent a szinterelés következtében fellépő veszteség. Ugyanígy megállapító az is, hogy az adalékanyagok alkalmazása csökkenti a szinterelési veszteséget: minden adalékanyagot tartalmazó nanoszűrő esetében kisebb volt a szinterelés miatti adszorpciós kapacitás csökkenés, mint az adalékanyag mentes változatban (F-30-N-3,5).

A 38. táblázat a regenerált nanoszűrőkkel elvégzett karbamazepin szorpciós vizsgálatok eredményét foglalja össze. Az eredményeket a regenerált szorbensekkel elvégzett ibuprofen szorpciós vizsgálat eredményeivel összevetve megállapítottam, hogy a fajlagos karbamazepin megkötés átlagosan 2,3-szorosa a 1 gramm szorbens tömegre eső ibuprofen szorpciónak. Az a tendencia, hogy az azonos m/m% összetételű, de eltérő vastagságú nanoszűrők fajlagos szorpciós kapacitása nő a vastagság csökkentésével, ennél a modellvegyületnél is megmutatkozott. Az adalékanyagot nem tartalmazó szorbensek közül a F-40-N-1,5 jelű kötötte meg fajlagosan a legnagyobb mennyiségű karbamazepint. Az adalékanyagot tartalmazó nanoszűrők közül – az ibuprofennel elvégzett vizsgálat eredményeivel összhangban – kiemelkedett az aktív szén (F-30-E-3,5) tartalmazó szorbens szorpciós kapacitása, de jelentős mennyiséget kötött meg a duzzasztott ciklodextrin gyöngypolimerből előállított szorbens változat is (F-30-D-3,5).

Nanoszűrő	Karbamazepin megkötés (µmol/g)
F-20-N-3,5	4,6
F-30-N-3,5	6,1
F-30-N-2,5	6,4
F-30-N-1,5	8,1
F-40-N-3,5	5,8
F-40-N-2,5	7,7
F-40-N-1,5	10,1
F-30-A-3,5	6,6
F-30-A-2,5	7,3
F-30-A-1,5	8,2
F-30-B-3,5	7,0
F-30-C-3,5	8,2
F-30-D-3,5	8,6
F-30-E-3,5	9,0

38. táblázat: A szinterelt szorbensek regenerálást követően mért karbamazepin megkötése

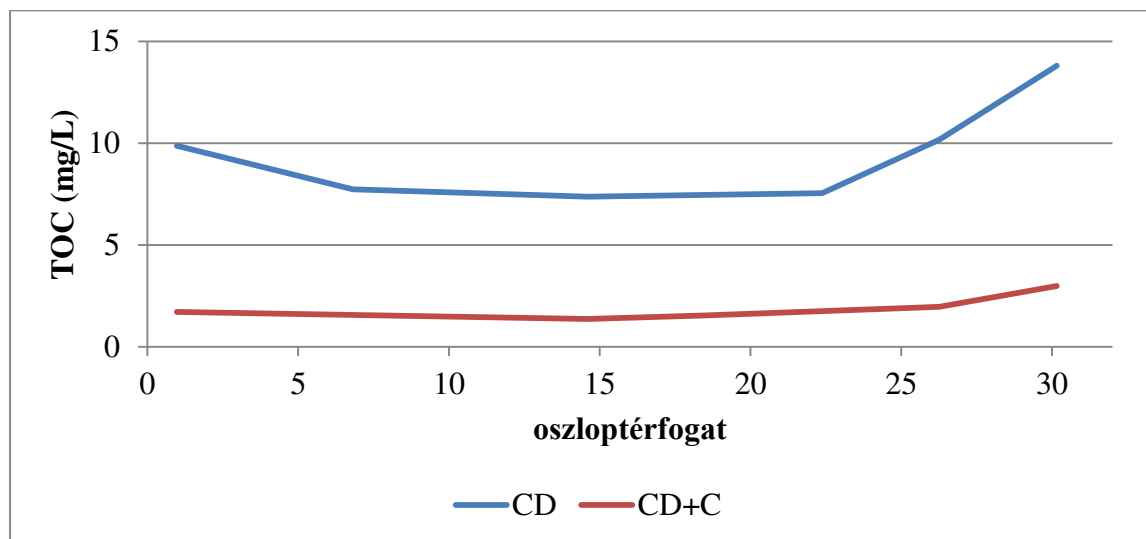
A nanoszűrőkkel elvégzett szorpciós vizsgálatok eredményeit összegezve megállapítottam, hogy mind az ibuprofen, mind a karbamazepin alkalmas modellvegyület lehet a ciklodextrint tartalmazó szinterelt szorbensek szorpciós kapacitásának mérésére. Igazoltam, hogy a nanoszűrők vastagságának csökkentésével, azonos – m/m%-ban kifejezett – nanoszűrő összetétel mellett nagyobb fajlagos megkötés érhető el. A vizsgált adalékanyagok közül az ammónium-hidrogénkarbonát a legalkalmasabb a nanoszűrő szerkezetének lazítására, ezáltal a ciklodextrin üregek hozzáférhetőségének javítására. (Az aktív szenet tartalmazó nanoszűrő fajlagos szorpciós kapacitása ugyan szintén nagy volt, de ez az adalékanyag nem alkalmas a szerkezet lazítására és a ciklodextrinnel ellentétben nem regenerálható etanolos oldattal.) Az elméleti és a kísérleti úton meghatározott szorpciós értékek összehasonlításából kiszámított szinterelési veszteségek alapján megállapítottam, hogy a ciklodextrin gyöngypolimer duzzasztása a nanoszűrők gyártását megelőzően szintén elősegíti a kedvezőbb szorbens szerkezet kialakulását.

A ciklodextrint tartalmazó szinterelt szorbensek etanolos oldattal való többszöri kezelését követően elvégzett szorpciós vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a nanoszűrők regenerálhatók és szorpciós kapacitásuk nem romlik ötszöri regenerálást követően sem.

5.2.2.1 Dinamikus körülmények között végzett szorpciós vizsgálatok

A 4.2.2.2 fejezetben részletesen bemutatott I. kísérlet során diklofenákot, naproxent, ibuprofent és ketoprofent összesen 50,8 TOC mg/L koncentrációban tartalmazó szűrt szennyvíz mikro-szennyezőinek megkötődését vizsgáltam béta-ciklodextrin gyöngypolimer és aktív szén keverékét (I/B kísérlet), valamint béta-ciklodextrint (I/A kísérlet) tartalmazó szorpciós oszlopokon. (A mikro-szennyezőkkel adalékolt szennyvíz összes TOC koncentrációja 65,4

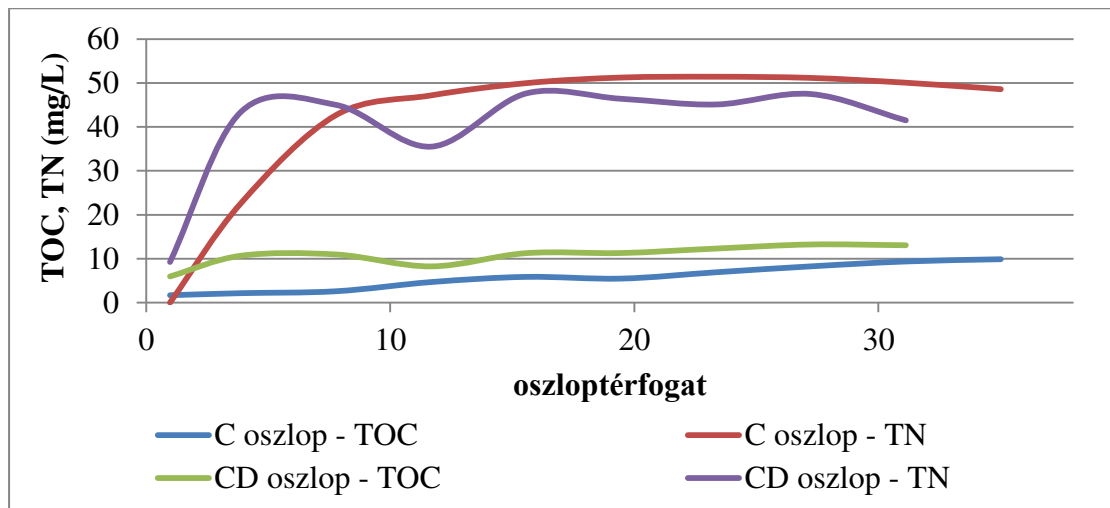
mg/L volt.) A elfolyó víz TOC koncentrációjának változását a 29. ábrán mutatom be az oszlopon átfolyt oldat térfogának függvényében. Az átfolyt oldat térfogatát az ábrán a szorpciós folyamatok jellemzésekor gyakorta alkalmazott oszloptérfogat egységekben tüntetem fel. (Az egységnyi oszloptérfogat azt a folyadékmennyiséget jelenti, amelynek térfogata megegyezik a szorpciós oszlopban elhelyezkedő, szorbens által betöltött térfogattal.)



29. ábra: A béta-ciklodextrint (I/A), valamint béta-ciklodextrin gyöngypolimer és aktív szén keverékét tartalmazó (I/B) összeállítású szorpciós oszlopok áttörési görbéi

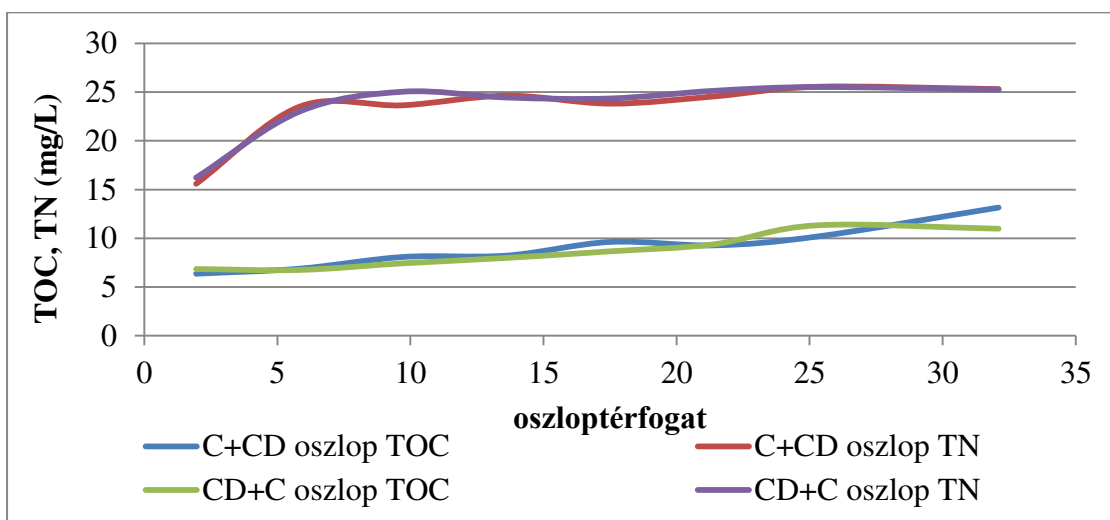
A szorbensként csak ciklodextrint tartalmazó oszlop elfolyó vizének átlagos TOC koncentrációja 8,3 mg/L volt, a kétféle szorbens keverékével üzemeltetett szorpciós oszlop esetében ez az érték 1,7 mg/L-nek adódott. Ezek az értékek a CD oszlop esetében 87%, a CD+C oszlop esetében 97% körüli eltávolítási hatásfoknak felelnek meg.

A II/A. és II/B. kísérletek (30. ábra) a szűrt szennyvizhez karbamazepint és diklofenákot adtam, összesen 15,7 TOC mg/L koncentrációban. (A szennyvízminta összes szerves szén koncentrációja 26,9 mg/L volt.) A ciklodextrint tartalmazó oszlopról (II/A kísérlet) elfolyó víz átlagos TOC koncentrációja 11,8 mg/L volt, ami 56% eltávolítási hatásfoknak felel meg, amely elmarad az aktív szén töltetű oszlop (II/B kísérlet) esetében tapasztalt 77% eltávolítási hatásfoktól (az elfolyó átlagos TOC koncentrációja: 6,1 mg/L). Az összes nitrogén eltávolítás tekintetében azonban az előbbivel ellentétes volt a két szorbens viselkedése: a ciklodextrin gyöngypolimer valamivel nagyobb hatásfokkal (13%) kötötte meg a nitrogénvegyületeket, mint az aktív szén (10%). (Az elfolyó víz TN koncentrációja a CD oszlop esetében 43,8 mg/L volt, a C oszlop esetében pedig 45,5 mg/L.)



30. ábra: A béta-ciklodextrint (II/A) és aktív szén tartalmazó (II/B) összeállítású szorpciós oszlopok áttörési görbéi

Vizsgáltam olyan összeállítású szorpciós oszlopokat is, ahol az aktív szén és a béta-ciklodextrin gyöngypolimert együttesen, egymásra rétegezve alkalmaztam (31. ábra). A felhasznált szennyvíz összetétele megegyezett a II/A és II/B kísérletek során alkalmazott szennyvízzel. A II/C kísérleti összeállításnál a duzzasztott ciklodextrin gyöngypolimerre rétegeztem a granulált aktív szén, vagyis az oszlopra érkező szennyvíz először az aktív szénrel érintkezett, a II/D kísérlet esetében pedig fordítva, az aktív szénre került a duzzasztott gyöngypolimer.



31. ábra: A béta-ciklodextrin gyöngypolimerre rétegzett aktív szén (II/C) és az aktív szénre rétegzett béta-ciklodextrin gyöngypolimert tartalmazó (II/D) összeállítású szorpciós oszlopok áttörési görbéi

A kétféle kísérleti összeállítás között TOC és TN eltávolítás tekintetében nem tapasztaltam jelentős különbséget. A béta-ciklodextrin gyöngypolimerre rétegzett aktív szén tartalmazó oszlopról (II/C) elfolyó víz 9,5 mg/L koncentrációjú volt TOC-re (65%-os eltávolítás) és 24,0 mg/L koncentrációjú TN-re nézve (52%-os eltávolítás). A granulált aktív szénre rétegzett ciklodextrin szorbens (II/D) esetében az elfolyó vízből mért TOC koncentráció 9,0 mg/L-nek, a

TN koncentráció 24,2 mg/L-nek adódott. A szorpciós oszlop az összes szerves szén 67%-át, az összes nitrogén 52%-át kötötte meg.

Az általam – dinamikus körülmények között elvégzett – szorpciós kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a mikro-szennyezőkkel adalékolt szennyvíz összes szerves szén tartalmának csökkentése nagyobb hatásokkal történt meg az aktív szént tartalmazó szorpciós oszlopban, mint a béta-ciklodextrin gyöngypolimert tartalmazóban. Azokban a kísérleti összeállításokban, ahol a kétféle szorbenst egymásra rétegezve alkalmaztam, nem tapasztaltam számottevő különbséget a TOC eltávolítás hatásfoka között. A kétféle szorbens keverékének szorpciós képességét a ciklodextrin gyöngypolimerrel megkötőképességével összehasonlító kísérletekben azonban megállapítottam, az aktív szén és a ciklodextrin gyöngypolimer keveréke tisztított szennyvíz-mátrixból nagyobb hatékonysággal köti meg a szerves szennyezőket, mint a ciklodextrin.

5.3 Szennyvíz mikro-szennyezőinek eltávolítását célzó félüzemi kísérletek eredményei

A félüzemi kísérlet célja az volt, hogy megvizsgáljam, alkalmazható-e a béta-ciklodextrin gyöngypolimer a nyolcelemű kaszkárendszerben lezajló biológiai tisztítást követően utótisztításai lépcsőként. (A szorpciós oszlop tulajdonságait és az üzemeltetés körülményeit ld. a 4.3 pontban.)

A félüzemi kísérletek során a kilenc kiválasztott mikro-szennyező közé bekerült egy olyan vegyület, amely a Telki Ökotechnológiai Fejlesztői Központban működő félüzemi szennyvíztisztító rendszer tisztított szennyvizéből rendszeresen nem mutatható ki (β -ösztradiol); két olyan vegyület, amelyeket a biológiai kezelés megfelelő hatásfokkal lebont (ösztriol, etinil-ösztradiol) és további hat olyan vegyület, amely a biológiai kezelést követően is rendszeresen jelen van a kaszkárendszer elfolyó vizében (biszfenol-A, ibuprofen, ketoprofen, naproxen, diklofenák és koffein). A vegyületek ilyen módon történő kiválasztását az indokolta, hogy az utótisztításra nemcsak abban az esetben lehet szükség, amikor a mikro-szennyezők eltávolítása kis hatásfokkal megvalósul meg, hanem abban az esetben is, ha a hatásfok valamilyen okból lecsökken. (A kiválasztott mikroszennyezők jellemző koncentrációit a félüzemi szennyvízkezelő rendszerre érkező nyers szennyvízben, valamint a 8. reaktorban, továbbá a jellemző eltávolítási hatásfokokat a melléklet M34. *táblázata* összegzi.)

A 39. *táblázat* a biológiailag kezelt, szűrt szennyvízből mért mikro-szennyező koncentrációkat, valamint a mikro-szennyezők hozzáadása következtében bekövetkezett koncentráció-növekedést, és az előbbi kettő összegzéséből kapott kiindulási koncentrációkat tartalmazza. Az

utolsó két oszlopban található koncentráció és eltávolítási hatások értékek az 5 perces kontaktidőt követően mért, illetve számított értékek.

Mikro-szennyező	Biológiailag kezelt, szűrt szennyvízben mért koncentráció (µg/L)	Koncentráció-növekedés (µg/L)	Kiindulási koncentráció (µg/L)	Szorpciót követően mért koncentráció* (µg/L)	Eltávolítási hatások* (%)
ibuprofen	< 0,001	5,18	5,18	0,75	85,5
naproxen	< 0,001	4,98	4,98	4,08	18,1
ketoprofen	< 0,003	5,10	5,10	4,41	13,5
biszfénol-A	0,23	5,15	5,38	0,23	95,7
diklofenák	3,99	5,10	9,09	1,19	86,9
β-ösztadiol	< 0,001	5,22	5,22	0,17	96,7
etinil-ösztadiol	< 0,001	5,15	5,15	< 0,001	>99,9
ösztriol	< 0,001	5,38	5,38	0,22	95,9
koleszterin	0,83	5,26	6,09	0,85	86,0

*5 perc kontaktidő követően mért és számított értékek

39. táblázat: A félüzemi kísérletben 5 perc kontaktidőt követően mért mikro-szennyező koncentrációk és eltávolítási hatások értékek

Az eredmények azt mutatják, hogy a kilenc szennyezőanyag közül hetet (az ibuprofent, a biszfénol-A-t, a diklofenákot, a β- és az etinil-ösztadiolt, az ösztriolt, valamint a koleszterint) 85% feletti hatásokkal sikerült eltávolítani a béta-ciklodextrin gyöngypolimerrel való 5 perces érintkeztetés révén. Különösen hatékonyak bizonyult a szorbens a négy hormonhatású vegyület megkötésében: a biszfénol-A, az ösztriol, a β- és az etinil-ösztadiol több, mint 95%-át sikerült megkötnie, sőt az etinil-ösztadiol koncentrációja kimutatási határ alá csökkent.

Vizsgáltuk azt is, hogy a kontaktidő növelése hogyan befolyásolja a szorpció hatásokát (40. táblázat). Az 5 perces mintavételt követően mintát vettünk a 1, 3, 6, 12, 24, 48 órás érintkeztetési időt követően is.

Mikro-szennyező	Kiindulási koncentráció (µg/L)	Szorpciót követően mért koncentráció (µg/L)						Eltávolítási hatások (%)
		1 óra	3 óra	6 óra	12 óra	24 óra	48 óra	
ibuprofen	5,18	0,67	0,68	0,70	0,87	0,93	0,88	83,0
naproxen	4,98	4,11	3,15	4,05	3,70	3,68	3,60	27,7
ketoprofen	5,10	4,69	4,44	4,74	4,72	4,53	4,35	14,7
biszfénol-A	5,38	0,34	0,24	0,09	0,13	0,04	0,03	99,4
diklofenák	9,09	1,26	2,10	1,86	1,29	1,31	1,31	85,6
β-ösztadiol	5,22	0,10	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	>99,9
etinil-ösztadiol	5,15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	>99,9
ösztriol	5,38	0,20	0,15	0,15	0,14	0,24	0,21	96,1
koleszterin	6,09	0,93	0,55	0,37	2,47	0,38	0,52	91,5

40. táblázat: A kontaktidő növelésének hatása a mikro-szennyezők koncentrációjának alakulására

Amint az a 40. táblázatban összefoglalt eredményekből kiderül az ibuprofen, a ketoprofen, a diklofenák és az ösztriol esetében a szorpció mértékét nem befolyásolja jelentősen a kontaktidő növelése. Mivel az etinil-ösztadiol eltávolítás már 5 perc elteltével 99,9% feletti volt, ennek a vegyületnek az eltávolítási hatásfoka sem változott a szorpció időtartamának növelésével. A kísérletben szereplő további négy mikro-szennyező eltávolítási hatásfokát valamelyest befolyásolta a kontaktidő megnövelése. A naproxen esetében az eltávolítási hatásfok az 5 perc után tapasztalt 18,1%-os értékről 27,7%-ra nőtt, a koleszterin esetében 86,0%-ról 91,5%-ra. A biszfenol eltávolítási hatásfoka az 5 perc után mért 95,7%-ról 99% fölé emelkedett. A β -ösztadiol koncentrációja 3 óra alatt kimutatási határ alá csökkent.

A félüzemi kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a ciklodextrin gyöngypolimerrel elvégzett utótisztítás során a vizsgált kilenc mikro-szennyezőből kettő (β -ösztadiol és etinil-ösztadiol) koncentrációja kimutatási határ alá csökkent és további hármat (biszfenol-A, ösztriol és koleszterin) 90% feletti hatásfokkal sikerült eltávolítani. A négy nem szteroid gyulladáscsökkentő hatóanyag közül a ketoprofent és naproxent a biológiai kezelés átlagos eltávolítási hatásfokánál rosszabb hatásfokkal távolította el a ciklodextrin gyöngypolimer; a biológiai kezelés során az átlagos eltávolítási hatásfok rendre 59,0% és 32,5% volt, ciklodextrin alkalmazásával 14,7% és 27,7%-ot értünk el. Az ibuprofen esetében az eltávolítási hatásfok (83,0%) kb. megegyezett biológiai kezelés során tapasztalt átlagos eltávolítási hatásfokkal (81,6%). A diklofenák esetében azonban – amelyet a kaszkárendszer rendkívül ingadozó hatásfokkal ($3,8 \pm 69,7\%$) tud csak eltávolítani – kedvező, 85% feletti eltávolítási hatásfokot értünk el a ciklodextrin gyöngypolimer alkalmazásával. Mindezek alapján kijelenthetjük, a ciklodextrin egyes mikro-szennyezők nézve igen hatékony szorbensnek bizonyult, a gyöngypolimerrel érdemes további vizsgálatokat végezni.

5.4 Mikro-szennyezők vízközegből való eltávolítását célzó kísérletek eredményeinek összegző értékelése

A ciklodextrint tartalmazó szorbensek desztillált, ioncserélt vízben mért vízfelvétel adatai alapján megállapítottam, hogy ez az adat csak tájékoztató jellegű információként használható fel a nanoszűrők béta-ciklodextrin tartalmának becslésére. Minta-előkészítő mosási módszert dolgoztam ki arra a célra, hogy a ciklodextrin gyöngypolimerből, valamint az ennek felhasználásával gyártott szorbensekből a gyártás során bennmaradt esetleges szennyezőanyagokat kioldjam és ezáltal a ciklodextrin molekulák üregét a mikro-szennyezők számára felszabadítsam.

A gyöngypolimereken háromféle modellvegyület (ibuprofen, karbamazepin és rodamin-B) alkalmazásával elvégzett szorpciós kísérletek eredményei alapján a rodamin-B, mint modellvegyület további alkalmazását elvettem, ugyanis a másik két vegyületből a béta-ciklodextrin nagyságrendekkel többet képes fajlagosan megkötni, így az ezekkel készített modelloldatok koncentrációjának változása a szorpciós kísérletek során pontosabban követhető. Emellett – a modellvegyületek molekuláinak különböző mérete és a szorpció eltérő mechanizmusa miatt – a két gyógyszerhatóanyaggal az etanolos regenerálás hatására bekövetkező szorpciós kapacitása növekedés is jól követhető volt.

A ciklodextrint tartalmazó szorbenseken végzett szorpciós kísérletek eredménye alapján megállapítottam, hogy filterek vastagságának csökkentése nagyobb fajlagos szorpciós kapacitást eredményez. Az általam vizsgált – vastagságuk kivételével mindenben megegyező szorbensek – esetében legalább 30%-kal nagyobb volt a legvékonyabb (1,5 mm vastag) szorbens szorpciós kapacitása, mint a legvastagabb változaté (3,5 mm vastag). Előnyösen hat a nanoszűrők szorpciós kapacitásának alakulására a szerkezetjavító adalékanyagok alkalmazása is. A legnagyobb mértékben az ammónium-hidrogénkarbonátot tartalmazó szorbens fajlagos szorpciós kapacitása növekedett meg az adalékanyag mentes változathoz képest. Megállapítottam továbbá, hogy az 50%-os etanolos oldattal való kezelés megnöveli, mind a ciklodextrin gyöngypolimer, mind a nanoszűrők szorpciós kapacitását. A gyöngypolimer esetében a növekedés mértéke ibuprofen modellvegyülettel mérve mintegy ötszörös, karbamazepinnel mérve közel háromszoros volt. Az adalékanyag mentes szorbensek esetében a regenerálást követően átlagosan 2,7-szeresére növekedett a szorpciós kapacitás, az adalékanyagot tartalmazó változatok esetében a növekedés mértéke 1,6-szoros volt. Az aktív szén tartalmazó nanoszűrő fajlagos megkötő képessége ugyan szintén kiemelkedő volt, de szorpciós képessége a többszöri regenerálást követően folyamatosan csökkent. A regenerálást követően az ammónium-hidrogénkarbonátot tartalmazó nanoszűrő szorpciós kapacitása volt a szorbensminták közt a legnagyobb.

A dinamikus szorpciós kísérletek során megállapítottam, hogy az általam összeállított, valódi szennyvizet és kétféle adalékolt mikro-szennyezőt (karbamazepin és diklofenák) tartalmazó oldat összes szerves szén koncentrációjának csökkentésében az aktív szén hatékonyabb, mint a béta-ciklodextrin gyöngypolimer. Az összes nitrogén eltávolítása tekintetében azonban a ciklodextrin kis mértékben hatékonyabbnak bizonyult, mint az aktív szén. A kétféle szorbens (aktív szén és ciklodextrin) keverékét és a ciklodextrint összevető – diklofenákkal, naproxennel, ibuprofennel és ketoprofennel adalékolt, tisztított kommunális szennyvízzel elvégzett – szorpciós kísérleteimben igazoltam, hogy a két szorbens kombinációja hatékonyabb

a szerves anyagok eltávolításakor, mint a ciklodextrin önmagában. Igazoltam továbbá, hogy a szorbensek egymásra rétegzésének sorrendje nem befolyásolja jelentősen az oszlopos kísérlet körülményei közt meghatározott szerves anyag eltávolítás mértékét.

A ciklodextrin gyöngypolimerrel elvégzett, félüzemi szorpciós kísérletek során azt tapasztaltam, hogy a vizsgált kilencből hét mikro-szennyező (ibuprofen, biszfenol-A, diklofenák, β - és etinil-ösztadiol, ösztriol, koleszterin) esetében már 5 perc kontaktidő is elegendőnek bizonyult a 85%-ot meghaladó hatásfokú eltávolításhoz. Külön kiemelendő, hogy a biológiai tisztítás által csak rendkívül ingadozó hatásfokkal eltávolítható diklofenákot is 85% feletti hatékonysággal kötötte meg a ciklodextrin. 99% feletti eltávolítást három mikro-szennyező esetében sikerült elérni (biszfenol-A, β - és etinil-ösztadiol), az etinil-ösztadiol esetében ehhez 5 perc, a β -ösztadiol esetében 3 óra, a biszfenol-A esetében azonban több, mint egy nap kontaktidő volt szükséges. A naproxen és a ketoprofen esetében a β -ciklodextrin gyöngypolimer nem bizonyult eléggé hatékony szorbensnek, mindkét vegyület esetében 30% alatt maradt az eltávolítási hatásfok.

6. Összefoglalás

Doktori kutatómunkám során az „élőgépes” szennyvíztisztítás intenzifikálásának lehetőségeivel foglalkoztam. Kutatásaim során műszál alapú biofilm hordozók fizikai-kémiai tulajdonságait és biofilm kolonizáló képességét, valamint a biológiailag tisztított szennyvízben megtalálható mikro-szennyezők eltávolítási lehetőségeit vizsgáltam erre a célra kifejlesztett ciklodextrin tartalmú szorbensekkel.

Feldolgoztam a biofilmes rendszerek és a műszál alapú biofilm hordozók szakirodalmát, valamint tanulmányoztam a biológiai kezelést követően a szennyvízben visszamaradó mikro-szennyezők eltávolítására alkalmazható módszerek témájában megjelent szakcikkeket.

Többféle műszállal végeztem kísérleteket annak megállapítására, hogy fizikai-kémiai tulajdonságai alapján melyik alkalmazható biofilm hordozóként az általam vizsgált, nyolc kaszkádelemből álló félüzemi szennyvízkezelő rendszerben. A hordozó kiválasztását követően biofilm kolonizációs kísérleteket végeztem, melyek során tanulmányoztam a kolonizáció kezdeti és egyensúlyi szakaszát, valamint az üzemeltetési paraméterek változtatásának biofilm kolonizációra kifejtett hatását. Négy kolonizációs kísérleti szakasz során a hordozókon kialakult biofilmet fizikai-kémiai és mikrobiológiai szempontból egyaránt megvizsgáltam és jellemeztem, valamint követtem a szennyvíz minőségének alakulását a kaszkárendszerben.

A kolonizációs kísérletek tapasztalatait összegezve megállapítottam, hogy az általam vizsgált műszálak közül – ingadozó szerves anyag terhelés és a térfogati terhelés jelentős változtatása mellett is – a font polipropilén minta felületén képződött a legnagyobb mennyiségű és a legnagyobb összes enzimaktivitású biofilm. A kolonizációs kísérletek tapasztalatait és a műszálak fizikai-kémiai jellemzőire mért adatokat összevetve megállapítottam, hogy leginkább a jó nedvesedési tulajdonságok és az érdesség segítik elő a biofilm megtelepedését.

A kaszkárendszer egyes reaktoraiból vett szennyvíz és biofilm minták fizikai-kémiai és molekuláris mikrobiológiai vizsgálata alapján megállapítottam, hogy az 1.–3. kaszkádelemekben elsősorban a szerves és lebegőanyag, valamint az ammónium-nitrogén átalakítása zajlik, míg a 4.–8. reaktorokban elsősorban nitrifikációs folyamatok jellemzők. Ennek megfelelően a reaktorsor első néhány elemében nagyobb mennyiségű és összes aktivitású biofilm alakult ki, mint azokban a műveleti egységekben, ahol a nitrifikáció zajlik. Ugyanakkor ezekben a nitrifikációt biztosító reaktorokban nagyobb a biofilm mikrobaközösségeinek diverzitása. Igazoltam, hogy az általam vizsgált félüzemi „élőgépes” szennyvízkezelő rendszerben 14 nap elegendő a kolonizáció egyensúlyi állapotának beálltához.

Egy átmeneti oxigénhiányos állapotot okozó üzemzavar hatásait tanulmányozva megállapítottam, hogy a szennyvíztisztítás kaszkárendszerű kialakítása előnyt jelent az üzemeltetési körülmények hirtelen változása esetén.

A négy kolonizációs kísérlet szakasz eredményeit összehasonlítva megállapítottam, hogy a félüzemi szennyvíztisztító rendszer még $2,5 \text{ m}^3 \text{ nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ fajlagos hidraulikus terhelés mellett is megfelelő hatékonysággal üzemeltethető, ha a szennyező anyag terhelés nem lépi túl a $900 \text{ O}_2 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ összes KOI, valamint a $120 \text{ g nap}^{-1} \text{ m}^{-3}$ összes nitrogén értékeket.

Doktori kutatási témám részét képezte olyan ciklodextrint tartalmazó, szinterelt szorbensek (nanoszűrők) vizsgálata is, amelyek alkalmasak az „élőgépes” szennyvíztisztítás során el nem távolított – azaz biológiailag nem bontható – mikro-szennyezők megkötésére.

Vizsgáltam a nanoszűrők előállításához felhasznált ciklodextrin gyöngypolimer mikro-szennyező megkötő képességét laboratóriumi és félüzemi körülmények között, modellvízben és valódi szennyvíz mátrixban egyaránt és igazoltam, hogy alkalmas lehet a biológiai fokozat során nem eltávolítható diklofenák megkötésére.

Analitikai módszert dolgoztam ki ciklodextrint tartalmazó szorbensek megkötő képességének vizsgálatára, hozzájárulva ezzel az optimális szorbens összetétel kiválasztásához. Megállapítottam, hogy a szorbensek vastagságának csökkentésével, valamint a szerkezetjavító adalékanyagok alkalmazásával egyaránt növelhető a nanoszűrő fajlagos szorpciós kapacitása. Az általam vizsgált szerkezetjavító adalékanyagok közül az ammónium-hidrogénkarbonát bizonyult a legjobbnak.

Igazoltam, hogy a nanoszűrők előállításához felhasznált gyöngypolimerhez hasonlóan a nanoszűrők is regenerálhatók és fajlagos szorpciós kapacitásuk ötszöri felhasználást és regenerálást követően sem változik.

7. Summary

During my PhD research I studied the intensification of „living machine” wastewater treatment technology. I investigated physico-chemical and colonisation properties of polymer fiber based carriers and the removal of micro-pollutants from biologically treated wastewater. For the latter aim cyclodextrin containing sorbents were developed and examined.

The scientific literature of biofilm based wastewater treatment processes and polymer fiber based biofilm carriers was summarized. Removal possibilities of micro-pollutants occurring in biologically treated wastewater were also studied.

Experiments to compare physico-chemical properties of several polymer fibers were performed and based on these data some of the polymer fibers have been selected for biofilm colonization experiments. I studied the initial and mature phases of biofilm colonisation in a pilot plant scale „living machine” wastewater treatment plant and the effects of changes in operational parameters on biofilm colonisation. During the four colonization experimental periods the physico-chemical and microbiological characteristics of the biofilm and the changes in water quality of the pilot plant scale system were examined.

Reviewing the results of the colonization experiments it was recognized that biofilm grown on one of the polypropylene carriers had the highest quantity (expressed in dry matter) and highest total enzyme activity.

Comparing the results of colonization experiments and the physico-chemical characteristics of polymer fibers, wettability and roughness were identified as main influencing factors during biofilm colonization.

I recognized that reactors of the pilot plant scale wastewater treatment plant can be divided into two groups according to their function during wastewater treatment. In the first three reactors the conversion of ammonium-nitrogen and the removal of organic matter and suspended solids are the main processes, while in the following five reactors nitrification processes are dominant. These two groups are also observable in the characteristics of biofilms grown in different reactors: in the first part of the cascade system biofilms have higher dry mass and total enzyme activity, while in the second part of the system higher microbial diversity values were found. It was justified that in the pilot plant scale wastewater treatment plant 14 days are enough to reach the mature phase of biofilm colonisation.

The effects of temporary oxygen deficiency were studied and it was found that cascade system construction is advantageous in case of sudden change of operational parameters.

Based on the results of the four colonization experiments it was concluded that the “living machine” wastewater treatment plant can be operated beside $2.5 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-3}$ specific hydraulic load with appropriate removal efficiencies, if the pollutant load does not exceed $900 \text{ O}_2 \text{ g day}^{-1} \text{ m}^{-3}$ total COD and $120 \text{ g day}^{-1} \text{ m}^{-3}$ total nitrogen values.

I also examined cyclodextrin containing sintered sorbents (nanofilters), which are suitable for the removal of biologically non-degradable micro-pollutants remaining in the wastewater after biological treatment. Specific adsorption capacity of cyclodextrin polymer beads used for manufacturing of nanofilters was also studied. The measurements were carried out under both laboratory and pilot plant scale in model waters and real wastewater matrix, too. It was justified that cyclodextrin polymer beads are appropriate for the adsorption of biologically non-degradable diclofenac.

Analytical method was developed for the measurement of sorption capacity of cyclodextrin containing sorbents. It was found that with the reduction of sorbent thickness and addition of structure modifying materials the specific sorption capacity of nanofilters can be increased. The most appropriate structure modifying material was ammonium bicarbonate.

It was found that the cyclodextrin polymer beads and the nanofilters are regenerable and their specific adsorption capacity does not change during five sorption and regeneration cycles.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni **Dr. Záray Gyula** egyetemi tanárnak, témavezetőmnek a szakmai iránymutatásért és azért, hogy lehetővé tette, hogy a Környezettudományi Kooperációs Kutató Központ munkájában részt vegyek.

Hálás vagyok **Dr. Barkács Katalin** adjunktusnak, hogy még másodéves hallgatóként „meglátta bennem a lehetőséget” és először TDK dolgozataim témavezetőjeként, majd doktori kutatómunkám konzulenseként munkámat irányította, segítette.

Köszönet illeti **Dr. Láng Győző** és **Dr. Salma Imre** professzor urakat, hogy lehetővé tették, hogy kutatómunkámat az Analitikai Kémiai Tanszéken végezhessem. Köszönöm **Dr. Kiss Ádám**, **Dr. Galács András**, **Dr. Jánosi Imre** és **Dr. Turányi Tamás** professzor uraknak, hogy doktori tanulmányaimat a Környezettudományi Doktori Iskola Környezetkémia Programjának hallgatójaként végezhettem. Köszönet illeti **Dr. Márialigeti Károly** professzor urat, hogy doktoranduszi ösztöndíjam lejárta után a szakmai munkát a Mikrobiológiai Tanszék berkein belül folytathattam tovább.

Köszönet illeti **Décsiné Dr. Gombos Erzsébetet** és **Dobosy Pétert** a doktoranduszként együtt töltött évek alatt nyújtott baráti és szakmai segítségért.

Köszönetem fejezem ki **Dr. Felföldi Tamásnak** és **Dr. Vajna Balázsnak**, hogy a kutatómunka molekuláris biológiai vonatkozásaiban segítségemre voltak. Köszönet jár **Dr. Makk Juditnak** a SEM felvételek elkészítéséért. Köszönöm **Dr. Kiss Éva** professzor asszonynak és kutatócsoportjának, hogy a felületkémiai vizsgálatok elvégzésében segítségemre voltak. Köszönöm **Perlné Dr. Molnár Ibolya** professzor asszonynak és munkatársainak, hogy a GC-MS vizsgálatok eredményeit rendelkezésemre bocsátották.

Köszönöm a kutatásainkban konzorciumi partnerként résztvevő **Cyclolab Kft.** és **Organica Zrt.** munkatársainak a hatékony szakmai együttműködést.

Köszönöm **Szüleimnek** azt a rengeteg szeretetet és támogatást, ami biztos háttérrel jelent egész életem során és köszönöm **Férjemnek**, hogy a nehezebb időszakokban is mellettem állt és biztatott.

A kutatások anyagi háttérét az NKTH TECH_08-A4/2-2008-0161 és TÉT_09-1-2009-0014 sz. projektek biztosították.

Jurecska Judit Laura doktorjelölti ösztöndíját a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt biztosította. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- Abargues, M. R. – Robles, A. – Bouzas, A. – Seco, A.: Micropollutants removal in an anaerobic membrane bioreactor and in an aerobic conventional treatment plant, *Water Science and Technology*, 65 (12) [2012] 2242-2250.
- Al-Asheh, S. – Banat, F. – Abu-Aitah L.: Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, *Separation and Purification Technology*, 33 [2003] 1-10.
- Alexander, M.: Biodegradation and bioremediation, Chapter 11, Effect of chemical structure on biodegradation, Academic Press, San Diego, California, [1999] 177-194.
- Altmann, J. – Ruhl, A. S. – Zietzschmann, F. – Jekel, M.: Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment, *Water Research* 55 [2014] 185-193.
- Alves, C. F. – Melo, L. F. – Vieira, M. J.: Influence of medium composition on the characteristics of a denitrifying biofilm formed by *Alcaligenes denitrificans* in a fluidised bed reactor, *Process Biochemistry*, 37 [2002] 837-845.
- Andersson, S. – Nilsson, M. – Dalhammar, G. – Rajarao, G. K.: Assessment of carrier materials for biofilm formation and denitrification, *Vatten*, 64 [2008] 201-207.
- Andersson, S.: Characterization of bacterial biofilms for wastewater treatment, Royal Institute of Technology School of Biotechnology, Stockholm [2009]
- Andrási, N. – Helenkár, A. – Zárny, Gy. – Vasanits, A. – Molnár-Perl, I.: Derivatization and fragmentation pattern analysis of natural and synthetic steroids, as their trimethylsilyl (oxime) ether derivatives by gas chromatography mass spectrometry: Analysis of dissolved steroids in wastewater samples, *Journal of Chromatography A*, 1218 [2011] 1878-1890.
- Aoki, N. – Kinoshita, K. – Mikuni, K. – Nakanishi, K. – Hattori, K.: Adsorption of 4-nonylphenol ethoxylates onto insoluble chitosan beads bearing cyclodextrin moieties, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 57 [2007] 237-241.
- Apilánez, I. – Gutiérrez, A. – Díaz, M.: Effect of surface materials on initial biofilm development, *Bioresource Technology*, 66 [1998] 225-230.
- Barana, A. C. – Lopes, D. D. – Martins, T. H. – Pozzi, E. – Damianovic, M. H. R. Z. – Del Nery, V. – Foresti, E.: Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 [2013] 453-459.
- Barkács, K.: *Vízkeímia c. fejezet in: Salma I. (szerk.): Környezetkeímia*, Typotex kiadó, Budapest [2012] 261-267.
- Baruch-Teblum, E. – Mastai, Y. – Landfester, K.: Miniemulsion polymerization of cyclodextrin nanospheres for water purification from organic pollutants, *European Polymer Journal*, 46 [2010] 1671-1678.
- Bernhard, M. – Müller J. – Knepper, T. P.: Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment, *Workshop on mitigation technologies eliminating trace organics during water treatment – abstract book* [2007] 13.
- Bertelkamp, C. – Reungoat, J. – Cornelissen, E. R. – Singhal, N. – Reynisson, J. – Cabo, A. J. – van der Hoek, J.P. – Verliefe, A. R. D.: Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: A laboratory column study, *Water Research*, 52 [2014] 231-241.
- Bohus, V. – Tóth, E. M. – Székely, A. J. – Makk, J. – Baranyi, K. – Patek, G. – Schunk, J. – Márialigeti, K.: Microbiological investigation of an industrial ultra pure supply water plant using cultivation-based and cultivation-independent methods, *Water Research*, 44 [2010] 6124-6132.
- Bonenfant, D. – Niquette, P. – Mimeault, M. – Hausler, R.: Adsorption and recovery of nonylphenol ethoxylate on a crosslinked β -cyclodextrin-carboxymethylcellulose polymer, *Water Science and Technology*, 61 (9) [2010] 2293-2301.
- Carje, A. G. – Juvancz, Z. – Tóké, B.: Quantitative characterization of derivatization effects in separations techniques I. – Derivatization of Ibuprofen, *Acta Polytechnica Hungarica*, 10 (8) [2013] 219-230.
- Chen, C. Y. – Chen, C. C. – Chung, Y. C.: Removal of phthalate esters by α -cyclodextrin-linked chitosan bead, *Bioresource Technology*, 98 [2007] 2578-2583.

- Chin, Y. P. – Mohamad, S. – Abas, M. R. B.: Removal of parabens from aqueous solution using β -cyclodextrin cross-linked polymer international, *Journal of Molecular Sciences*, 11 [2010] 3459-3471.
- Chu, L. – Wang, J.: Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio, *Chemosphere*, 83 [2011] 63-68.
- Crini, G.: Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science*, 30 [2005] 38-70.
- Crini, R.: Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer, *Bioresource Technology*, 90 [2003] 193-198.
- Darvas, B.: Bioakkumuláció és biomagnifikáció c. fejezet in: Darvas B. és Székács A. (szerk.): *Mezőgazdasági ökotoxikológia, l'Harmattan, Budapest*, [2005] 294-303.
- Daughton, C. G. – Ternes, T. A.: Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives*, 107 (suppl6) [1999] 907-938.
- De la Cruz, N. – Giménez, J. – Esplugas, S. – Grandjean, D. – de Alencastro, L.F. – Pulgarín, C.: Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Water Research*, 46 [2012] 1947-1957.
- Deng, S. – Yu, Q. – Huang, J. – Yu, G.: Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry, *Water Research*, 44 [2010] 5188-5195.
- Diez-Mato, E. – Cortezón-Tamarit, F.C. – Bogialli, S. – García-Fresnadillo, D. – Marazuela, M.D.: Phototransformation of model micropollutants in water samples by photocatalytic singlet oxygen production in heterogeneous medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161 [2014] 445-455.
- Dionisi, D. – Beccari, M. – Majone, M. – Bornoroni, L.: Investigation on the removal mechanisms of organic micropollutants in activated sludge processes, [2010] <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/icheap8-pres07/icheap8webpapers/83%20Dionisi.pdf>; letöltés dátuma: 2014. 10. 15.
- Dunne, W. M.: Bacterial Adhesion: Seen Any Good Biofilms Lately?, [2002] *Clinical Microbiology Reviews* 15: 155-166.
- Falás, P. – Baillon-Dhumez, A. – Andersen, H. R. – Ledin, A. – la Cour Jansen, J.: Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals, *Water Research* 46 [2012] 1167-1175.
- Fazekas, B. – Kovács, Zs. –Kárpáti, Á.: Biofilmes és hibrid módszerek a szennyvíztisztításban, *Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet, Veszprém* [2014]
- Fekete-Kertész, I. – Molnár, M.: Cyclodextrins improve the removal efficiency of emerging contaminants from water, *Cyclodextrin News*, 25 (12) [2011] 1-11.
- Fenyvesi, É. – Balogh, K.: CD-containing sorbents for removal of toxic contaminants from wastewater, *Cyclodextrin News*, 23 (4) [2009] 1-8.
- Ferrando-Climent, L. – Collado, N. – Buttiglieri, G. – Gros, M. – Rodriguez-Roda, I. – Rodriguez-Mozaz, S. – Barceló, D.: Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment, *Science of the Total Environment*, 438 [2012] 404-413.
- Fruhen-Hornig, M.: *Dynamische Simulation von Prozessen in Biofilmreaktoren zur Behandlung kommunaler Abwasser Gewässerschutz, Wasser, Abwasser*, 162. Dissertation, RWTH, Aachen [1997]
- Garrett, T. R. – Bhakoo, M. – Zhang, Z.: Bacterial adhesion and biofilms on surfaces, *Progress in Natural Science*, 18 [2008] 1049-1056.
- Goldberg, J.: Biofilms and antibiotic resistance: a genetic linkage, *Trends in Microbiology*, 10 (6)[2002] 264.
- Ha, K. S. – Hinago, H. – Sakoda, A. – Suzuki, M.: Adsorption of bovine serum albumin onto surface-modified carbon fibers and cellulose derivatives, studies in surface, *Science and Catalysis*, 80 [1993] 251-258.
- Hai, F. I. – Tessmer, K. – Nguyen, L. N. – Kang, J. – Price, W. E. – Nghiem, L. D.: Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation, *Journal of Membrane Science*, 383 [2011] 144-151.
- Harvey, M. – Forsberg, C. W. – Beveridge, T. J. – Pos, J. – Ogilvie, J. R.: Methanogenic activity and structural characteristics of the microbial biofilm on a needle-punched polyester support, *Applied and Environmental Microbiology*, 48 (3) [1984] 633.
- Heberer, T.: Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 131 [2002] 5-17.

- Heitkamp, M. A. – Stewart, W. P.: A novel porous nylon biocarrier for immobilized bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, 62 (12) [1996] 4659.
- Helenkár, A. – Sebők, Á. – Záray, Gy. – Molnár-Perl, I. – Vasánits-Zsigrai, A.: The role of the acquisition methods in the analysis of the non-steroidal anti-inflammatory drugs in Danube River by gas chromatography – mass spectrometry, *Talanta*, 82 [2010] 600-607.
- Hernaández-Leal, L. – Temmink, H. – Zeeman, G. – Buisman, C. J. N.: Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon, *Water Research*, 45 [2011] 2887-2896.
- Hibiya, K. – Nagai, J. – Tsuneda, S. – Hirata, A.: Simple prediction of oxygen penetration depth in biofilms for wastewater treatment, *Biochemical Engineering Journal*, 19 [2004] 61-68.
- Hickman, J. M. – Rockowitz, S. I.: Wastewater treatment and analysis of fixed film systems, Worcester Polytechnic Institute [2009]
- Hill, T. C. J. – Kerry, A. W. – Harris, J. A. – Moffett, B. F.: Using ecological diversity measures with bacterial communities, *FEMS Microbiology Ecology* 43 [2003] 1-11.
- Horváth, E.: Talaj- és talajvízvédelem TÁMOP egyetemi jegyzet, Veszprém [2011]
- <http://emergingtextiles.com/>; letöltés dátuma: 2014. 12. 10.
- http://ec.europa.eu/research/endocrine/pdf/poseidon_final_report_summary_en.pdf; letöltés dátuma: 2015. 03. 30.
- http://www.epito.bme.hu/vcst/oktatas/feltoltesek/BMEOVKIK06/mikroszennyezo_anyagok.doc; letöltés dátuma: 2015. 01. 19.
- <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>; letöltés dátuma: 2014. 10. 15.
- <http://www.sigma-aldrich.com/hungary.html>; letöltés dátuma: 2015. 05. 04.
- Huang, J. H. – Huang, K. L. – Liu, S. Q. – Wang, A. T. – Yan, C.: Adsorption of rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330 [2008] 55-61.
- Iqbal, M. J. – Ashiq, M. N.: Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *Journal of Hazardous Materials B*, 139 [2007] 57-66.
- Ivanovic, I. – Leiknes, T. O.: The biofilm membrane bioreactor (BF-MBR) – a review, *Desalination and Water Treatment*, 37 (1-3) [2012] 288-295.
- Jechalke, S. – Vogt, C. – Reiche, N. – Franchini, A. G. – Borsdorf, H. – Neu T.R. – Richnow, H. H.: Aerated treatment pond technology with biofilm promoting mats for the bioremediation of benzene, MTBE and ammonium contaminated groundwater, *Water Research*, 44 [2010] 1785-1796.
- Jederán, M. – Tárnoky, F.: Textilipari kézikönyv (Műszaki Könyvkiadó, Budapest) [1979]
- Jermann, D. – Pronk, W. – Boller, M. – Schäfer, A. I.: The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 329 [2009] 75-84.
- Jiang, J. Q. – Lloyd, B.: Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment, *Water Research*, 36 [2002] 1397-1408.
- Jiang, J. Q. – Zhou, Z. – Patibandla, S. – Shu, X.: Pharmaceutical removal from wastewater by ferrate(VI) and preliminary effluent toxicity assessments by the zebrafish embryo model, *Microchemical Journal*, 110 [2013] 239-245.
- Jiang, J. Q. – Zhou, Z. – Sharma, V.K.: Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views, *Microchemical Journal*, 110 [2013] 292-300.
- Jones, O. A. H. – Voulvoulis, N. – Lester, J. N.: Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35 [2005] 401-427.
- Kárpáti Á. – Vermes L.: Biofilmes szennyvíztisztítás c. fejezet in: Kárpáti Árpád (szerk.): *Vízgyógyászati szennyvíztisztítás*, 3. bővített kiadás, Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet, Veszprém [2011] 165-170.
- Kim, I. – Yamashita, N. – Tanaka, H.: Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *Journal of Hazardous Materials*, 166 [2009] 1134-1140.
- Kitaoka, M. – Hayashi, K.: Adsorption of bisphenol-a by cross-linked β-cyclodextrin, *Polymer Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44 [2002] 429-431.

- Kriklavova, L. – Dub, T. – Lederer, T.: Development of nanofiber support for use as a carrier of bacterial biomass in wastewater treatment, [2012] <http://www.nanocon.eu/files/proceedings/04/reports/643.pdf>; letöltés dátuma: 2014. 10. 25.
- Kriklavova, L. – Lederer, T.: A review study of nanofiber technology for wastewater treatment [2011] http://www.nanocon.eu/files/proceedings/nanocon_11/lists/papers/1103.pdf; letöltés dátuma: 2014. 10. 25.
- Kujawa-Roeleveld, K. – Schuman, E. – Grotenhuis, T. – Kragic, D. – Mels, A. – Zeeman, G.: Biodegradability of human pharmaceutically active compounds (PhAC) in biological systems treating source separated wastewater streams, Third SWITCH Scientific Meeting Belo Horizonte, Brazil, [2008] http://switchurbanwater.lboro.ac.uk/outputs/pdfs/GEN_PAP_BH_Session_5c_Biodegradability_of_human_pharmaceutically_active_%20compounds.pdf; letöltés dátuma: 2014. 10. 27.
- Küng, N.: Oxidative Removal of Micropollutants in Waste Water Treatment Plants (WWTP) ETH, Zürich [2009]
- Laky, D. – Szabó, A.: Víz- és szennyvíztisztítási technológiák – egyetemi jegyzet, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék, Budapest [2011]
- Langer, S. – Schropp, D. – Bengelsdorf, F. R. – Othman, M. – Kazda, M.: Dynamics of biofilm formation during anaerobic digestion of organic waste, *Anaerobe*, 29 [2014] 44-51.
- Lester, Y. – Mamane, H. – Avisar, D.: Enhanced removal of micropollutants from groundwater, using pH modification coupled with photolysis, *Water, Air and Soil Pollution*, 223 (4) [2012] 1639-1647.
- Li, N. – Lei, X. M.: Adsorption of ponceau 4R from aqueous solutions by polyamidoamine–cyclodextrin crosslinked copolymer, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 74 [2012] 167-176.
- Li, Y. H. –Hanna, M. H. – Svensäter, G. – Ellen, P. R. –Cvitkovitch, D. G.: Cell density modulates acid adaptation in *Streptococcus mutans*: implications for survival in biofilms, *Journal of Bacteriology*, 183 (23) [2001] 6875-6884.
- Lim, J. W. – Lim, P.E. – Seng, C. E. – Adnan, R.: Simultaneous 4-chlorophenol and nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactors packed with polyurethane foam cubes of various sizes, *Bioresource Technology*, 129 [2013] 485-494.
- Lim, J. W. – Seng, C. E. – Lim, P. E. – Ng, S. L. – Sujari, A. N. A.: Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials, *Bioresource Technology*, 102 [2011] 9876-9883.
- Liska, I. – Wagner, F. – Slobodník, J.: Joint danube survey 2 - Final scientific report, ICPDR – International Commission for the Protection of the Danube River [2008]
- Liu, H. – Cai, X. - Wang, Y. – Chen, J.: Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water, *Water Research*, 45 [2011] 3499-3511.
- Liu, Y. – Mei, S. – Iya-Sou, D. – Cavadias, S. – Ognier, S.: Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: comparison of ex situ and in situ discharge on water, *Chemical Engineering and Processing*, 56 [2012] 10-18.
- Liu, Y. – Tay, J. H.: The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge, *Water Research*, 36 [2002] 1653-1665.
- Loos, R. – Locoro, G. – Contini, S.: Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS² analysis, *Water Research*, 44 [2010] 2325-2335.
- 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*, 473–474 [2014] 619-641.
- Makarevich, A.V. – Dunaitsev, I. A. – Pinchuk, L. S: Aerobic treatment of industrial wastewaters by biofilters with fibrous polymeric biomass carrier, *Bioprocess Engineering*, 22 [2000] 121-126.
- Matsumoto, S. – Ohtaki, A. – Hori, K.: Carbon fiber as an excellent support material for wastewater treatment biofilms, *Environmental Science and Technology*, 46 [2012] 10175-10181.
- Mehrdadi, N. – Azimi, A. A. – Nabi Bidhendi, G. R. – Hooshyari, B.: Determination of design criteria of an H-IFAS reactor in comparison with an extended aeration activated sludge process, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 3 (1) [2006] 53-64.
- Mérnyei, J.: Elárasztott rögzített ágyas szennyvíztisztítók, [2008] http://www.pureaqua.hu/letoltes/technologia/Elarasztott_rogzitett-agyas_szennyviztisztitok.pdf; letöltés dátuma: 2014. 10. 27.

- Mohamed, M. H. – Wilson, L. D. – Headley, J. V. – Peru, K. M.: Investigation of the sorption properties of β -cyclodextrin-based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356 [2011] 217–226.
- Mshandete, A. M. – Björnsson, L. – Kivaisi, A. K. – Rubindamayugi, M. S. T. – Mattiasson, B.: Performance of biofilm carriers in anaerobic digestion of sisal leaf waste leachate, *Electronic Journal of Biotechnology*, 11 (1) [2008] <http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/v11n1-7/70>; letöltés dátuma: 2014. 10. 29.
- Nacheva, P.M. – Chávez, G. M. – Bustos, C. – Zúniga, G. M. A. – Orozco, Y.: Comparison of bioreactors with different kinds of submerged packed beds for domestic wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 58 (1) [2008] 29-36.
- Nagy, Zs. M. – Molnár, M. – Fekete-Kertész, I. – Molnár-Perl, I. – Fenyvesi, É. – Gruiz, K.: Removal of emerging micropollutants from water using cyclodextrin, *Science of the Total Environment*, 485–486 [2014] 711-719.
- Naik, S. S. – Setty, Y. P.: Biological denitrification of wastewater with immobilized cells of *Pseudomonas stutzeri* attached to polypropylene and polyoxymethylene, *International Journal of Biological, Ecological and Environmental Sciences*, 1 (2) [2012] 42-45.
- Nam, S. W. – Choi, D. J. – Kim, S. K. – Her, N. – Zoh, K. D.: Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 270 [2014] 144-152.
- Narayanan, V.: Synthesis of mesoporous silica microsphere from dual surfactant, *Materials Research*, 11 (4) [2008] 443-446.
- Naz, I. – Batool, S. A. – Ali, N. – Khatoon, N. – Atiq, N. – Hameed, A. – Ahmed, S.: Monitoring of growth and physiological activities of biofilm during succession on polystyrene from activated sludge under aerobic and anaerobic conditions, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 [2013] 6881-6892.
- Neamtu, M. – Grandjean, D. – Sienkiewicz, A. – Le Faucheur, S. – Slaveykova, V. – Colmenares, J. J. V. – Pulgarín, C. – de Alencastro, L. F.: Degradation of eight relevant micropollutants in different water matrices by neutral photo-Fenton process under UV254 and simulated solar light irradiation – A comparative study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 158–159 [2014] 30-37.
- Pan, J. – Zou, X. – Wang, X. – Guan, W. – Yan, Y. – Han, J.: Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with β -cyclodextrin/attapulgitite composites as support, *Chemical Engineering Journal*, 162 [2010] 910-918.
- Park, J. J. – Byun, I. G. – Yu, J. C. – Park, S. R. – Ju, D.J. – Hur, S. H. – Park, T. J.: Analysis of nitrifying bacterial communities in aerobic biofilm reactors with different DO conditions using molecular techniques, *Science and Technology*, 57 [2008] 1889-1899.
- Parolini, M. – Binelli, A. – Provini, A.: Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74 [2011] 1586-1594.
- Peters, A. T. – Freeman, H. S. (Ed.): *Analytical chemistry of synthetic colorants*, Blackie, London, [1994]
- Phan, T. N. T. – Bacquet, M. – Morcellet, M.: The removal of organic pollutants from water using new silica supported β -cyclodextrin derivatives, *Reactive and Functional Polymers*, 52 [2002] 117-125.
- Pomiès, M. – Choubert, J. M. – Wisniewski, C. – Coquery, M.: Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments – A review, *Science of the Total Environment*, 443 [2013] 733-748.
- Prieto-Rodríguez, L. – Oller, I. – Klamerth, N. – Agüera, A. – Rodríguez, E. M. – Malato, S.: Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents, *Water Research*, 47 [2013] 1521-1528.
- Pruesse, E. – Quast, C. – Knittel, K. – Fuchs, B. M. – Ludwig, W. – Peplies, J. – Glöckner, F. O.: SILVA: a comprehensive online resource for quality checked and aligned ribosomal RNA sequence data compatible with ARB., *Nucleic Acids Research*, 35 (21) [2007] 7188-96.
- Qiqi, Y. – Qiang, H. – Ibrahim, H. T.: Review on Moving Bed Biofilm Processes, *Pakistan Journal of Nutrition*, 11 (9) [2012] 706-713.
- Quan, F. – Yuxiao, W. – Tianmin, W. – Hao, Z. – Libing, C. – Chong, Z. – Hongzhang, C. – Xiuqin, K. – Xinhui, X.: Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors, *Bioresource Technology*, 117 [2012] 201-207.

- Radjenovic, J. – Petrovic, M. – Barcelo, D.: Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Research*, 43 [2009] 831-841.
- Rahimi, Y. – Torabian, A. – Mehrdadi, N. – Shahmoradi, B.: Simultaneous nitrification–denitrification and phosphorus removal in a fixed bed sequencing batch reactor (FBSBR), *Journal of Hazardous Materials*, 185 [2011] 852-857.
- Rattier, M. – Reungoat, J. – Gernjak, W. – Keller, J.: Organic micropollutant removal by biological activated carbon filtration: a review, *Urban Water Security Report*, 53 [2012]
- Reife, A. – Freeman, H.S. (Ed.): *Environmental chemistry of dyes and pigment*, Wiley, London [1996]
- Rijnaarts, H. H. – Norde, W. –Bouwer, E. J. –Lyklema, J. –Zehnder, A.J.B.: Bacterial adhesion under static and dynamic conditions, *Applied and Environmental Microbiology*, 59 (10) [1993] 3255-3265.
- Robledo-Ortiz, J. R. – Ramirez-Arreola, D. E. – Gomez, C. – Gonzalez-Reynoso, O. – Gonzalez-Nunez R.: Bacterial immobilization by adhesion onto agave-fiber/polymer foamed composites, *Bioresource Technology*, 101 [2010] 1293-1299.
- Roh, H. – Subramanya, N. – Zhao, F. – Yu, C. P. – Sandt, J. – Chu, K. H.: Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria, *Chemosphere*, 77 [2009] 1084-1089.
- Romo, A. – Penas, F. J. – Isasi, J. R. – García-Zubiri, I. X. – González-Gaitano, G.: Extraction of phenols from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents, *Reactive and Functional Polymers*, 68 [2008] 406-413.
- Rosal, R. – Rodríguez, A. - Perdión-Melón, J. A. – Mezcua, M. – Hernando, M. D. – Letón, P. – García -Calvo, E. – Agüera, A. – Fernández-Alba, A. R.: Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O_3/H_2O_2 in a biotreated municipal wastewater, *Water Research*, 42 [2008] 3719-3728.
- Rouse, J. D. – Fujii, T. – Sugino, H. – Tran, H. – Furukawa, K.: PVA-gel beads as a biomass carrier for anaerobic oxidation of ammonium in a packed-bed reactor , [2005] http://library.tee.gr/digital/m2045/ m2045_contents.htm; letöltés dátuma: 2014. 11. 02.
- Rouse, J. D. – Yazaki, D. – Cheng, Y. – Koyama, T. – Furukawa, K.: Swim-bed technology as an innovative attached-growth process for high-rate wastewater treatment, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, 40 (3) [2004] 115-124.
- Röhricht, M. – Krisam, J. – Weise, U. – Kraus, U. R. – Düring, R. A.: Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration, *Clean*, 37 (8) [2009] 638-641.
- Rusten, B. - Eikebrokk, B. – Ulgenes, Y. – Lygren, E.: Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors, *Aquacultural Engineering*, 34 [2006] 322-331.
- Salipira, K. L. – Mamba, B. B. – Krause, R. W. – Malefetse, T. J. – Durbach S. H.: Carbon nanotubes and cyclodextrin polymers for removing organic pollutants from water, *Environmental Chemistry Letters* 5 [2007] 13-17.
- Sancey, B. – Trunfio, G. – Charles, J. – Badot, P. M. – Crini, G.: Sorption onto crosslinked cyclodextrin polymers for industrial pollutants removal: an interesting environmental approach, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 70 (3-4) [2011] 315-320.
- Sauer, K. – Rickard, A. H. – Davies, D. G.: Biofilms and biocomplexity, *Microbe*, 2 (7) [2007] 347-353.
- Schaar, H. – Clara, M. – Gans, O. – Kreuzinger, N.: Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step, *Environmental Pollution*, 158 [2010] 1399-1404.
- Schloss, P. D. – Westcott, S. L. – Ryabin, T.– Hall, J. R. – Hartmann, M. – Hollister, E. B. – Lesniewski, R. A. – Oakley, B. B.– Parks, D. H.– Robinson, C. J.– Sahl, J. W. – Stres, B.– Thallinger, G. G.– Van Horn, D. J.– Weber, C. F.: Introducing mothur: open-source, platform-independent, community supported software for describing and comparing microbial communities, *Applied and Environmental Microbiology*, 75 [2009] 7537-7541.
- Sebök, Á. – Vasanits-Zsigrai, A. – Helenkár, A. – Záray, Gy. – Molnár-Perl, I.: Multiresidue analysis of pollutants as their trimethylsilyl derivatives, by gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216 [2009] 2288-2301.
- Shen, Y. H.: Removal of phenol from water by adsorption–flocculation using organobentonite, *Water Research*, 36 [2002] 1107-1114.
- Sherrard, J. H. – Schroeder, E. D.: Stoichiometry of industrial biological wastewater treatment, *Water Pollution Control Federation*, 48 (4) [1976] 742-747.

- Sipos, R. – Székely, A. J. – Palatinszky, M. – Révész, S. – Márialigeti, K. – Nikolausz, M.: Effect of primer mismatch, annealing temperature and PCR cycle number on 16S rRNA gene-targeting bacterial community analysis, *FEMS Microbiology Ecology*, 60 [2007] 341-350.
- Stephenson, T. – Reid, E. – Avery, E. M. – Jefferson, B.: Media surface properties and the development of nitrifying biofilms in mixed cultures for wastewater treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, 91 [2013] 321-324.
- Sui, Q. – Huang, J. – Deng, S. – Yu, G. – Fan, Q.: Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, *China Water Research*, 44 [2010] 417-426.
- Suriyanon, N. – Punyapalakul, P. – Ngamcharussrivichai, C.: Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials, *Chemical Engineering Journal*, 214 [2013] 208-218.
- Szente, L.: Ciklodextrinek és orvosi alkalmazásuk (szénhidrát alapú nano-tartályok terápiás hasznosíthatósága), előadás, Cyclolab Kft. [2013]
- Szilágyi, N. – Kovács, R. – Kenyeres, I. – Csikor, Zs.: A biofilm-based wastewater treatment technology for producing reclaimed water, [2012] <http://otshenzhen.hu/files/2012/08/A-Biofilm-based-Wastewater-Treatment-Technology-for.pdf>; letöltés dátuma: 2014. 11. 02.
- Szilágyi, N. – Kovács, R. – Kenyeres, I. – Csikor, Zs.: Performance of a newly developed biofilm-based wastewater treatment technology, [2012] <http://otshenzhen.hu/files/2012/08/Performance-of-a-newly-developed-biofilm-based-wastewater.pdf>; letöltés dátuma: 2014. 11. 02.
- Tang, X. – Huang, S. – Ng, C. O. – Li, J.: Enhancement of nitrogen and phosphorus removal in pilot-scale vertical subsurface flow-constructed wetlands using polypropylene pellets, *Environmental Engineering Science*, 26 (3) [2009] 621-631.
- Vajna, B. – Nagy, A. – Sajben, E. – Manczinger, L. – Sziájtó, N. – Kádár, Zs. – Bordás, D. – Márialigeti, K.: Microbial community structure changes during oyster mushroom substrate preparation, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 86(1) [2010] 367-75.
- Vajna, B.: A baktérium közösségek változásának jellemzése molekuláris módszerekkel a laskagomba-alapanyag gyártása során: A T-RFLP adatfeldolgozás optimalizálása és alkalmazása, doktori értekezés, ELTE TTK Mikrobiológiai Tanszék, Budapest [2010]
- Wang, Q. – Feng, C. – Zhao, Y. – Hao, C.: Denitrification of nitrate contaminated groundwater with a fiber-based biofilm reactor, *Bioresource Technology*, 100 [2009] 2223–2227.
- Wang, R. C. – Wen, X. H. – Qian, Y.: Influence of carrier concentration on the performance and microbial characteristics of a suspended carrier biofilm reactor, *Process Biochemistry*, 40 [2005] 2992-3001.
- Wungkobkiat, A. – Kucharoenphaibul, S. – Sripunya, K. – Lekholaryut, T.: Intensive nitrification process employing immobilized nitrifiers on polyester carriers in closed-system aquaria, *Kasetsart Journal*, 42 [2008] 289-298.
- Xueran, J. – Xia, Z.: Application and development of Luffa cylindrical as bio-carrier in wastewater treatment, *Electric Technology and Civil Engineering*, [2011] 3887-3889.
- Yamamoto, T. – Takaki, K. – Koyama, T. – Furukawa, K.: Novel partial nitritation treatment for anaerobic digestion liquor of swine wastewater using swim-bed technology, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102 [2006] 497-503.
- Yamasaki, H. – Makihata, Y. – Fukunaga, K.: Efficient phenol removal of wastewater from phenolic resin plants using crosslinked cyclodextrin particles, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81 [2006] 1271-1276.
- Yamasaki, H. – Makihata, Y. – Fukunaga, K.: Preparation of crosslinked β -cyclodextrin polymer beads and their application as a sorbent for removal of phenol from wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology Volume*, 83 (7) [2008] 991-997.
- Yilmaz, E. – Memon, S. – Yilmaz, M.: Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two β -cyclodextrin-based polymers, *Journal of Hazardous Materials*, 174 [2010] 592-597.
- Yoon, Y. – Westerhoff, P. – Snyder, S. A. – Wert, E. C.: Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products, *Journal of Membrane Science* 270 [2006] 88-100.
- Zhang, X. – Bishop, P. L. – Kinkle, B. K.: Comparison of extraction methods for quantifying extracellular polymers in biofilms, *Water Science and Technology*, 39 [1999] 211-218.

- Zhang, X. – Zhou, J. – Guo, H. – Qu, Y. – Liu, G. – Zhao, L.: Nitrogen removal performance in a novel combined biofilm reactor, *Process Biochemistry*, 42 [2007] 620-626.
- Zhang, X. M. – Peng, C. S. – Xu, G. C.: Synthesis of modified β -cyclodextrin polymers and characterization of their fuchsin adsorption, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 72 [2012] 165-171.
- Zhang, Y. – Geißen, S. U. – Gal, C.: Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73 [2008] 1151-1161.
- Zhang, Z. – Zhu, H. – Wen, X. – Si, X.: Degradation behavior of 17α -ethinylestradiol by ozonation in the synthetic secondary effluent, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2) [2012] 228-233.
- Zhao, J. – Lin, D. Q.- Yao, S. J.: Adsorption of rutin with a novel β -cyclodextrin polymer adsorbent: Thermodynamic and kinetic study, *Carbohydrate Polymers*, 90 [2012] 1764-1770.
- Zhou, D. – Hai, R. – Wang, W. – Zhao, D. – Wang, S.: Activated carbon fiber filler in aerated bioreactor for industrial wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 65 (10) [2012] 1753-1758.
- Zhou, D.: Activated carbon fiber felt and polymer fiber as biofilm carrier in a modified University of Cape Town process for sewage treatment, *Water Science and Technology*, 68 (5) [2013] 1151-1157.
- Zimmermann, S. – Lee, Y. – von Gunten, U.: Removing micropollutants and phosphate with ferrate, *Eawag News*, 68 [2010] 22-24.
- Zwiener, C. – Frimmel, F. H.: Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac, *Science of the Total Environment*, 309 [2003] 201-211.

Melléklet

Hordozó alapanyaga (megjelenési formája)	Lépték*	Nyersvíz típusa, összetétele	Szerves anyag és nitrogén eltávolítás hatásfoka	Megjegyzés	Szerző
PU (cső)	L	vágóhídi szennyvíz	KOI: 88% felett TN: 62%, nitrifikáció: 90%		Barana és mtsai, 2013
PU (kocka, [8, 27, 64, 125 mL])	L	alacsony C/N arányú szennyvíz	minél kisebb volt a hordozó térfogata, annál nagyobb hatásfokú TN eltávolítást tudtak elérni; a legnagyobb TN eltávolítást (84%) a reaktor 40%-os reaktor töltöttsége esetén tudták elérni	a nagyobb TN csökkenés általában szimultán nitrifikáció/denitrifikációnak köszönhető	Lim és mtsai, 2011
PU (kocka, [8, 27, 64 mL])	L	4-klórfehol tartalmú szintetikus szennyvíz	300 mg/L 4-klórfehol koncentráció felett a 27 mL térfogatú kockát tartalmazó reaktorban a legnagyobb a 4-klórfehol eltávolítási hatásfoka; 20% reaktor töltöttség mellett még 600 mg/L feletti koncentrációjú 4-klórfehol is 99% feletti hatásfokkal eltávolítható		Lim és mtsai, 2013
PU, PCL	L	alacsony C/N arányú szintetikus szennyvíz	90% TOC és 65% ammónium-nitrogén eltávolítás a PU hordozót tartalmazó reaktorban; mindkét szennyező anyag eltávolítása a PU hordozót tartalmazó reaktorban történt meg nagyobb hatásfokkal	PCL hordozó szubsztrátként szolgált a mikroorganizmusok számára	Chu és Wang, 2011
PU (kocka)	L	szintetikus szennyvíz	átlagosan 81% hatásfokú KOI eltávolítás, 96% feletti ammónium-nitrogén eltávolítás a reaktor 40%-os reaktor töltöttsége esetén	a reaktor hordozóval való töltöttségének csak csekély hatása van a szerves anyag eltávolítás hatékonyságára, ellenben befolyásolja a hordozón kialakult mikrobaközösség összetételét	Quan és mtsai, 2012
8 féle hordozó (köztük: PP, PE, nylon, politetrafluor-etilén, polikarbonát, PVC, tufnol)	F	szintetikus szennyvíz	a legnagyobb mértékű nitrifikáció $1,5 \text{ g/m}^2 \text{ nap}^{-1}$ értéknek adódott, ezt a politetrafluor-etilén hordozót tartalmazó reaktorban mérték	a nitrifikáció hatékonyságának alakulása nem függ össze a kialakult biomassza mennyiségével és felület érdességével sem	Stephenson és mtsai, 2013

PP (pellet)	F	eutróf folyóvíz	a PP pelletet tartalmazó, a PP pellet nélküli növények betelepített wetlandek, valamint a PP pellet és növényzet nélküli wetlandek közül az első bizonyult a lehatékonyabbnak a nitrogén- és foszfor eltávolítás szempontjából	-	Tang és mtsai, 2009
PP (szál)	L	szintetikus szennyvíz	KOI eltávolítás: 90-96%, TN eltávolítás: 60-88%, foszfor eltávolítás: 20-79%; a hordozót tartalmazó reaktor különösen a nagy szerves anyag terhelés idején volt hatékonyabb a KOI csökkentésében a hordozó nélküli változatnál	a hordozó nélküli reaktorhoz képest a PP hordozót tartalmazó reaktorban jóval intenzívebb volt a szimultán nitrifikáció/denitrifikáció, valamint kisebb mennyiségű fülös iszap képződött	Rahimi és mtsai, 2011
PP és kókuszrost (textil)	F	benzollal, metil-tercbutil-éterrel és ammóniával szennyezett talajvíz	mindkét hordozó biofilmjeinek segítségével sikerült 20 mg/L-ről 1 µg/L-re csökkenteni a benzol koncentrációját, illetve 60% fölötti KOI csökkenést elérni, nem sikerült azonban jelentősen csökkenteni az ammónium-nitrogén koncentrációját, a metil-tercbutil-éter lebontását a kókuszroston kifejlődött biofilm végezte nagyobb hatékonysággal	-	Jechalke és mtsai, 2010
PA és üveg kompozit	L	p-nitro-fenolt tartalmazó szintetikus szennyvíz	90% körüli p-nitro-fenol eltávolítást értek el	-	Heitkamp és Stewart, 1996
PVA (gyöngy)	L	szintetikus szennyvíz	80 mg N L ⁻¹ h ⁻¹ összes nitrogén eltávolítást mértek a kiindulási, 700 mg/L TN-t tartalmazó szennyvízből	a hordozó alkalmas volt a rendkívül lassan növekedő ammónia-oxidálók kolonizációjára	Rouse és mtsai, 2005
PVC (henger)	L	szintetikus szennyvíz	optimális reaktor töltöttség (50%) mellett 70% körüli KOI és 30% körüli ammónia eltávolítást tudtak elérni	a biofilm morfológiát is befolyásolta a reaktor töltöttség	Wang és mtsai, 2005
PAN alapú karbon (szál)	L	Pillanatragsztó üzem szennyvize	75% feletti KOI eltávolítás	-	Zhou és mtsai, 2012
PAN alapú karbonszál, PP, PE (szál, szendvics szerkezetű hordozó)	F	szintetikus szennyvíz	93% KOI eltávolítás, 39% TN eltávolítás, 84% összes foszfor eltávolítás	a szendvics szerkezetű hordozón egyszerre alakulhattak ki oxikus, anoxikus és anaerob mikrokozmoszok	Zhou, 2013

akril (szál)	F	peptont és hálhúst tartalmazó szintetikus szennyvíz	80% KOI eltávolítás	a nitrifikációs folyamatok csak alacsony szerves anyag terhelés mellett működtek	Rouse és mtsai, 2004
akril (szál)	L	sertéstelep szennyvize	nem sikerült teljes nitrifikációt megvalósítani	a nitrit-oxidálók működését gátolta a szabad ammónia jelenléte	Yamamoto és mtsai, 2006
viszkóz (szál)	F	szintetikus szennyvíz	95% KOI eltávolítás, 84% TN eltávolítás (95% NH ₄ -N eltávolítás)	a reaktor belül anoxikus és aerob zóna egyaránt volt, melyet puffer zóna választott szét	Zhang és mtsai, 2007
kétféle PE PP PU (szemcse, szalag, kocka)	L	kommunális szennyvíz	61-74% közötti TN eltávolítás (84-99% között NH ₄ -N eltávolítás), foszfor eltávolítás 38-49% között	szerves anyag eltávolítás tekintetében csak 6 g O ₂ m ⁻² d ⁻¹ KOI terhelés fölött voltak csak különbségek a hordozókon kialakult biofilmek között	Nacheva és mtsai, 2008
szizál (szál)	L	hulladéklerakó csurgalékvize	80-93% KOI csökkentés,	a szennyezőanyag terhelés hirtelen változásai esetén is stabil eltávolítási hatásokok, a kísérlet 8 hónapos időtartama alatt a szizál szálak részben biodegradálódtak	Mshandete és mtsai, 2008
pamut-terilén kompozit (szál)	L	nitráttal szennyezett talajvíz	99% feletti denitrifikáció, az elfolyó víz KOI-ja kimutatási határ alatti volt	-	Wang és mtsai, 2009

M1. táblázat: Műanyag alapú hordozókkal végzett szennyezőanyag eltávolítási szakirodalmi kísérletek eredményeinek összefoglalása (*L: laboratóriumi léptékű kísérlet; F: fülüzemi kísérlet)

Hordozó alanyanya	Lépték*	Immobilizálni kívánt mikroorganizmus	Kolonizáció követésére alkalmazott módszer	Eredmény	Szerző
20 féle ipari melléktermék, újrahasznosított anyag, hulladék	L	Comamonas denitrificans 110 és Brachyomonas denitrificans B79, valamint Escherichia coli	indirekt módszer: denitrifikációs aktivitás mérése	a legnagyobb denitrifikációs aktivitás értékeket a vulkáni eredetű zúzott kő, a faapríték és a polietilén alapanyagú Kaldnes K1 hordozó felületén kialakult biofilmben mérték	Andersson és mtsai, 2008
PP, polioxi-metilén	L	denitrifikáló mikroorganizmusok (Pseudomonas stutzeri)	nitrát koncentrációjának változása a szennyvízben	PP hordozót tartalmazó reaktorban 90% feletti nitrát eltávolítás, polioxi-metilént tartalmazó reaktorban ugyanez az érték 50%	Naik és Setty, 2012

PP	L	biogáztermelő mikroorganizmusok	mikroszkópos technikák	a biofilm képződés mértéke és a kialakult biofilm szerkezete függ a szerves anyag terhelés mértékétől és a szubsztrát hozzáférhetőségétől, a termelődött biogáz mennyisége erősen korrelált a kialakult biofilm mennyiségével	Langer és mtsai, 2014
PES	F	természetes vizekben élő nitrifikáló baktériumok	vízminőségben bekövetkezett változások	99%-ot meghaladó hatásfokú ammónium, illetve nitrát eltávolítás a hordozókon kialakult biofilmek segítségével	Wungkob-kiat és mtsai, 2008
PES	L, F	sértéstelep elfolyó szennyvizében élő baktériumok (metanogének)	elektronmikroszkópos felvételek	baktériumtelepek kialakulását figyelték meg a hordozón	Harvey és mtsai, 1984
polisztirol	L	eleveniszap baktériumai	tömegmérés, spektrofotometria, elektronmikroszkópos felvételek	a polisztirol ugyan alkalmas volt az eleveniszap baktériumainak immobilizálására, de mivel a mikroorganizmusok számára a hordozó anyaga is szubsztrátként funkcionál, tartósan nem alkalmazható hordozóként	Naz és mtsai, 2003
karbonszál, aromás PA, PAN, PE (szál)	L	Cytophaga hutchinsonii, Alcaligenes faecalis, Bacillus subtilis, és Escherichia coli	az immobilizált biomassza tömegének mérése	a vizsgált hordozók közül a karbonszál a legalkalmasabb a biomassza kolonizálására, a legkisebb mennyiségű biomassza a PE hordozón immobilizálódott a nagy zéta potenciál és a nagy fajlagos felület előnyös a kolonizációs szempontjából	Matsumoto és mtsai, 2012
karbonszál, PVA, üvegszál (szál)	L	anaerob rothasztók baktériumai	biogáz és metán termelődés, KOI változása, elektronmikroszkópos felvételek	a legnagyobb mennyiségű biogázt és metánt a karbonszálon kolonizált baktériumok kötötték meg	Gong és mtsai, 2011

luffa szál	L	-	-	a hordozó anyaga hidrofil, biokompatibilis, porózus szerkezete van és nagy a fajlagos felülete	Xueran és Xia, 2011
poliészter-szulfon, PU, polivinil-butirát	L	-	-	PU hordozón képződött a legnagyobb mennyiségű biofilm	Kriklavova és mtsai, 2012
kombinált hordozó (PU borított PES, ezen PE védőszálak); valamint PE alapanyagú AnoxKaldnes hordozó	L	Rhodococcus	-	a kombinált hordozó felületén nagyobb mennyiségű biofilm telepedett meg, mint az AnoxKaldnes hordozó felületén	Kriklavova és Lederer, 2011
PA+PP+PE kompozit szál, PU, kerámia	L	-	-	a kompozit hordozó biofilmje jobban ellenállt a toxikus anyagoknak, és az aero-, illetve hidrodinamikai hatásoknak	Makarevich és mtsai, 2000

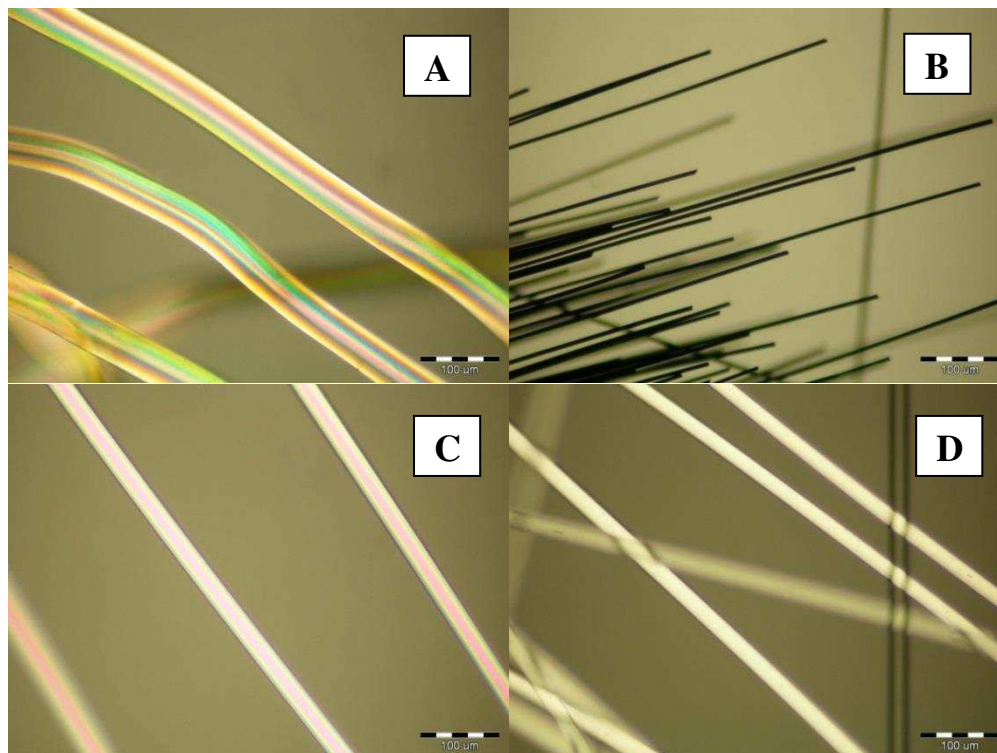
M2. táblázat: Mikroorganizmusok kolonizációja műanyag alapú hordozókon - szakirodalmi kísérletek eredményeinek összegzése (*L: laboratóriumi léptékű kísérlet; F: félüzemi kísérlet)

Ciklodextrin típus	Ár (ezer Ft/kg)
α -ciklodextrin	270
β -ciklodextrin	130
γ -ciklodextrin	300

M3. táblázat: A leggyakrabban használt ciklodextrin típusok átlagos ára (forrás: www.sigma-aldrich.com)

Minta típusa	Paraméter	Meghatározáshoz használt készülék típusa	Szabvány jelzete és címe
szennyvíz	fajlagos elektromos vezetőképesség	OK-102/1 típusú konduktométer	MSZ EN 27888: 1998 Víztisztóság. Az elektromos vezetőképesség meghatározása (ISO 7888:1985)
	hőmérséklet	hitelesített higanyos hőmérő	MSZ 260-2:1955 Szennyvizek vizsgálata. Hőmérséklet, átlátszóság, habzás, szín és szag meghatározása, viselkedés állás közben
	TOC	Multi N/C 2100S TC-TN mérő	MSZ EN 1484:1998 Vízelemzés. Az összes szerves széntartalom (TOC) és az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározásának irányelvei
	TN	Multi N/C 2100S TC-TN mérő	MSZ EN 12260:2004 Víztisztóság. Nitrogénmeghatározás. A kötött nitrogén (TNb) meghatározása nitrogén-dioxiddá való oxidálás után
	reaktív foszfát	HACH DR/ 2000 spektrofotométer	MSZ EN ISO 6878:2004 Víztisztóság. Foszfor meghatározása. Ammónium-molibdenátos spektrometriás módszer (ISO 6878:2004)
biofilm	szárazanyag tartalom	-	MSZ 318-3:1979 Szennyvíziszap vizsgálata. Szárazanyag-tartalom, izzítási maradék és izzítási veszteség meghatározása
	szerves anyagtartalom		

M4. táblázat: A félüzemi szennyvíztisztító rendszerből származó szennyvíz és biofilm mintákból vizsgált paraméterek és a meghatározáshoz használt készülékek típusa



M1. ábra: A filament PP-B (A), a font C (B), a nylon (C) és a poliészter (D) szálak Olympus digitális kamerával készített felvételei (Az ábrák alján látható fekete-fehér sávok hossza 100 µm.)

Frakció száma	Áztatási idő	Mosóvíz frakciókból mért TOC koncentrációk (mg/L)					
		font PP, átlagminta	filament PP, átlagminta	filament C	font C	N	PES
I/1.	3x5 perc gyors mosás	34,9	27,4	4,4	<0,1	68,0	66,8
I/2.		36,9	28,7	6,1	<0,1	65,7	67,5
I/3.		36,9	30,3	9,1	<0,1	6,4	66,2
II.	1 nap	11,3	5,8	7,8	<0,1	29,3	16,2
III.	6 nap	14,1	8,7	8,6	<0,1	42,4	18,1
IV.	12 nap	15,4	10,5	12,1	<0,1	57,6	21,2

M5. táblázat: A szálak desztillált vizes mosása és áztatása során kapott mosóvíz frakciókból mért TOC koncentrációk

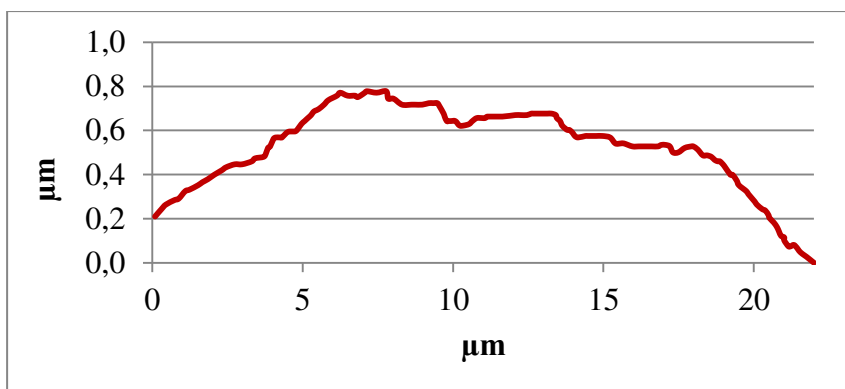
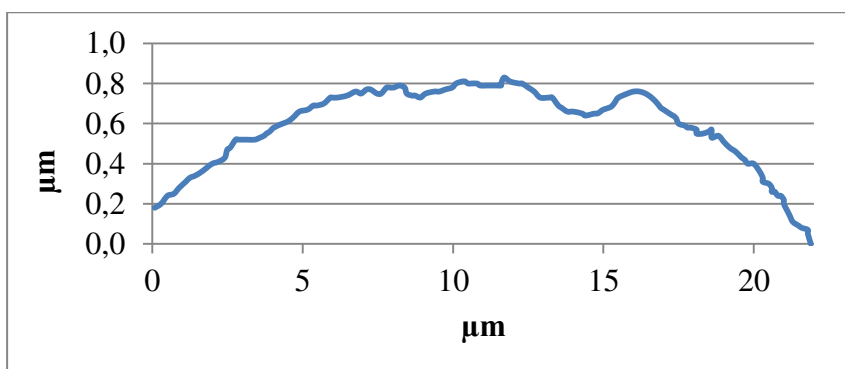
Műszál alapanyag	Ár (Ft/kg)
polipropilén	430-650
poliészter	250-930
nylon (poliamid)	550-2470
karbonszál	9900-22800

M6. táblázat: A vizsgált műszálak átlagos nagykereskedelmi árai
(forrás: emergingtextiles.com)

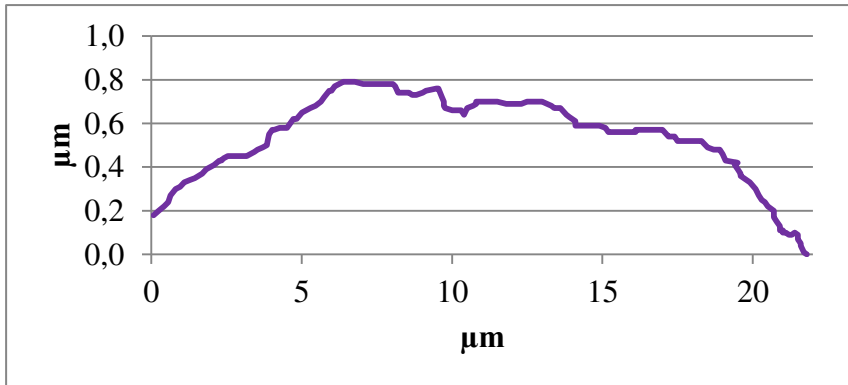
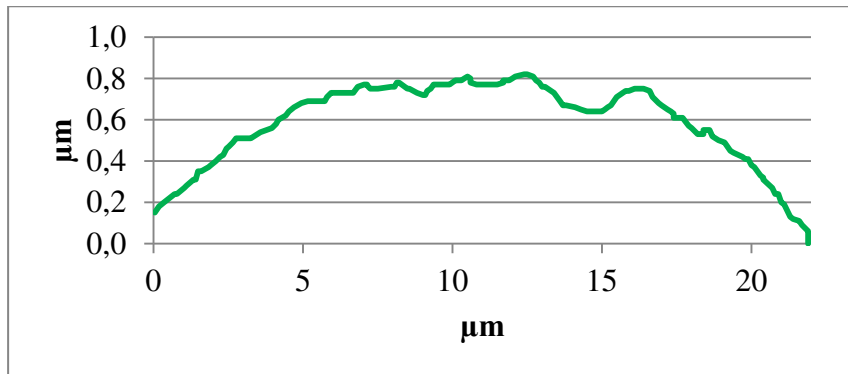
Minta neve	Lineáris sűrűség (dtex)	Szakítószilárdság (g/dtex)	Szakadási nyúlás (%)
filament PP-A	2600	1,7±0,1	70-110%
filament PP-D	2600	1,7±0,1	70-110%
font PP-A	3000	6,4±0,1	25-30%
PES	3000	n.a.	n.a.

n.a.:nincs adat

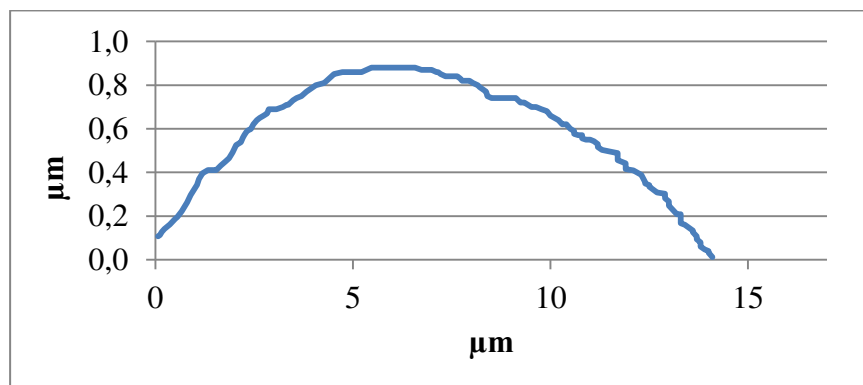
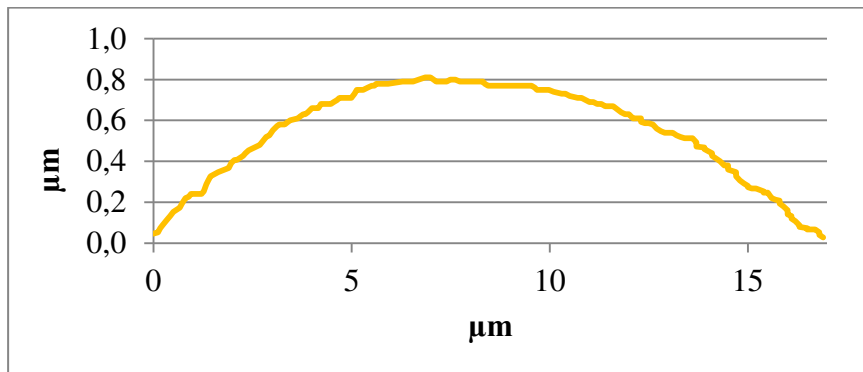
M7. táblázat: A vizsgált műszálak jellemzői
(forrás: Holges-Tex Kft.)



M2. ábra: A filament PP-D műszál minta két, véletlenszerűen kiválasztott irányban, AFM mikroszkóp segítségével felvett keresztmetszeti profilja



M3. ábra: A filament PP-A műszál minta két, véletlenszerűen kiválasztott irányban, AFM mikroszkóp segítségével felvett keresztmetszeti profilja



M4. ábra: A font PP-A műszál minta két, véletlenszerűen kiválasztott irányban, AFM mikroszkóp segítségével felvett keresztmetszeti profilja

mintavétel sorszáma	nyersvíz térfogatáram (m ³ /nap)	recirkuláció (m ³ /nap)	HRT (h)	nyersvíz térfogatáram hányada az összes térfogatáramon belül
1.	14	28	9	0,33
2.	17	22	10	0,44
3.	19	18	10	0,51
4.	22	14	11	0,61
5.	24	8	12	0,75

M8. táblázat: Üzemeltetési paraméterek alakulása a IV. kísérleti szakasz során

Fajlagos elektromos vezetőképesség (µS/cm)			
nyersvíz	2. reaktor	4. reaktor	8. reaktor
3400±1050	2560±720	2500±740	2280±430

M9. táblázat: A fajlagos elektromos vezetőképesség jellemző értékei (átlagérték ± SD) a nyers szennyvízben és kaszkárendszer egyes egységeiben a négy kísérleti szakasz alatt

Összes KOI (O ₂ mg/L)									
Mintavétel száma	Reaktor száma								
	I. kísérleti szakasz								
	nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	703	650	584	494	366	330	317	343	300
2.	618	447	392	277	287	280	313	282	238
3.	773	508	399	315	291	287	271	245	252
4.	646	529	458	426	338	291	273	369	299
5.	475	543	470	355	331	284	322	287	266
II. kísérleti szakasz									
1.	2045	965	400	757	611	162	131	113	86
2.	506	318	195	118	108	132	212	214	244
3.	755	331	150	136	118	183	194	204	137
4.	1256	492	303	306	244	221	219	188	162
5.	1015	530	362	367	278	199	174	144	135
III. kísérleti szakasz									
1.	1181	462	441	321	245	197	179	152	144
2.	1020	365	342	281	279	259	225	230	184
3.	726	517	407	303	294	219	209	195	172
4.	1011	487	459	423	399	388	347	272	221
IV. kísérleti szakasz									
1.	579	216	199	181	183	185	170	171	150
2.	625	299	225	180	140	128	106	111	105
3.	582	338	340	293	245	215	206	185	194
4.	924	453	400	358	321	282	281	225	210
5.	675	479	428	360	381	381	356	301	349

M10. táblázat: Az összes KOI értéke a nyers szennyvízben és a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok során, mintavételenkénti bontásban

Oldott KOI (O ₂ mg/L)									
Mintavétel száma	Reaktor száma								
	I. kísérleti szakasz								
	nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	407	306	227	151	128	107	89	80	69
2.	313	204	116	102	85	73	76	60	54
3.	320	235	143	116	96	78	71	68	59
4.	305	252	141	134	113	99	86	78	70
5.	288	284	200	136	118	104	88	75	72
	II. kísérleti szakasz								
1.	205	153	87	73	58	49	44	36	33
2.	233	137	75	53	47	42	33	30	22
3.	442	176	65	44	33	30	31	27	24
4.	249	165	83	66	55	44	40	32	23
5.	226	157	73	47	48	42	38	30	27
	III. kísérleti szakasz								
1.	245	169	168	144	130	109	96	88	85
2.	227	109	103	91	85	77	76	72	71
3.	207	151	144	111	101	83	77	73	71
4.	245	140	136	117	110	100	82	67	60
	IV. kísérleti szakasz								
1.	211	68	62	58	56	55	55	50	50
2.	231	78	68	64	58	58	55	57	55
3.	245	86	77	72	70	67	66	65	63
4.	242	183	132	105	87	78	75	71	68
5.	259	228	187	176	175	165	170	170	157

M11. táblázat: Az oldott KOI értéke a nyers szennyvízben és a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok során, mintavételenkénti bontásban

TSS (mg/L)									
Mintavétel száma	Reaktor száma								
	I. kísérleti szakasz								
	nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	270	249	245	224	198	226	210	258	253
2.	152	195	213	209	186	167	182	185	194
3.	341	259	214	187	179	155	156	141	156
4.	158	226	320	248	225	134	178	198	115
5.	132	232	217	192	232	177	182	181	143
	II. kísérleti szakasz								
1.	1585	772	299	614	557	129	99	82	92
2.	276	198	113	64	132	136	192	156	207
3.	298	163	62	64	153	122	192	164	168
4.	762	268	203	192	169	145	152	154	154
5.	676	317	238	232	209	151	149	151	112
	III. kísérleti szakasz								
1.	1084	256	249	184	144	100	91	88	87
2.	758	240	213	187	190	156	164	144	148
3.	458	279	229	185	150	115	117	86	90
4.	699	305	283	275	256	238	233	170	127
	IV. kísérleti szakasz								
1.	415	187	159	170	134	172	172	133	134
2.	406	169	206	147	101	88	80	72	59
3.	358	193	211	178	168	147	130	136	109
4.	614	289	248	255	245	217	201	178	157
5.	466	308	305	237	251	211	186	153	195

M12. táblázat: Lebegőanyag koncentráció a nyers szennyvízben és a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok során, mintavételenkénti bontásban

Paraméter	Reaktor száma							
	I. kísérleti szakasz							
	1	2	3	4	5	6	7	8
összes KOI koncentráció változása (%)	17	28	42	50	54	53	53	57
oldott KOI koncentráció változása (%)	22	49	61	67	72	75	78	80
lebegőanyag koncentráció változása (%)	-10	-15	-1	3	18	14	9	18
II. kísérleti szakasz								
összes KOI koncentráció változása (%)	53	75	70	76	84	83	84	82
oldott KOI koncentráció változása (%)	42	72	79	82	85	86	89	89
lebegőanyag koncentráció változása (%)	52	75	68	66	81	78	80	80
III. kísérleti szakasz								
összes KOI koncentráció változása (%)	38	40	50	54	60	64	67	69
oldott KOI koncentráció változása (%)	54	58	66	69	73	76	78	82
lebegőanyag koncentráció változása (%)	64	68	72	75	80	80	84	85
IV. kísérleti szakasz 1. mintavételi időszak								
összes KOI koncentráció változása (%)	63	66	69	68	68	71	70	74
oldott KOI koncentráció változása (%)	68	71	73	74	74	74	76	76
lebegőanyag koncentráció változása (%)	55	62	59	68	59	59	68	68
IV. kísérleti szakasz 2. mintavételi időszak								
összes KOI koncentráció változása (%)	52	64	71	78	79	83	82	83
oldott KOI koncentráció változása (%)	66	71	72	75	75	76	75	76
lebegőanyag koncentráció változása (%)	58	49	64	75	78	80	82	85
IV. kísérleti szakasz 3. mintavételi időszak								
összes KOI koncentráció változása (%)	42	42	50	58	63	65	68	67
oldott KOI koncentráció változása (%)	65	69	71	71	73	73	74	74
lebegőanyag koncentráció változása (%)	46	41	50	53	59	64	62	70
IV. kísérleti szakasz 4. mintavételi időszak								
összes KOI koncentráció változása (%)	51	57	61	65	69	70	76	77
oldott KOI koncentráció változása (%)	25	45	57	64	68	69	71	72
lebegőanyag koncentráció változása (%)	53	60	59	60	65	67	71	75
IV. kísérleti szakasz 5. mintavételi időszak								
összes KOI koncentráció változása (%)	29	37	47	44	44	47	55	48
oldott KOI koncentráció változása (%)	12	28	32	32	36	34	34	39
lebegőanyag koncentráció változása (%)	34	34	49	46	55	60	67	58

M13. táblázat: A KOI és a TSS koncentráció csökkenése a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a nyers szennyvízre mért értékre vonatkoztatva

Mintavétel száma	III. kísérleti szakasz					
	2. reaktor		4. reaktor		8. reaktor	
	TOC (mg/L)	KOI/TOC arány	TOC (mg/L)	KOI/TOC arány	TOC (mg/L)	KOI/TOC arány
1.	131	3,5±0,3	64	3,2±0,4	91	2,4±0,6
2.	85		98		80	
3.	122		94		60	
4.	139		134		80	

M14. táblázat: A TOC (mg/L) koncentrációja és a KOI/TOC arány átlagos értéke a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a III. kísérleti szakasz során, mintavételenkénti bontásban

PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)								
Reaktor száma								
nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
6,6±0,8	8,3±3,6	8,4±3,6	6,7±0,7	7,1±0,9	6,7±0,9	6,6±1,1	6,8±0,8	6,8±0,8

M15. táblázat: A reaktív foszfát-foszfor jellemző koncentrációja (átlag ± SD) a nyers szennyvízben és kaszkárendszer egyes egységeiben a négy kísérleti szakasz során

NH ₄ ⁺ -N (mg/L)									
Mintavétel száma	Reaktor száma								
	I. kísérleti szakasz								
	nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	51	54	49	47	45	41	37	34	31
2.	70	59	41	39	39	41	39	39	32
3.	50	58	49	42	41	39	40	39	34
4.	58	51	41	38	39	40	42	44	39
5.	58	51	45	41	42	39	41	40	36
	II. kísérleti szakasz								
1.	57	48	35	29	20	10	3,9	0,6	0,1
2.	44	44	39	31	14	1,1	0,1	0,1	0,1
3.	69	64	24	5,0	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2
4.	64	60	52	47	37	20	6,5	1,7	0,3
5.	59	57	52	47	36	17	4,9	0,5	0,1
	III. kísérleti szakasz								
1.	54	47	46	46	49	49	48	49	45
2.	54	42	41	38	40	39	40	39	36
3.	54	44	43	42	42	38	40	38	36
4.	48	37	38	37	36	34	33	32	27
	IV. kísérleti szakasz								
1.	44	15	14	10	6,9	1,8	0,5	0,3	0,2
2.	51	26	24	24	20	18	14	10	6,8
3.	52	32	31	31	30	27	25	22	18
4.	54	44	45	46	42	42	39	36	33
5.	57	54	52	50	47	51	52	50	51

M16. táblázat: A ammónium-nitrogén koncentrációja a nyers szennyvízben és a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok során, mintavételenkénti bontásban

NO ₃ ⁻ -N (mg/L)									
Mintavétel száma	Reaktor száma								
	I. kísérleti szakasz								
	nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	0,9	0,8	0,6	0,8	0,4	0,6	1,1	2,0	8,0
2.	1,3	0,6	0,6	1,4	0,8	0,7	1,2	1,5	8,2
3.	1,1	1,4	0,7	0,7	1,0	0,5	1,0	2,1	11
4.7	0,7	0,8	0,6	0,6	0,5	0,7	0,7	0,6	6,2
5.	0,5	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	1,0	6,6
II. kísérleti szakasz									
1.	0,4	0,4	0,7	1,3	7,3	12	24	30	0,4
2.	0,2	0,2	1,0	3,3	14	26	28	28	0,2
3.	0,7	0,4	1,6	9,2	19	32	37	32	0,7
4.	0,8	0,6	0,4	0,7	7,2	19	32	39	0,8
5.	0,4	0,4	0,3	1,2	7,2	22	33	38	0,4
III. kísérleti szakasz									
1.	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,8
2.	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,8	1,5
3.	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,9	1,2
4.	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4	0,7	1,1	2,2	4,5
IV. kísérleti szakasz									
1.	0,2	7,0	6,4	6,9	8,9	15	17	17	17
2.	0,2	5,4	4,0	3,3	3,8	5,9	8,6	11	15
3.	0,3	1,6	1,1	1,1	1,3	2,2	3,2	5,1	7,5
4.	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,6	0,4	1,1	1,6
5.	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3

M17. táblázat: A nitrát-nitrogén koncentrációja a nyers szennyvízben és a kaszkádrendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok során, mintavételenkénti bontásban

NO ₂ ⁻ -N (mg/L)									
Mintavétel száma	Reaktor száma								
	I. kísérleti szakasz								
	nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5	0,7	1,7
2.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	1,0
3.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,7	1,3
4.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	1,0
5.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	1,3
II. kísérleti szakasz									
1.	0,1	0,0	1,1	1,1	1,0	2,1	2,8	1,4	0,3
2.	0,1	0,1	1,2	2,0	2,8	3,2	0,8	0,2	0,8
3.	0,1	0,1	2,8	1,8	0,5	0,1	0,1	0,0	0,0
4.	0,1	0,1	0,8	0,4	1,3	2,5	2,2	1,4	0,5
5.	0,1	0,1	0,1	0,5	1,4	2,7	1,9	0,7	0,2
III. kísérleti szakasz									
1.	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	1,2	2,6
2.	0,1	0,7	0,1	0,3	0,3	0,6	1,1	2,3	3,0
3.	0,1	0,0	0,0	0,2	0,4	1,1	1,7	2,3	2,5
4.	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4	0,7	0,9	1,6	2,4
IV. kísérleti szakasz									
1.	0,5	0,7	1,1	2,2	2,6	2,4	1,5	0,7	0,2
2.	0,1	1,7	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0	3,6	3,9
3.	0,1	0,9	0,7	1,1	1,3	1,7	2,2	2,9	3,9
4.	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,9	1,4	2,2	2,6
5.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5

M18. táblázat: A nitrit-nitrogén koncentrációja a nyers szennyvízben és a kaszkádrendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok során, mintavételenkénti bontásban

TN (mg/L)									
Mintavétel száma	Reaktor száma								
	I. kísérleti szakasz								
	nyersvíz	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	70	74	68	65	61	57	53	52	51
2.	88	74	58	51	49	50	52	54	52
3.	79	75	61	54	51	51	52	51	53
4.	90	70	56	51	52	53	52	52	53
5.	83	75	66	58	57	54	56	56	55
	II. kísérleti szakasz								
1.	129	85	57	61	56	40	40	38	39
2.	67	64	53	43	40	39	41	42	43
3.	97	74	40	33	35	42	45	43	41
4.	122	91	76	68	65	61	61	61	61
5.	101	85	73	69	59	54	51	53	50
	III. kísérleti szakasz								
1.	93	67	66	63	61	60	60	60	57
2.	84	61	58	56	56	55	55	53	50
3.	83	63	59	51	49	52	48	48	47
4.	83	60	58	57	56	54	55	49	45
	IV. kísérleti szakasz								
1.	69	33	30	29	27	27	28	29	29
2.	72	40	37	32	30	29	27	28	27
3.	78	52	43	39	37	36	34	33	31
4.	86	64	61	58	56	55	54	49	49
5.	84	79	74	69	66	67	66	68	68

M19. táblázat: TN koncentráció a nyers szennyvízben és a kaszkádrendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok során, mintavételenkénti bontásban

Paraméter	Reaktor száma							
	I. kísérleti szakasz							
	1	2	3	4	5	6	7	8
összes nitrogén koncentráció változása (%)	10	25	32	34	35	35	35	36
ammónium-nitrogén koncentráció változása (%)	5	21	28	28	30	31	31	40
	II. kísérleti szakasz							
összes nitrogén koncentráció változása (%)	23	42	47	51	54	54	54	55
ammónium-nitrogén koncentráció változása (%)	7	29	42	60	82	94	99	>99
	III. kísérleti szakasz							
összes nitrogén koncentráció változása (%)	33	34	37	38	39	39	42	46
ammónium-nitrogén koncentráció változása (%)	19	20	22	21	24	23	25	31
	IV. kísérleti szakasz 1. mintavételi időszak							
összes nitrogén koncentráció változása (%)	52	56	58	61	62	59	59	59
ammónium-nitrogén koncentráció változása (%)	66	69	77	84	96	99	99	>99
	IV. kísérleti szakasz 2. mintavételi időszak							
összes nitrogén koncentráció változása (%)	45	49	56	59	59	63	61	63
ammónium-nitrogén koncentráció változása (%)	49	54	52	61	65	73	80	87
	IV. kísérleti szakasz 3. mintavételi időszak							
összes nitrogén koncentráció változása (%)	34	45	50	53	55	57	58	60
ammónium-nitrogén koncentráció változása (%)	39	39	41	43	48	52	57	66
	IV. kísérleti szakasz 4. mintavételi időszak							
összes nitrogén koncentráció változása (%)	25	29	33	35	37	37	43	43
ammónium-nitrogén koncentráció változása (%)	18	16	15	21	22	28	34	38
	IV. kísérleti szakasz 5. mintavételi időszak							
összes nitrogén koncentráció változása (%)	7	12	18	21	20	21	20	20
ammónium-nitrogén koncentráció változása (%)	5	9	12	17	11	9	12	10

M20. táblázat: A TN és az ammónium-nitrogén koncentrációjának csökkenése a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a nyers szennyvízre mért értékre vonatkoztatva

DO (mg/L)								
Mintavétel száma	Reaktor száma							
	I. kísérleti szakasz							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	1,4	2,1	3,2	3,6	3,9	4,2	4,2	6,2
2.	0,6	3,2	4,3	4,1	4,4	4,7	5,4	6,7
3.	0,5	1,8	3,2	2,7	3,6	4,4	4,6	5,2
4.	0,1	1,7	2,6	2,7	3,1	3,9	4,4	4,2
5.	2,9	2,2	2,8	2,5	2,8	3,1	3,7	4,9
	II. kísérleti szakasz							
1.	2,5	n.m.	n.m.	3,6	n.m.	6,5	n.m.	7,9
2.	2,0	n.m.	n.m.	4,8	n.m.	8,1	n.m.	4,9
3.	0,6	n.m.	n.m.	3,2	n.m.	7,0	n.m.	4,7
4.	2,4	n.m.	n.m.	4,2	n.m.	7,0	n.m.	8,8
5.	0,2	n.m.	n.m.	1,3	n.m.	6,1	n.m.	8,6
	III. kísérleti szakasz							
1.	2,9	1,4	4,0	3,3	4,2	4,8	6,1	6,3
2.	0,3	0,4	5,5	5,4	5,7	5,7	6,2	5,8
3.	0,0	0,1	4,4	4,6	4,8	4,9	5,5	5,5
4.	0,2	0,2	2,2	2,5	2,6	2,7	3,3	3,6
	IV. kísérleti szakasz							
1.	3,2	4,6	4,9	4,9	5,5	6,4	7,6	7,8
2.	1,1	3,7	4,6	4,8	6,1	6,5	7,1	7,0
3.	1,2	3,6	4,6	5,0	5,3	5,2	5,6	5,3
4.	2,8	3,7	4,8	5,4	6,5	6,9	7,6	7,5
5.	1,4	1,4	2,1	2,4	2,8	3,1	3,4	3,5

M21. táblázat: Az oldott oxigén koncentrációja a kaszkárendszer egyes reaktoraiban a kolonizációs kísérleti szakaszok során, mintavételenkénti bontásban (n.m.: nem mért)

Biofilm száraz tömege (g/m ²)							
Hordozó megnevezése	Reaktor száma	Mintavétel száma					Reaktoronkénti átlag ± SD
		1.	2.	3.	4.	5.	
filament PP-A	1	25	58	53	91	147	75±47
	2	27	24	60	59	75	49±23
	3	20	33	52	16	21	29±15
	4	25	19	11	18	20	19±5
	5	19	35	13	20	28	23±8
	6	22	34	13	26	22	24±7
	7	14	33	17	29	42	27±11
	8	6	18	20	12	39	19±12
filament PP-D	1	45	106	187	219	252	162±85
	2	37	36	77	36	92	56±27
	3	18	22	32	15	28	23±7
	4	18	11	13	22	21	17±5
	5	20	35	15	13	19	20±9
	6	16	46	20	35	19	27±13
	7	13	68	33	73	50	48±25
	8	5	2	22	13	63	25±22
font PP-A	1	72	77	90	329	291	172±127
	2	58	59	93	55	225	98±73
	3	48	57	64	27	25	45±18
	4	30	32	12	60	58	39±21
	5	34	51	47	23	38	39±11
	6	38	113	50	46	57	61±30
	7	15	62	42	35	32	37±17
	8	8	28	28	25	48	27±14
PES	1	19	50	65	82	102	64±31
	2	57	80	44	30	62	55±19
	3	46	43	36	10	16	30±16
	4	15	13	6	27	14	15±8
	5	13	29	33	14	25	23±9
	6	25	41	30	29	14	28±10
	7	4	25	38	25	20	22±12
	8	3	15	10	35	22	17±12

M22. táblázat: A hordozók egységnyi felületén megtelepedett biofilm száraz tömege az I. kísérleti szakasz során hordozótípusonként, reaktoronkénti átlag és szórás adatokkal

Biofilm száraz tömege (g/m ²)							
Reaktor száma							
1	2	3	4	5	6	7	8
2359	1285	631	447	523	696	670	440
4276				2776			

M23. táblázat: A hordozók egységnyi felületén megtelepedett biomassza szárazanyagban kifejezett összítőmege az I. kísérleti szakasz során

Diverzitás index	A biofilm kora (nap) szerint		
	3	10	18
Shannon-index (H)	3,153±0,432	3,414±0,295	3,723±0,194
Simpson-index (D)	0,908±0,045	0,937±0,021	0,959±0,008

M24. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza kor szerinti csoportosításban kiszámított diverzitás indexei (átlag ± SD) az I. kísérleti szakasz idején

Biofilm száraz tömege (g/m ²)							
Hordozó megnevezése	Reaktor	Mintavétel száma					Reaktoronkénti átlag ± SD
		1	2	3	4	5	
filament PP-A	1	16	38	192	44	93	77±71
	2	113	65	50	27	43	59±33
	4	27	26	50	10	39	30±15
	6	14	15	15	7	81	26±31
	8	18	20	11	8	27	17±8
font PP-A	1	32	34	147	63	94	74±48
	2	259	118	99	91	44	122±81
	4	29	56	87	28	43	48±25
	6	15	22	28	5	85	31±31
	8	13	15	19	5	31	17±9

M25. táblázat: A hordozók egységnyi felületén megtelepedett biofilm száraz tömege a II. kísérleti szakasz során hordozótípusonként, reaktoronkénti átlag és szórás adatokkal

Biofilm száraz tömege (g/m ²)				
Reaktor száma				
1	2	4	6	8
752	908	394	287	166
1660		848		

M26. táblázat: A hordozók egységnyi felületén megtelepedett biomassza szárazanyagban kifejezett összértéke a II. kísérleti szakasz során

Hordozó megnevezése	Adott korú biofilm szárazanyag tartalma (g/m ²)					
	6 nap (I. kísérleti szakasz)	7 nap (II. kísérleti szakasz)	14 nap (I. kísérleti szakasz)	14 nap (II. kísérleti szakasz)	18 nap (I. kísérleti szakasz)	21 nap (II. kísérleti szakasz)
filament PP-A	30±16	37±42	42±33	33±20	61±53	63±74
font PP-A	62±35	70±106	103±127	49±42	136±114	76±53

M27. táblázat: Az I. és II. kísérleti szakasz során egységnyi hordozófelületen képződött, „azonos korú” biofilmek szárazanyagban kifejezett mennyiségének összevetése

Szerves anyag tartalom (%)			
Hordozó megnevezése	Reaktor száma		
	1.	2.	4.
filament PP-A	58	57	56
font PP-A	61	60	61

M28. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomassza szárazanyagára vonatkoztatott átlagos szerves anyag tartalma (%) a II. kísérleti szakasz során

Diverzitás index	Reaktor szerint				
	1	2	4	6	8
Shannon-index (H)	3,844±0,1	3,933±0,139	3,733±0,113	3,826±0,103	4,021±0,126
Simpson-index (D)	0,962±0,005	0,968±0,006	0,959±0,005	0,963±0,007	0,971±0,004

M29. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomaszra reaktor szerinti csoportosításban kiszámított diverzitás indexei (átlagérték± SD) a II. kísérleti szakasz idején

Phylum / Osztály	Család	Nemzetség	7 napos biofilm (%)	45 napos biofilm (%)
Bacteroidetes				
Bacteroidia	Marinilabiaceae	Anaerophaga	2,2	1,0
	Porphyromonadaceae	Paludibacter	2,4	1,6
Flavobacteria	Cryomorphaceae	Fluviicola	0,7	-
	Flavobacteriaceae	Cloacibacterium	1,1	0,3
		Flavobacterium	11,2	-
Sphingobacteria	Cytophagaceae	Pontibacter	0,5	0,1
Firmicutes				
Bacilli	Thermoactinomycetaceae	Shimazuella	1,2	0,5
Clostridia	Clostridiaceae	Soehngenia	-	1,6
	Veillonellaceae	Thermosinus	0,4	0,9
Erysipelotrichi	Erysipelotrichaceae	Erysipelothrix	0,5	1,3
	incertae sedis	Anaerovorax	0,8	5,4
		Fusibacter	2,7	3,1
Proteobacteria				
Betaproteobacteria	Comamonadaceae	Acidovorax	2,7	3,1
		Aquabacterium	4,0	0,1
		Brachymonas	0,5	0,5
		Comamonas	1,1	1,3
		Diaphorobacter	1,5	0,3
		Hydrogenophaga	1,0	0,3
	Neisseriaceae	Neisseria	0,4	1,0
	Rhodocyclaceae	Azonexus	0,9	0,6
		Propionivibrio	1,1	1,7
		Thauera	1,5	1,2
	Desulfobacteraceae	Desulfobacter	0,1	0,8
		Desulfobacterium	0,3	0,7
	Desulfomicrobiaceae	Desulfomicrobium	3,3	6,6
Gammaproteobacteria	Aeromonadaceae	Aeromonas	0,9	0,1
	Moraxellaceae	Acinetobacter	2,4	3,0
		Perlucidibaca	0,9	-
	Pseudomonadaceae	Pseudomonas	6,6	1,2
	Thiotrichaceae	Thiothrix	2,0	0,8
Epsilonproteobacteria	Campylobacteraceae	Arcobacter	9,5	1,2
Synergistetes				
Synergistia	Synergistaceae	Thermanaerovibrio	0,1	0,8
Verrucomicrobia				
Opitutae	Opitutaceae	Opitutus	0,8	0,1
Összes			65,3	40,9

M30. táblázat: A font PP-A hordozón megtelepedett biomaszból kimutatott főbb baktérium nemzetségek és azok százalékos arányai

Diverzitás index	Hordozó szerint			Reaktor szerint		
	filament PP-A	font PP-A	nagy hordozó	2	4	8
Shannon-index (H)	3,722 ±0,194	3,706 ±0,117	3,666 ±0,124	3,653 ±0,151	3,692 ±0,161	3,750 ±0,120
Simpson-index (D)	0,960 ±0,010	0,961 ±0,006	0,958 ±0,007	0,957 ±0,010	0,961 ±0,008	0,961 ±0,005

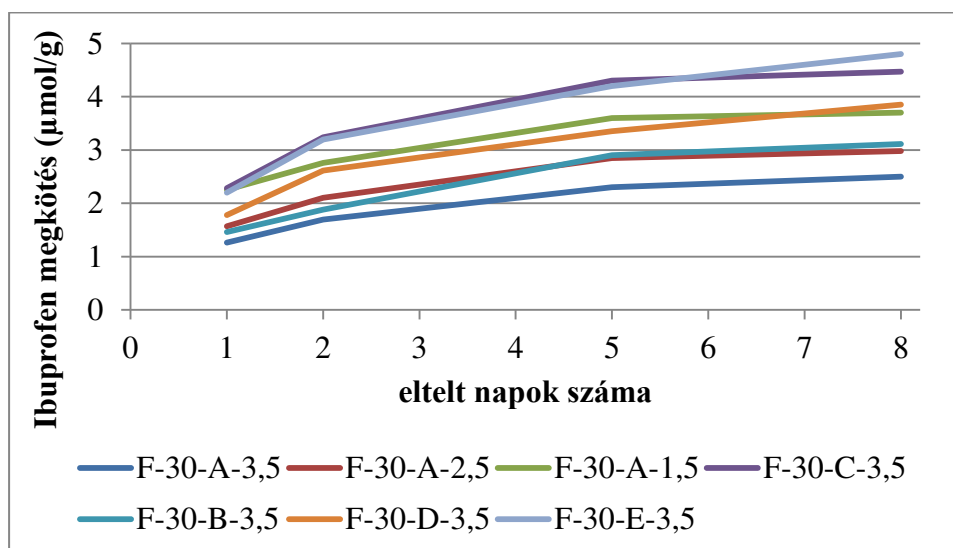
M31. táblázat: A hordozókon megtelepedett biomasza hordozó és reaktor szerinti csoportosításban kiszámított diverzitás indexei (átlagérték± SD) a III. kísérleti szakasz idején

Diverzitás index	A biofilm kora (nap) szerint			
	23	30	42	62
Shannon-index (H)	3,692 ±0,150	3,695 ±0,143	3,713 ±0,168	3,692 ±0,149
Simpson-index (D)	0,958 ±0,009	0,961 ±0,007	0,960 ±0,009	0,961 ±0,006

M32. táblázat: A hordozókon megtelepedett biofilm kora szerinti csoportosításban kiszámított diverzitás indexei (átlagérték± SD) a III. kísérleti szakasz idején

Fajlagos enzimaktivitás (TF mg/g)						
Hordozó megnevezése	Reaktor	Kísérleti szakasz				
		IV/1.	IV/2.	IV/3.	IV/4.	IV/5.
filament PP-A	2	21,3	35,8	21,5	35,4	25,5
	4	20,8	24,0	28,7	84,5	28,1
	8	n.m.	28,9	21,4	26,4	23,7
font PP-A	2	15,6	36,0	20,5	32,7	11,0
	4	19,3	32,6	20,8	53,8	22,3
	8	n.m.	24,5	17,3	32,6	29,7

M33. táblázat: A „kis hordozókon” megtelepedett biomasza fajlagos enzimaktivitása a IV. kísérleti szakasz idején, n.m.: a hordozón képződött biomasza nem volt elegendő a vizsgálat elvégzéséhez



M5. ábra: Adalékanyagot nem tartalmazó szinterelt szorbensek ibuprofen megkötésének kinetikája

Vegyület	befolyó koncentráció (µg/L)	befolyó átlag-koncentráció (µg/L)	8. reaktor koncentráció (µg/L)	8. reaktor átlag-koncentráció (µg/L)	Eltávolítás (%)
ibuprofen	2,9-8,36	5,86	0,31-1,76	0,92	81,6±11,5
naproxen	<0,001-1,58	0,71	<0,001-1,8	0,74	32,5±28,0
ketoprofen	<0,003-0,94	0,88	0,264-0,95	0,65	59,0±37,3
biszfénol-A	0,58-19,9	4,70	0,15-1,36	0,59	77,0±18,2
diklofenák	1,14-3,32	2,34	2,2-4,46	2,72	3,8±69,7
etinil-ösztadiol	<0,018-0,10	0,10	<0,018	<0,018	>99,9
ösztrol	<0,038-0,289	0,29	<0,038	<0,038	>99,9
koleszterin	<0,011-842	229	<0,010-6,72	4,99	96,0±7,4
β-ösztadiol	nem kimutatható (<0,008 µg/L)				

M34. táblázat: A félüzemi kísérletek céljára kiválasztott nyolc mikro-szennyező jellemző koncentrációja a nyers szennyvízben és a 8. reaktor vizében, valamint az eltávolítás mértéke (%)

38 ADATLAP

a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához

I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: Jurecska Judit Laura

MTMT-azonosító: 10034862

A doktori értekezés címe és alcíme: Az „élőgépes” szennyvíztisztítás intenzifikálása

DOI-azonosító³⁹: 10.15476/ELTE.2015.062

A doktori iskola neve: ELTE TTK Környezettudományi Doktori Iskola

A doktori iskolán belüli doktori program neve: Környezetkémia Program

A témavezető neve és tudományos fokozata: Prof. Dr. Záray Gyula, DSc

A témavezető munkahelye: Eötvös Loránd Tudományegyetem

II. Nyilatkozatok

A doktori értekezés szerzőjeként⁴⁰

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi Kar Tudományszervezési és Egyetemközi Kapcsolatok Osztályának ügyintézőjét Bíró Évát, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;⁴¹

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (dátum)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;⁴²

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.⁴³

2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegeinek plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: Budapest, 2015. május 12.


a doktori értekezés szerzőjének aláírása

³⁸ Beiktatta az Egyetemi Doktori Szabályzat módosításáról szóló CXXXIX/2014. (VI. 30.) Szen. sz. határozat. Hatályos: 2014. VII.1. napjától.

³⁹ A kari hivatal ügyintézője tölti ki.

⁴⁰ A megfelelő szöveg aláhúzendó.

⁴¹ A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell adni a tudományági doktori tanácshoz a szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentést tanúsító okiratot és a nyilvánosságra hozatal elhalasztása iránti kérelmet.

⁴² A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell nyújtani a minősített adatra vonatkozó közokiratot.

⁴³ A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell nyújtani a mű kiadásáról szóló kiadói szerződést.