

# Biológiailag nehezen-bontható szerves vegyületek (POPs) szerepe az eleveniszapos szennyvíztisztításban

Dr. Oláh József\* — Dr. Princz Péter\* — Princz Dániel\*\* — Rása Gábor\*\*\*

\*Élő Bolygó Kft.; \*\* BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, egyetemi hallgató.; \*\*\*Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.

## Kivonat

Az elmúlt évtizedekben számos olyan vegyület került a környezetbe, mely biológiailag nehezen bontható (POP). A nehezen-bonthatóság és az inhibíciós hatás együttesen a szennyvíztisztító telep a lebontási határfokának ( $\eta\%$  KOI) csökkenését eredményezi. A POP vegyületek bontásánál a ko-metabolizmus elve érvényesül. A xenobiotikus anyagok biológiai lebontásában meghatározó szerepe van a baktériumok plazmid felvételének és baktérium kultúra adaptációjának. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy az eleveniszapos rendszerben a gombaölő-szerek (Ferbam 85 %; Karathane 72 %; Dithane 61 %) 60 órás tartózkodási idő mellett viszonylag jó határfokkal bonthatók. A BTX vegyületek (benzol 17%; toluol 33%; xilol 22%) hosszú tartózkodási idő (90 óra) esetében is rosszul bonthatók. Egyes esetekben az anaerob rendszer hatékonyabban bont, mint aerob eleveniszapos rendszer (pl. piridin degradáció). Megállapítható, hogy a jelenlegi ismeretek szintjén az eleveniszapos szennyvíztisztításban a POP anyagok biológiai lebontásának javítását csak az üzemi paraméterek megfelelő megválasztásával lehet elérni. A biológiai tisztításnak meghatározó szerepe van, de csoda módszerek, mint „szuper” baktérium-adagolás, az eleveniszap baktérium populációjának a POP anyagokra történő gyors átállítása nem lehetséges. A POP anyagok eltávolítására a kétlépcsős biológiai tisztítás (aerob – aerob; aerob – anaerob), elő vagy utó-oxidáció (UV; ózon) és az adszorpciós (aktív-szén; zeolit) eljárások jöhetnek számításba.

**Kulcs szavak:** perzisztens szerves-anyagok (POP); ko-metabolizmus; baktérium plazmidok; adaptáció; gombaölő-szerek; BTX vegyületek; kétlépcsős biológiai tisztítás; eleveniszapos biológia ellenőrzése; klór-fenol; pentaklór-fenol; 4-klór-fenol; GEMs készítmények; kétlépcsős biológiai tisztítás; elő és utó-oxidáció; adszorpciós eljárás.

## Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben számos olyan vegyület került a környezetbe, mely biológiailag nehezen bontható (POP). A biológiailag nehezen-bontható anyagok tekintélyes része inhibíciós hatással is bír. A nehezen-bonthatóság és az inhibíciós hatás együttesen a szennyvíztisztító telep a lebontási határfokának ( $\eta\%$  BOI-ra vagy KOI-ra vonatk.) csökkenését eredményezi. A cikk szerzői szeretnék a szakemberek figyelmét ráirányítani, hogy a biológiailag nehezen-bontható ún. perzisztens vegyületek (POP) az eleveniszapos szennyvíztisztításban milyen módon bontódnak le, mi a lebontás javításának a realitása és a biológiai bonthatóság javítására milyen esélyek kínálkoznak. Egyes vegyi anyagok, például a halogénezett szerves vegyületek (halogénezett szénhidrogének, halogénezett aromás vegyületek, peszticidek, PCB-k) nagymértékben ellenállnak a mikrobiális hatásoknak. Az ipari szennyvizek viszonylag magas koncentrációban ( $>1,0$  mg/L) tartalmaznak olyan szerves vegyületeket, amelyek biológiai úton nehezen bonthatók, azaz toxikusak, mutagének, rákkeltők vagy ösztrogén-hatásúak.

## 1. A POP anyagok fogalmkörének meghatározása

A szakirodalomban és a gyakorlatban leginkább használt POPs betűszó az angol *Persistent Organic Pollutants* kifejezés rövidítése, amelynek magyar jelentése: nehezen bontható szerves vegyületek. Az elnevezés a vegyület csoport egyik legjellemzőbb tulajdonságára utal, miszerint ezek az anyagok a környezeti körülmények között igen nagy fizikai és kémiai stabilitással rendelkeznek. A POPs vegyületek megnevezés alatt a nemzetközi szakirodalomban a nehezen bontható, toxikus szerves anyagok és ezek keverékének összessége értendő.

A nehezen lebomló vegyületek – a környezetben és az élő szervezetekben hosszú ideig megmaradó szerves anyagok – főként aromás klórozott szénhidrogén-származékok. A szakirodalomban a természetidegen anyagokat az *idegen* jelentésű *xeno* görög kifejezés előtagjaiból képezve *xenobiotikus* (angol: *xenobiotic*) anyagoknak is nevezik. Ismeretes még a

biológiailag *bonthatatlan* (angol: *non biodegradable*) és a *biológiai lebontásnak ellenálló* (angol: *refractory; persistent; recalcitrant molecules*) anyag megnevezés is. A vegyipari szennyvizekben megjelenő anyagok jellemzésére használják továbbá a *veszélyes* (angol: *hazardous*) megnevezést is. Az általában a nehezen-bontható és toxikus anyagok megnevezésére perzisztens kifejezést használják. A POP anyagok felosztásával és fogalom körének tisztázásával már régebbi tanulmányunkban is foglalkoztunk (Oláh és Palkó, 2006).

#### *A szerves-eredetű POP anyagok csoportosítása és tulajdonságai*

A szennyvíz tisztítás szempontjából legfontosabb természetidegen anyagokat és azok tulajdonságait az 1.táblázat (Benedek, 1990; Field, 2001) mutatja be.

A természet-idegen anyagokhoz a mikrobiológiai közösségek enzimszere nem adaptálódik ill. a természetes kiválasztódás, mutáció révén új, ilyen anyagok degradációjára specializálódott törzsek nem szaporodnak el.

*1.táblázat. A vízminőséget különösen veszélyeztető szerves eredetű POP vegyületek osztályozása és tulajdonságaik*

Sorszám	Vegyület megnevezése	Tulajdonság
1.	Fenolok és fenol-származékok (klórfenol, monoklórfenol, diklórfenol, triklórfenol, tetraklórfenol, pentaklórfenol, krezol, rezorcin, katechol)	a, c, d, f, g
2.	Halogénezett aromás szénhidrogének (klórbenzol származékok)	d, e, f, g
3.	Poliklórozott bifenilek (PCB)	c, e, f, g
4.	Poliklórozott dibenzodioxinok és dibenzofuránok (PCDD/F)	c, d, f
5.	Anionos, kationos és nem-ionos tenzidek	c, d, g
6.	Kőolaj és származékai	c, e, f, g
7.	Policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) (naftalin, antracén, fluoroantracén, pirén, benzpirén, krizén stb.)	c, e, f, g
8.	Halogénezett alifás szénhidrogének (diklórétén, diklórétán, triklórétén, kloroform stb.)	a, d, f, g
9.	Szerves savak (humin, fulvin- és ligninszulfonsav)	b, c, d, g
10.	Növényvédő-szerek: klórozott szénhidrogének, szerves foszforsav-észterek, triazinok, DDT és származékai, aldrin, eldrin, összes HCH	d, e, f
11.	Aldehidek, fertőtlenítőszeres és ketonok (etil-metil keton)	a, c, d, f, g
12.	Benzol és alkilbenzolok (BTEX) (benzol, toluol, xilol, i-propil benzol, i-propil toluol stb.)	a, c, d, f, g
13.	Tiolok, szerves szulfidok	a, c, e, f, g
14.	Amino-vegyületek: dimetil-amin, dimetilformamid	a, c, e, f, g
15.	Nitrilek (propionitril; benzonitril)	e, f, g
16.	Poliakrilamid és származékai	c, e, f, g
17.	Egyéb vegyületek (piridin, piridinbázisok, glikolok, terahidro-furán stb.)	b, c, f, g

*Jelmagyarázat:* "a" könnyen illó, levegőztetéssel vízből kihajtható,

"b" kicsapatással eltávolítható,

"c" adszorpcióra hajlamos,

"d" biológiailag nehezen bontható,

"e" biocidok,

"f" humán toxikológiai veszély,

"g" íz- és szagrontó anyagok.

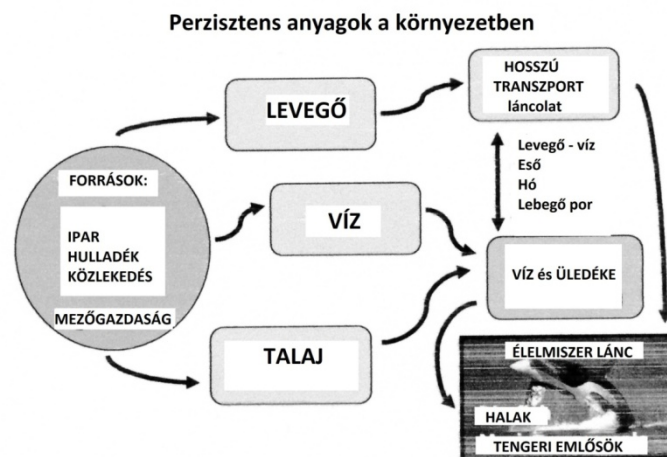
Az 1.táblázatban összefoglalt természet idegen (POP) vegyületek humán toxikológiai szempontból is veszélyesnek minősülnek. A táblázat adataiból látható, hogy a POP vegyületek csoportját igen változatos tulajdonságú anyagok (rovar-ölőszer, növényvédő-szer, szerves klórvegyület, egyéb melléktermékek) alkotják.

A poliklórozott vegyületek felhasználási köre szerteágazó és az ilyen típusú vegyületek környezet szennyezésben játszott szerepe jelentős. A POP vegyületek közül a poliklórozott vegyületeket (DDT, HCB, PCB, dioxinok, dibenzo-furánok) és a poliaromás szénhidrogéneket (PAH) emeljük ki. A poliklórozott és a poliaromás vegyületek tulajdonságait *Páldy és Vaskövi* (2003) OKI-tanulmányukban részletesen elemzik. A poliklórozott szerves vegyületekre általában jellemző, hogy a környezetben mindenütt jelen vannak, hosszú ideig megmaradnak, mind a környezetben, mind az élő szervezetekben, erősen lipofil vegyületek, a táplálékláncon át feldúsulnak és a zsírszövetekben raktározódnak.

## 2. A POP eredetű anyagok megjelenése a környezetben

A szerves szintézis-ipar vegyületei között egyre több az olyan vegyület, amelyek az élőszervezetek sejtjeire kifejezetten inhibitor, citotoxikus (sejtméreg) és biocid (élőszervezetet károsító) hatásúak.

A POP eredetű anyagok veszélyt jelentenek az ember immun- és hormon rendszerére, reprodukáló képességére és sok esetben rákkeltő hatásúak. Vannak olyan POP anyagok (PCB; endoszulfát), amelyek a fentiekben megjelölt mind a négy tulajdonsággal rendelkeznek. A humán veszélyen túlmenően a POP anyagok biológiailag általában nehezen bomthatók, sok esetben az eleveniszapos biológiára toxikus hatást gyakorolnak. Az *1. ábra* (WHO, 2008) a perzisztens anyagoknak a környezetben történő mozgását és „vándorlását” mutatja be. A POP anyagok forrásától az élelmiszer láncig történő megjelenésig a levegő, a víz és a talaj fontos közvetítő szerepet játszik. Az ipari halogénezett vegyületek szárazföldi és vízi környezetbe, valamint az atmoszférába jutnak. Hatásuk a talajban, üledékekben, vízben és a légtérben nyilvánul meg. A halogénezett szerves vegyületek kémiáját a halogének (F, Cl, Br vagy J) fizikokémiai sajátosságai befolyásolják. A halogén növekvő molekulasúlyával, a szén-halogén kötési-energiák csökkennek, például,  $F > Cl > Br > J$  sorrendben. A szerves vegyület halogén része általában csökkenti a vízzoldhatóságot és fordítva, növeli a lipid oldhatóságát. A megnövekedett lipofil hajlam biológiai következménye a csökkent mértékű biológiai lebomlás. A halogén elemek szubsztitúciós reakciói, és annak potenciális szerves halid metabolitjai gyakran növelik a képződő molekula toxicitását.



*1. ábra* Perzisztens anyagoknak a környezetben történő mozgása

A POP anyagok közé tartoznak az aldehidek, ketonok, észterek, karbonsavak és azok sói vagy észterei, alifás és aromás alkoholok, aromás nitro- és halogén vegyületek és más, összetételében eltérő detergens, vagy felületaktív anyagok. A POP anyagok közé tartoznak még a dezinficiáló-szerek, inszekticidek, fungicidek, defoliánsok és a rágcsálópusztító szerek.

### 3. Perzisztens anyagok biológiai bonthatósága

#### *A POP anyagok biológiai bontásnak feltételei*

Anderson (1989) és Hanstveit et al., (1988) kutatók izoláltak és azonosítottak mikroorganizmusokat, vagy mikrobiális közösségeket, amelyek képesek arra, hogy részlegesen vagy teljesen lebontsák a nyomokban lévő szerves anyagok több típusát. Jelentős energiát fordítottak a biodegradáció genetikájának megértésére, különös tekintettel vizsgálták a katabolikus plazmidokat, amelyek kódolják a xenobiotikumok biológiai lebomlását. A végső cél az új mikrobiális törzsek tenyésztése, amelyek felhasználhatók a veszélyes hulladékok bioremediációjában.

A POP anyagok biológiai bonthatóságát befolyásoló tényezők összefoglalása (Bitton, 2005):

- Szennyező anyagok stabil molekula szerkezete (klór vagy egyéb halogén szubsztituensek bevitelle)
- A sejtben a megfelelő permeáz enzim jelenléte. (A permeázok a membrán transzport fehérjék. A fehérjék egy csoportja, amely lehetővé teszi egy adott molekula diffúzióját a sejtbe vagy onnan a koncentráció-gradiens irányába, amely megkönnyíti a diffúziót.)
- A vegyület oldhatatlansága, vagy adszorpciója miatt POP anyagok nem hozzáférhetőek a mikrobák számára
- Az elektron-akceptorok (elektronpárt felvevő és ezzel a kémiai kötést létrehozó tényező) hiánya akadályozza a lebontást
- Környezeti faktorok, mint például a nem megfelelő hőmérséklet, fény, pH, O<sub>2</sub>, nedvesség vagy redoxpotenciál érték
- Tápanyagok (N, P) és nyomelemek hiánya
- A biológiai lebontást gátló toxikus anyagok és metabolitok jelenléte
- Az alacsony szubsztrát koncentráción növekvő organizmusok, melyek nagy affinitással rendelkeznek. (A szubsztrátumokra nézve a K<sub>s</sub> fél-telítettségi állandó értéke kicsi. Annak ellenére, hogy a xenobiotikus vegyületek egy részét számos baktérium bontja, de alacsony szubsztrát koncentráció (POP anyag) mellett a biológiai lebontás sebessége is kicsiny érték).
- nagy molekula tömegű anyagok nehezebben oxidálhatók, mint a kis molekula tömegűek,
- nagy koncentrációk esetén a biológiai oxidáció lassúbb, mint kisebb koncentrációknál,
- általában a három-értékű (egy szénatomhoz három különböző vegyületcsoport kapcsolódik) szénatomokat nem, vagy lassan lehet biológiailag oxidálni,
- az alifás szénhidrogének könnyebben oxidálhatók, mint az aromások,
- a telítetlen komponensek könnyebben oxidálhatók, mint a telítettek,
- a szubsztituált és addicionált csoportok csökkentik a biológiai oxidáció esélyeit.

A POP vegyületek biológiai bontásánál számos baktériumot azonosítottak, például a fenolokat bontó baktériumokat (pl. *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Acinetobacter*), a benzoátokat bontó baktériumokat (pl. *Arthrobacter*, *Mycobacterium*), a felületaktív anyagokat bontó baktériumokat (*Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*) és a peszticideket bontó baktériumokat (*P. aeruginosa*, *Pseudomonas spp.*, *P. aeruginosa*). Egyes baktérium fajok több vegyület bontására is képesek (Kumaram és Shivaraman, 1988).

Hosszú ideig feltételezték, hogy a szintetikus szerves anyagok legtöbbje semmiféle lebontási folyamatnak nem vethető alá. Később aztán az ilyen „höz nem férhető anyagok” listája csökkent, ugyanis a mikroorganizmusokra és azok lebontási reakcióira vonatkozó ismeretek bővültek, s jelenleg az a nézet, hogy valamennyi POP anyag mikroorganizmusokkal elvileg lebontható. A nem teljes mértékű biológiai lebontás lezajlik, annak ellenére, hogy ezek az anyagok általában az aerob és anaerob biológiai rendszerekre toxikus hatást fejtenek ki és a

részleges biológiai lebontást követően a tisztított szennyvizekkel a befogadókba kerülnek, majd az ivóvíz bázisokat szennyeznek, és így közvetlen veszélyt jelentenek az emberre is (Kumaram és Shivaraman, 1988).

A POP anyagok tekintélyes részét képező szerves klórozott vegyületek lebontásánál a de-halogénezési folyamat a meghatározó. A de-halogénezés lehetséges módjai (Bitton, 2005):

- Reduktív de-halogénezés, mely során a Cl atomok H atomokra cserélődnek le. (Ez a folyamat anaerob rendszereknél gyakori. A folyamat lejátszódásához de-halogénező enzimek jelenléte szükséges.)
- Hidrolitikus de-halogénezés során a halogén csoportok OH csoportokra cserélődnek ki.

### 3.1. A POP vegyületek biológiai bontásának mechanizmusa

Valamely anyag lebontásának biológiai oldalról három feltétele van:

- a "megfelelő" mikroorganizmus jelenléte,
- a reakció megvalósítását végző enzim létrejötte,
- az enzimreakciók végbemeneteléhez szükséges környezeti feltételek biztosítása (pl. pH, hőmérséklet).

#### *A ko-metabolizmus*

A definíció szerint a *ko-metabolizmus* egy szerves-anyag mikrobiális átalakítása, anélkül, hogy az átalakítandó (lebontandó) vegyület energiaforrásként vagy esszenciális tápanyagként szolgálna a sejtek számára. A baktériumok az energiát és a szén az elsődleges szubsztrátból veszik fel, de nem a POP vegyületekből, melyek csak a másodlagos szubsztrát szerepét töltik be (I. internet). A ko-metabolizmus hatására a POP anyagok biológiai lebontása hosszú inkubációs folyamat következtében kis reakció sebességgel megy végbe. Az organizmusok energiájukat és szén-anyagukat egy primer szubsztrátból származtatják, de a baktériumok a POP vegyületet nem használják szén és energiaforrásként. Primer szubsztrát szerepét a szennyvíz jól bontható frakciója (fehérjék, aminosavak, szénhidrátok) szolgáltatják. A ko-metabolizmus reakciói közé tartozik a de-halogénezés, a hidroxil-csoportok beillesztése, a gyűrű hasítása vagy a metil-csoportok oxidációja.

A ko-metabolizmus során a heterotróf szervezeteknek a „ko-metabolizálendő” anyag mellett energiaforrásra van szüksége, olyan szerves anyagra (kemoorganotrófok), vagy szervetlen anyagra (kemolitotrófok), mely végigmegy az energiatermelés minden lépésén és végül ATP keletkezik belőle. A xenobiotikumok egy része (pl. klórozott alifások, mint a triklóretilén, aromások közül pl. a klórfenol) kizárólag ko-metabolizmussal bomlik a környezetben. A folyamatban néha több enzim vesz részt. A végtermék olyan szerves-anyag, mely mikrobiálisan nem bomlik tovább.

#### *A plazmidok szerepe a biológiai lebontásban*

A xenobiotikus anyagok biológiai lebontásában meghatározó szerepe van a baktériumok plazmid felvételének. A plazmidok kisméretű DNS hurkok, amelyek a baktériumsejtekben szaporodnak és sejtosztódáskor a baktérium genomjához hasonlóan átkerülnek az utódsejtekbe. A plazmidok extrakromoszómális genetikai elemek (DNS hurkok), amelyek a sejt kromoszómájától függetlenül replikációs képességgel rendelkeznek.

Bizonyos körülmények között az egyik baktérium-sejt átadhatja plazmidját a másikkal, amelynek az, „születésekor” még nem volt birtokában. Az ily módon szerzett új tulajdonságok között gyakran szerepel az antibiotikum-rezisztencia, xenobiotikus anyagok lebontó képessége. A plazmid felvétel következtében a baktériumok új sejtjei sokszor képesek POP szerves-anyagokat lebontani, és bontási termékeket a sejt energia ciklusába bekapcsolni.

A plazmidok a sejt genomjának csupán kis részét alkotják, általában 1 – 3% -át teszik ki.

Valamennyi plazmid képes saját másolatainak számát szabályozni, és ellenőrizni. A baktériumkonjugáció során a két baktériumsejt között plazmahíd alakul ki és ez a különböző fajok közötti plazmid kicserélődéshez vezethet. Az ilyen kicserélődés azt is eredményezheti, hogy az egyik fajból a vele versengésben álló másik fajba átkerült a plazmid, ez utóbbiba olyan géneket visz át, amelyek annak (recipiens) életben maradását az átadó (donor) rovására biztosítják (2.internet).

A plazmidok a kromoszómális DNS-től függetlenül képesek osztódni és a rajta lévő géneken hordozott információt továbbadni. A plazmid replikációját baktériumok esetében ugyanaz az enzimszisztéma végzi, mint a kromoszómáét.

A POP vegyületek katabolizmusát plazmidok szabályozzák. Katabolikus plazmidok (degradációs plazmidok) extrakromoszómális DNS elemek, melyek a xenobiotikus vegyületeket átranzformálják. Ezek a katabolikus plazmidok elvesznek, ha a mikroorganizmusokat nem a plazmid által kódolt enzimekre specifikus szubsztráton tartják fenn. A katabolikus plazmidok kiegészíthetik a kromoszómán kódolt utakat. Multiplazmid mikrobiális törzseket állítottak elő a kőolajban lévő szénhidrogének biodegradációjához. Ezek a törzsek képesek toluol, xilolok, kámfor, oktán és naftalin lebontására. A kutatások során degradatív plazmidokat hoztak létre a nagyon perzisztens és toxikus klórozott xenobiotikus vegyületek biológiai lebontására (Bitton, 2005).

#### *Az adaptáció szerepe a biológiai lebontásában*

Adaptáció az organizmusok, ill. ezek populációjában létrejövő olyan változás, pl. fiziológiai módosulás, amely révén az organizmusok alkalmazkodnak a megváltozott környezeti feltételekhez. Az adaptáció mechanizmusa két eltérő mechanizmusra vezethető vissza. Az egyik nem genetikai természetű, tehát az előbb említett fiziológiai mechanizmus a mikroorganizmus meglévő genetikai potenciálján belül hoz létre megváltozott metabolikus tevékenységet (enzimindukció: *ko-metabolizmus*).

Az adaptív folyamat létrejöhet viszont genetikai mechanizmussal is, vagyis mutáció és olyan organizmus szelekció révén, amellyel az új mikrobiális sejt az adott környezeti feltételeknek már megfelel.

E szabályozásnak három szintjét különíthetjük el. A genetikai szabályozást /G/, mely a sejtek örökítő anyagának, a DNS-nek mennyiségi és/vagy minőségi megváltozásával kapcsolatos. Az enzimszintű szabályozást /E/, mely a sejten belüli metabolikus folyamatok változásaiban nyilvánul meg. Végül a külső, környezeti szabályozást /K/, mely a sejt belső és a sejteken kívüli környezet közötti kapcsolatot jelenti, ami elsősorban ökológiai jellegű.

A kedvező természetű mutációt hordozó sejtek gyorsabban szaporodnak, mint az eredeti sejt tömeg és így átalakul az egész sejt-kultúra. Mesterségesen két irányból lehet előmozdítani az adaptációt:

- szaporodást elősegítő beavatkozásokkal (megfelelő tápanyag összetétel, ko-metabolizmus biztosítása),
- a genetikai adaptációs folyamat elősegítésével. Ami lehet beoltás, in situ mutagenézis (pl. UV sugárzás vagy kémiai mutagén anyag beadagolása) a rendszerbe.

Az adaptív és a nem adaptív jelenségek kialakulásában a mutációnak – a sejt génapparátusában bekövetkező változásnak – igen fontos a szerepe. Az indukált mutációk akkor lehetségesek, ha a mikroorganizmusokra fizikai, vagy kémiai mutagén faktorok hatnak. A szintetikus szerves-vegyületek lebontásánál gyakran előfordul, hogy a mutáció során a baktérium-kultúra enzimszisztémája átépül, amely a mikroba-populációnak lehetőséget ad egy új szintetikus vegyület hasznosítására, akkor is, ha ez a tulajdonság nem örökletes (Blaim et al., 1984).

Sok esetben egy új szubsztrát (pl. klórfehol) lebontó-képesség kialakuláshoz a baktérium sejt biokémiai apparátusának igen bonyolult átalakulása szükséges, amihez egyetlen mutáció nem elegendő. Ilyen körülmények között a mutációk egész integrált sorozata megy végbe, amely a baktériumok fokozatos alkalmazkodását eredményezi.

A mutáció során a kromoszómák újrendeződésének ("crossing over") egyik fontos esetében a két kettős láncú DNS-molekulában rekombináció játszódik le.

#### **4. Az eleveniszapos rendszerek lebontási határfokának ellenőrzése**

A fentiekben már ismertettek alapján előfordul, hogy a POP anyagok nehezen-bonható és toxikus hatása következtében a biológiai egység lebontási határfoka jelentősen csökken és az elfolyó, tisztított szennyvíz minősége romlik. Ma már könnyen beszerezhető oxigénmérő készülék segítségével az **MSZ EN ISO 8192** szabvány alapján az eleveniszapos rendszer lebontási sebessége (lebontott kgKOI/kg<sub>iszap</sub> óra) megbízhatóan meghatározható (Oláh et al., 2011). Az oxigénmérő műszerrel egyszerű program segítségével közvetlenül a lebontási sebesség értékét tudjuk mérni. Tehát a mérés gyors (kb. 20 perc idő), egyszerű és nem igényel különösebb felkészülést. Az eleveniszap lebontási sebességének mérésére többféle módszer kialakult. Sokszor az enzim-aktivitási méréseket is alkalmaznak. A heterotróf biomassza lebontó képességének mérésére a különböző enzim aktivitási módszerek alkalmatlanok, mert az enzim-méréssel mindig csak egy adott lebontási folyamat (pl. fehérje) hatékonyságát mérjük, és nem az eleveniszap komplex szubsztrát (KOI; BOI) lebontó képességét. A légzésméréssel a biológiai bonthatóságot gátló, vagy lassító POP anyagok eleveniszapra kifejtett hatását mérjük. A rendszeres lebontási sebesség mérések birtokában az üzemeltető el tudja dönteni, hogy milyen aktivitási érték tartományában biztosítható a zavartalan üzemelés.

A lebontási sebesség mérésével a szennyvizek biológiai bonthatóságára és egyúttal azok toxikus hatására is következtethetünk. A két mérési módszer elve nem különbözik egymástól, csak az értékelés módjában van eltérés.

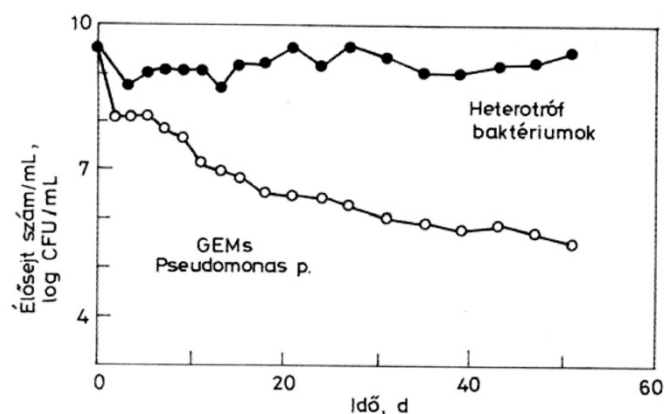
#### **5. A POP anyagok lebontása az eleveniszapos rendszerrel**

*A néhány kísérleti eredmény ismertetése a szakirodalmi alapján*

Fujita et al. (1994) genetikailag módosított (GEMs) *Pseudomonas putida* és *Escherichia coli* készítményekkel eleveniszapos körülmények között fenol tartalmú szennyvizet kezeltek. A két fajta baktérium tenyészetbe plazmid (pBH 500) kezeléssel catechol 2,3-oxigenáz tartalmozó gént vittek be. A készítményt szakaszos és folyamatos eleveniszapos egységekbe adagolták, majd vizsgálták a sejtszám alakulását. Szakaszos körülmények közötti sejtszám változást a 2. ábra (Fujita et al., 1994) mutatja be.

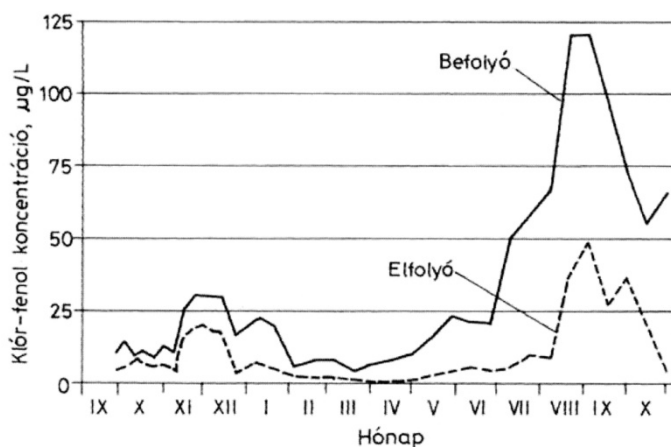
Megállapítható, hogy a szakaszos kísérleti körülmények között 5-10 napig *P.putida* sejt száma gyorsan csökkent, ezt követően viszonylag stabil sejt szám állandósult. Folyamatos körülmények között a sejt szám csökkenés nagyobb mértékű volt, de egy csökkent szinten a sejt szám beállt. Az eleveniszapos rendszerben a genetikailag módosított baktériumok számának csökkenése visszavezethető a folyamatos kimosódásra, a heterotróf baktériumok szelekciós versenyére, a külső körülmények gyakori változásával és a protozoák sejt-faló tevékenységére. Az nagy terhelésű eleveniszapos rendszerben a baktérium flóra diverzitási foka lényegesen nagyobb, mint a nagy tartózkodási idővel üzemelő kis-terhelésű egységé, tehát a nagyobb tartózkodási-idő kedvezően befolyásolja a GEMs készítmények sejtszámának szinten tartását. A kísérleteknél a GEMs készítmény sejt számát fenol beadagolással nem lehetett növelni. A GEMs technika egyik legfontosabb alkalmazása, amikor a DNS vagy gének egy jellemző tulajdonságát rekombináns plazmid átviteli- technikával egy új baktérium tenyészetre visszük át.

A szerzők véleménye szerint a POP anyagok biológiai lebontásában a szennyezett területek remediációs helyre állításában a GEMs készítményeknek a jövőben a nagy szerepe lesz.



2. ábra. Genetikailag módosított *Pseudomonas putida* (GEMs) sejt koncentrációjának alakulása az eleveniszapos rendszerben

A 3. ábra (Ettala et al. 1992) Kärkölä-i (Finnország) szennyvíztelepen a befolyó és az elfolyó klór-fenol koncentráció alakulását mutatja be. A befolyó és az elfolyó görbék lefutás jól követi egymást. Ez azt jelenti, hogy ha a befolyó koncentráció 100 µg/L érték fölé nőtt ezt jól követte az elfolyó koncentráció 50 µg/L értékre történő növekedése. A fajlagos klór-fenol eltávolítási sebesség az üzemelési idő hosszának növekedésével egyértelműen növekedett (29 mg/kg·nap), ez feltehetően ez a baktérium kultúra adaptációjára vezethető vissza. A vizsgálataik alapján megállapítható, hogy a teljes oxidáció felső terhelési (<0,1 kgBOI/kg<sub>lebegőa</sub>·nap) tartományában valamennyi klór-fenol származék jó hatásfokkal lebontható. Ennek alap feltétele, hogy a biológiai terhelés <0,1 kgBOI/kg·nap érték alatt és ezzel egy időben az iszapkor értéke >10 nap legyen. A nagy iszapkor hatására a lassan szaporodó, nagy generációs idejű baktériumok szaporodnak el. Általában ezek a baktériumok képesek a nehezen lebontható anyagokat tovább bontható intermedier termékekkel átalakítani vagy lebontani. Az 5,6 nap iszapkor (biológiai terhelés 0,1) esetében a lebontási hatásfok csak 22 % volt. Az iszapkor 70 napra (biológiai terhelés 0,01) történt emelésével a lebontási hatásfok 96 %-ra nőtt.



3. ábra. A be- és elfolyó összes klór-fenol koncentráció időbeli alakulása a Kärkölä-i (Finnország) szennyvíztelepen

Hickman et al., (1984) a pentaklór-fenol eleveniszapos lebontását tanulmányozták. Az eleveniszapnak a pentaklór-fenolhoz történő adaptációja igen hosszadalmas volt, mintegy 40 napot vett igénybe. Az adaptált iszap még 100 mg/L pentaklór-fenol szennyező anyag koncentráció lebontására is alkalmas volt. A kiegészítő ko-subsztrátként dextrózt használtak. A folyamatos kísérletek során az eleveniszapos biológiára vezetett 15 mg/L pentaklór-fenol



koncentráció az elfolyó szennyvízben az első tíz nap során alig mutatott csökkenést. Adaptáció hatására, azonban a 30. napon megkezdődött a lebontás és 38. napon az elfolyó szennyvízben 1 mg/L érték alá csökkent a pentaklór-fenol koncentrációja. A pentaklór-fenol adagolást tovább folytatva az 50. nap körül elkezdett romlani az elfolyó tisztított szennyvíz minősége, ami annyit jelentett, hogy a pentaklór-fenol rátáplálás meghaladta a kritikus pentaklór-fenol koncentrációt és a biológiai rendszer kezdett „lemérgeződni”. A pentaklór-fenol lebontás növekedésével a dextróz fogyasztás értéke csökkent, mert a baktériumok dextróz helyett részben pentaklór-fenolt bontották le. Az elfolyó vízben a pentaklór-fenol koncentrációjának növekedésével (kritikus-koncentráció) a baktériumok dextróz fogyasztása megnő, mert pentaklór-fenol helyett a dextróz bontására álltak vissza.

*Kim et al.*, (1986) nyomán az eleveniszapnak a 3,5-diklór-benzoáthoz történő adaptációját vizsgálta. Külső tápanyagforrás jelenlétében az adaptáció felgyorsul, vagyis nő a lebontási sebesség. Tápanyag kiegészítés esetében az adaptáció és a lebontás lényegesen eredményesebb, mint a nélkül. Pl. 90 mg/L diklór-benzoát betáplálás követően a 4 mg/L elfolyó koncentráció 65 óra után állt be, kiegészítő tápanyag nélkül viszont csak 140 óra üzemelés után lehetett ezt a koncentráció értéket elérni.

*Park és Sang* (2007) eleveniszapot egymás követően adaptáltak benzol, toluol és o-xilol (BTX) vegyületekhez, annak érdekében, hogy tanulmányozzák a mikrobiális közösség változását. Az adaptált iszapok különböző sebességgel bontották a BTX vegyületeket. A lebontási sebességnél az alábbi sorrend alakult ki: toluol > o-xilol > benzol. Az adaptációt mind három vegyületnél 50, 100 és 250 mg/L koncentrációjú BTX vegyület adagolása mellett kettő hetes időtartamig végezték. A mikroba közösség analízisére modern PCR-DGGE közösségi ujjlenyomat módszert alkalmaztak. Az 50 mg/L-es koncentrációjú benzol-adagolásnál a *Dechloromonas sp.* volt a meghatározó baktérium flóra. Az iszapban az 50 mg/L koncentrációjú xilol adagolásnál a *Thauera sp.*, a 100 mg/L koncentrációjú xilol adagolásnál viszont inkább a *Flexibacter sp.* volt a meghatározó baktérium flóra. Ugyanazon vegyület esetében a különböző koncentrációk is befolyásolhatják a kialakuló új baktérium kultúrát.

*Dealtry* (2013) dolgozatában a peszticidek adaptációjában szerepet játszó katabolikus génekkel foglalkozik. Feltételezhető, hogy az új szennyeződésekhez való bakteriális adaptáció során a katabolikus gének meghatározó szerepet játszanak. A vizsgálatok célja, annak feltárására volt, hogy a szennyezés milyen mértékben befolyásolja a mobil genetikai elemek (pl. plazmidok) mennyiségét és sokféleségét. Az eleveniszapos biológiai rendszer szokatlanul nagy mennyiségű IncP-1 plazmidot tartalmazott. Feltételezhető, hogy az IncP-1 alapvető szerepet játszik a peszticidek lebontásában. Úgy tűnik, hogy az IncP-1 plazmidok széles körben elterjedtek a különböző környezetekben, jelezve azok stabilitását és fontos szerepét a biológiai lebontásban.

*Andrade és Buitrón* (2004) szakaszos átfolyású eleveniszapos szennyvíztisztító rendszerben (SBR) vizsgálta a 4-klórfenol (4CP) biológiai lebontását. Az adaptációs folyamat során az eredmények a lebomlási idő csökkenését mutatták. Például 71 óra után 50 mg 4CP/L kezdeti koncentráció esetén a lebomlás 10 ciklus után 40 órától 50 percre csökkent. 100 mg/L koncentrációjú adagolás esetében (105 óra elteltével) 10 ciklus után a lebomlási idő 52 órától 1,16 órára csökkent. A kezdeti koncentráció megduplázásakor az adaptált iszap esetében csak kis mértékben növekedett a lebontási idő. Azt találták, hogy akklimatizáció során a 4-klórfenol bontási aktivitása növekszik. A szubsztrát lebontási sebesség és az adaptációs idő korrelációja exponenciális összefüggést mutatott. Azt is megfigyelték, hogy az adaptáció során keletkező metabolitok csökkentették az iszap térfogati indexét (SVI).

*Genetikailag módosított baktérium készítmények (GEMs) adagolásának lehetősége*

A szennyvíztisztításban a komplex szennyeződések lebontása céljából a génmanipulációs eszközök alkalmazásával a mindent lebontó "szuperbaktérium" létrehozását a következő tényezők korlátozzák (Fleit, 1988):

- A szennyvíz nagyon komplex szubsztrát (fehérjék, zsírok, ipari szennyeződések stb.). A genetikailag módosított (GEMs) baktériumok adagolásával általában csak egy szennyezőanyag féleség lebontását lehet megcélozni, más szennyező anyagot az adott készítmény nem bontja. Ezek a készítmények elsősorban olyan esetekben alkalmazhatók ahol a tisztítandó szennyvíz, vagy az elszennyezett talaj egy vagy esetleg kettő POP vegyületet tartalmaz. A GEMs baktériumok különösen a talajszennyeződések (klórbenzol; monoklór-benzol, BTX vegyületek; stb.) remediációs kezelésénél eredményesen alkalmazható. A különféle szennyezőkhöz, legalábbis lebontásuk kezdetén, egyedi baktériumok létre hozása szükséges,
- A sok-lépéses lebontási folyamatoknak ismeretlen az enzim rendszere.
- A genetikailag módosított baktérium készítmények előnytelen tulajdonságai: érzékenység a környezet változásaira, gyenge túlélő képesség szabadföldi környezetben.
- A GEMs baktériumok környezetbe történő kijutásával kapcsolatban komoly aggodalmak merülnek fel. Az elért eredmények ellenére azonban kétségek is felmerülnek, mint például az, hogy a genetikailag módosított baktérium törzsek, amelyek a POP anyagokat lebontják egyúttal – nem egy esetben – a forgalomban lévő egyes antibiotikum gyógyszerekkel szemben is ellenállóvá válnak. Ismeretes, hogy a baktériumok nagy változékonysága és nagy szelekciós képessége az antibiotikum gyártásban komoly nehézségeket okoz.
- A szennyvíz összetételének gyakori változásával a biológiai rendszer gyakran adaptációs szakaszba jut, és így a POP anyagok biológiai lebontási hatásfoka rendszerint csökken.

## **6. Biológiai bonthatósági vizsgálatok**

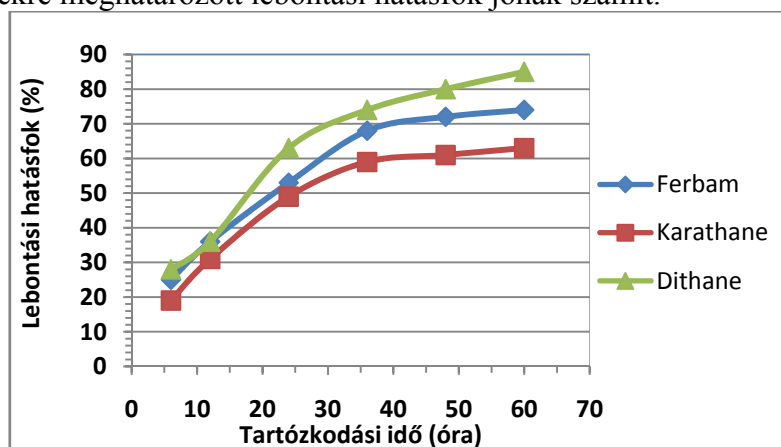
A vizsgálatokat az Élő Bolygó Kft. saját (belső) kutatási K+F programja keretében 2015 és 2018 évek között végezte. A biológiai bontási kísérleteket a szentendrei szennyvíztelepről származó eleveniszappal végeztük. A szennyvíztelepre számottevő ipari eredetű szennyvíz nem érkezik, vagyis kommunális eredetű szennyvíz tisztítása folyik a telepen. A kommunális eredetű eleveniszap választása mellett, azért döntöttünk, hogy az adaptációnál ne érvényesüljenek az ipari szennyvíz tisztításából származó előnyös hatások. Az ipari szennyvizek tisztításakor sokszor előnyösen jelentkeznek olyan baktérium kultúrák, melyek eleve rendelkeznek a könnyebb adaptációs készséggel, vagy már az új szubsztrát lebontásához szükséges baktériumok is jelen vannak. Ez természetesen előnyként jelenik meg a szennyvíztisztító telepen. A kísérleteknél a cél az volt, hogy természetes állapotból kiindulva adaptáljuk a baktérium populációt az új szubsztráthoz. Az eleveniszapnak az új szubsztráthoz történő „szoktatását” (adaptáció) minden vegyület esetében előzetesen a bonthatósági vizsgálat megkezdése előtt 2 – 5 napon át folytattuk. A kísérleteket szakaszos eleveniszapos rendszerben végeztük. Néhány POP vegyület biológiai bonthatóságának kísérleti eredményeit az 2. táblázatban mutatjuk be.

2.táblázat. POP vegyületek lebontási sebességi értéke (VSS – az eleveniszap szerves hányada)

A vegyület és eleveniszap eredetének megnevezése	Maximális lebontási sebesség adaptációt követően (mg vegyület/gVSS·óra)	Megjegyzés
<b>Dithane M-45</b> (gombaölő szer) (Ditiokarbamát-származék)	0,9	a bontási kísérletet megelőzően 5 napos adaptáció
<b>Ferbam</b> (gombaölő szer) [vas (III) dimetilditiokarbamát: $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ (Me = metil].	0,6	a bontási kísérletet megelőzően 5 napos adaptáció
<b>Karathane</b> (gombaölő szer) (meptildinokap dinitrofenol származék)	0,5	a bontási kísérletet megelőzően 5 napos adaptáció
<b>Piridin</b> (aerob lebontás)	100 – 200	a bontási kísérletet megelőzően 2 napos adaptáció
<b>Piridin</b> (anaerob lebontás)	300 – 400	a bontási kísérletet megelőzően nem volt adaptáció
<b>Eleveniszap</b> (Szentendre) szubsztrát-légzése KOI-ban kifejezve	63 mg KOI/gVSS·óra	adaptáció nélkül

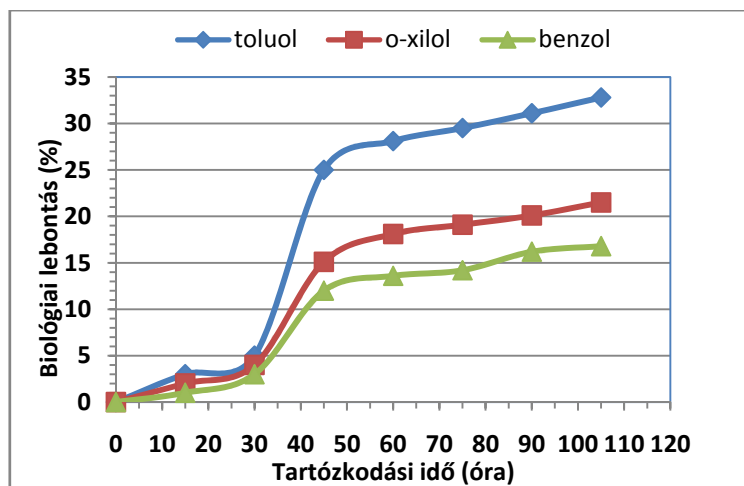
Az 2.táblázat adatai alapján megállapíthatjuk, hogy a POP vegyületek biológiai lebontási sebessége viszonylag kis érték. Ez különösen a klórozott szénhidrogénekre (mono-klórbenzol; 1,2-diklórbenzol) vonatkozik. A gombaölő-szerek biológiai bontása nagyobb sebességgel (0,6–0,9 mg vegyület/gVSS·óra) megy végbe, mint egyéb POP vegyületek bontása.

A 4.ábra különböző gombaölő-szerek biológiai bonthatóságát szemlélteti. Legnagyobb hatásfokkal a Ferbam bontható. 60 órás tartózkodási idő mellett 85 %-os hatásfokkal lehetett bontani. A Karathane 72 %, a Dithane 61 %-os hatásfokkal bontódott. A vizsgált növényvédő-szerekre meghatározott lebontási hatásfok jónak számít.



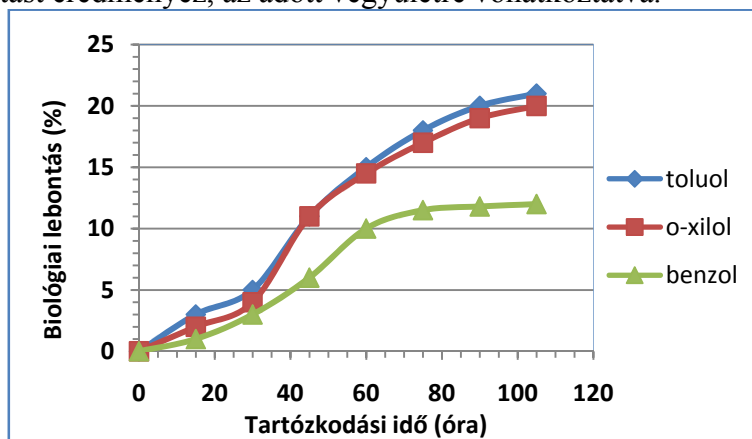
4.ábra Különböző gombaölő-szerek biológiai bonthatósága

A benzol, toluol, xilol (BTX vegyületek) bonthatóságát – a bonthatósági kísérleteket az egyes vegyületekre külön-külön adaptált iszappal végezve – a 5/a.ábra szemlélteti. A 3/b. ábra a három BTX közösen adaptált iszappal végzett bonthatósági kísérletek eredményeit mutatja be. A BTX vegyületeknél a bonthatóság a toluol (33 %), o-xilol (22 %) és benzol (17 %) sorrendjében csökkent. A bonthatósági vizsgálatot mindegyik vegyületnél 3,0 mg/L-es kiindulási koncentrációnál végeztük. Az adaptációs vizsgálatokra mindegyik esetben a megnevezett vegyületekre vonatkoztatva került sor. A nagyobb mértékű biológiai bontás mind három vegyületnél kb. 50 óra tartózkodási idő után következett be.



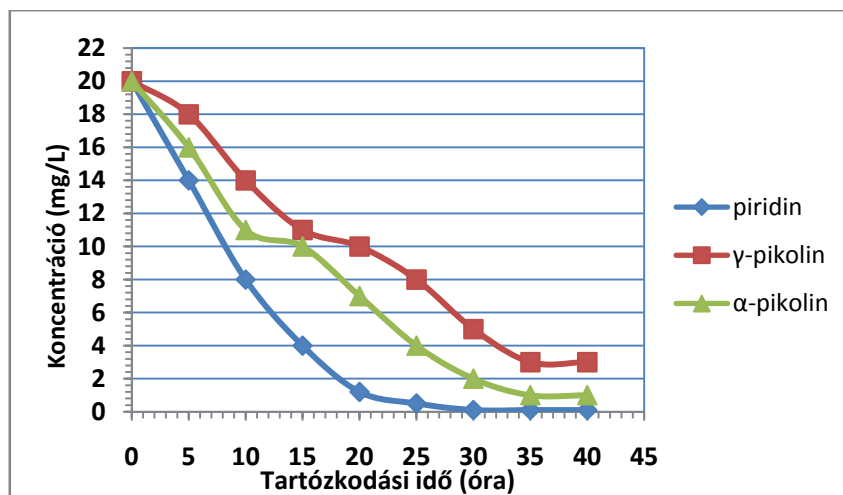
5/a. ábra Benzol, o-xilol és toluol biológiai bonthatósága, az egyes vegyületekhez külön adaptált iszappal

A 5/b. ábra a három vegyület közös adaptálását követő lebontását szemlélteti. Ebben az esetben mindegyik vegyületből egy liter eleveniszapra vonatkoztatva 3,0 mg/L koncentrációt állítottunk be és vizsgáltuk az egyes vegyületek lebontását. Az adaptációt a három vegyületre együttesen végeztük el. Látható a 3/a. ábra adataihoz viszonyítva, hogy az egyes vegyületek bonthatósága lényegesen csökkent. Elnyúló lebontási görbék szerint a benzolnál a lebontás 12%, míg a toluol (21 %) és a o-xilol (20%) görbék lefutása majdnem azonos. Tehát, ha több vegyület van jelen a rendszerben és az adaptációt a közös vegyület-csoporttal végezzük az egyes vegyületek a biológiai bonthatóságának csökkenésével kell számolni. Az egy vegyületre elvégzett adaptáció esetében, majd az ezt követő eleveniszapos kezelés 15 – 20 %-kal nagyobb lebontást eredményez, az adott vegyületre vonatkoztatva.



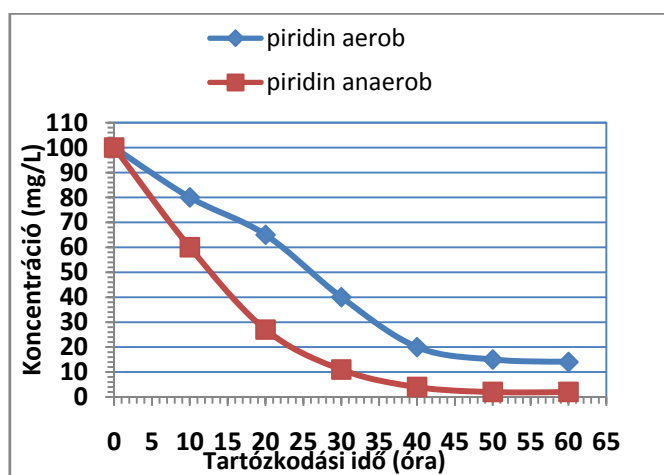
5/b. ábra. A különböző BTX vegyületek biológiai bonthatósága, a három vegyülethez közösen-adaptált iszappal

A 6/a. ábra a piridin és piridin származékok [metil-piridin:  $\alpha$  (2-es C) és  $\gamma$  (4-es C)] szakaszos aerob, eleveniszapos lebontását szemlélteti. A kiindulási 20 mg/L-es piridin koncentráció 25 óra tartózkodási idő után <1,0 mg/L értékre csökken. Az induló 20 mg/L-es  $\alpha$  és  $\gamma$  -pikolin 25 óra levegőztetés után 4,0 és 8,0 mg/L értékre csökkent. Megállapítható, hogy a piridin származékok lassabban bontódnak le. Hosszabb 35 – 40 óra tartózkodási időnél a piridin származékok maradék koncentrációja 1 és 3,5 mg/L érték körül mozog. A piridin gyűrűn lévő szubsztituensek ( $\alpha$  és  $\gamma$  -pikolin) a biológiai lebontást lassítják.



6/a.ábra. A piridin és a piridin származékok szakaszos aerob, eleveniszapos lebontása

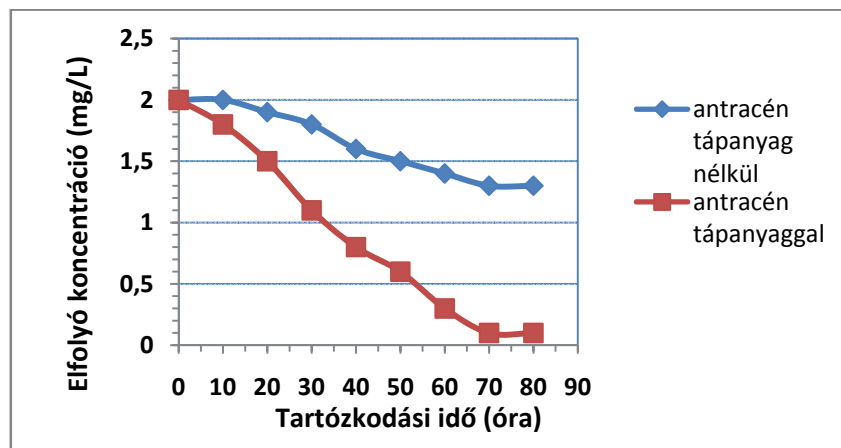
6/b.ábra a piridin aerob és anaerob lebontását mutatja. A kiinduló 100 mg/L-s piridin koncentráció anaerob módon 45 óra tartózkodási idő után 2,0 mg/L koncentrációra csökken. Szembetűnő, hogy az aerob lebontás során ugyanilyen kiindulási koncentrációval 45 óra tartózkodási idő mellett csak 16 mg/L elfolyó koncentrációt lehetett elérni. Kisebb tartózkodási időknél is az aerob elfolyó lényegesen rosszabb minőségű volt, mint az anaerob rendszer elfolyója. A 6/b.ábra jól szemlélteti, hogy az anaerob biológiai lebontás a piridin esetében lényegesen hatékonyabb, mint az aerob eleveniszapos rendszer általi lebontás. Az irodalmi hivatkozások is egyértelműen arra utalnak, hogy sok esetben a POP anyagok (pl. klórozott szénhidrogének) lebontásában az anaerob biológiai rendszer hatékonyabb, mint az aerob rendszer (*de Best*, 1999).



6/b.ábra. A piridin aerob és anaerob lebontása

Az 7.ábra az antracén biológiai bonthatóságát szemlélteti tápanyag nélkül és tápanyag-adagolás mellett. A kiindulási 2,0 mg/L-es antracén koncentráció 70 óra tartózkodási időnél tápanyag adagolás (300 mgKOI/L kommunális szennyvíz) mellett 0,2 mg/L, tápanyag nélkül 1,3 mg/L koncentrációra csökken. A mérési eredményekből látható, hogy a tápanyag adagolás

egyértelműen javítja a biológiai lebontást.



7.ábra. Az antracén biológiai bonthatósága tápanyag nélkül és tápanyag-adagolás mellett

### 7. A POP anyagok biológiai lebontásának javítása

A POP anyagok biológiailag nehezen bonthatók, kicsi a biológiai lebontási-sebesség értéke és a bontásuknál a ko-subsztrát effektus érvényesül, ezért a biológiailag jól bontható subsztrát (kommunális szennyvíz) jelenléte is nagyon fontos. Az ipari és az ipari-kommunális szennyvizekkel a biológiai tisztítótelepekre befolyó POP anyagok a biológiai rendszer nem teljes mértékű lemergezését, hanem általában a telep tisztítási hatásfokának csökkenését idézik elő. Az ilyen nehezen-bontható és toxikus anyagok lebontási hatásfokának javítására és mérgező hatásának csökkentésére alkalmas technológiai megoldásokat az alábbiakban foglaljuk össze (Öllös, 2006):

- Biológiailag nehezen bontható anyagok (Cl-fenolok, benzol, stb.) megfelelő lebontása miatt az iszapkor értékét 20 nap felett kell tartani. Biológiailag különösen nehezen bonthatóak a többszörösen klórozott (tri-tetra-penta) szénhidrogének, szubsztituált aromás, poliaromás és peszticid származékok, olajszennyeződések, felületaktív anyagok. A POP anyagokat tartalmazó szennyvíz biológiai kezelésénél sok esetben a rendszerben 20-40 napos iszapkort is szükséges fenntartani. Természetesen a szükséges iszapkort nagyon sok tényező együttesen (szennyezés minősége, koncentrációja, lebontási sebesség, egyéb tápanyag kínálat stb.) határozza meg. Az iszapkor és a terhelés egymástól nem független paraméter. Például ha a terhelést kis értékre ( $< 0,05$ ) állítjuk előfordulhat, hogy az F/M (tápanyag/baktérium) arány ( $\sim 0,18$ ) a kívánatosnál kisebb lesz, vagyis az optimális ko-subsztrát effektust nem tudjuk biztosítani, vagyis nagyon alacsony terhelésnél a rendszerbe nem jut elegendő egyéb subsztrát, ami a POP anyag lebontásához szükséges volna.
- Az általános üzemi paramétereket (oxigén koncentráció, hőmérséklet, pH, a rendszer puffer kapacitása) optimális értéken tartása
- Toxikus ipari szennyvizek kezelése esetén az egy-fokozatú aerob biológiai rendszer helyett két-fokozatú aerob-aerob vagy anaerob-aerob rendszer kell alkalmazni. Esetleg a meglévő egyfokozatú rendszert kétfokozatúvá kell átalakítani. A két-fokozatú biológia nélkül a nehezen bontható ipari szennyvizek kezelése szinte ma már el sem képzelhető. Alkalmazásával széles körben számolni kell.
- Adsorbensek (aktív szén, aktivált zeolit) adagolásával (levegőztető medence) az ipari szennyvizek toxikus hatása kiküszöbölhető és a tisztított szennyvízzel elfolyó toxikus

anyagok koncentrációja csökkenthető. Az adszorpciós-hatáson túlmenően az aktív-szén és egyéb adszorbensek (zeolit) nem csak adszorbens, hanem egyúttal a baktérium-hordozó szerepet is betöltik.

- A nehezen bontható szennyvizek előkezelésére ma már egyre gyakrabban alkalmaznak elő-oxidációt. Az elő-oxidációnál hidrogénperoxid és UV sugárzás, továbbá ózon és UV kombinációkat eredményesen alkalmazzák. Az elő-oxidáció alkalmazása kizárólag a tömény ipari szennyvíz keletkezésének a helyén, az iparvállalat telephelyén képzelhető el. A toxikus ipari szennyvizek üzemi előkezelésének (oxidálás, hidrolízis) a biológiai szennyvíztisztítók védelme szempontjából nagy jelentősége van.
- A biológiai hordozó anyagok szerepe az utóbbi időben megnőtt. Számos aerob és anaerob (pl. UASB) technológiát fejlesztettek ki, amelyek eredményesebbek, mint a hagyományos eljárások. Ezeknél a technológiáknál a jelentős aktivitás-növekedést a térfogat egységben lévő nagy biomassza tömeggel, hatékony tápanyag és oxigén ellátásával lehet magyarázni. A lebontási sebesség növekedése ezeket a technológiákat alkalmassá teszi arra, hogy a nehezen bontható ipari szennyvizek kezelésére is használják.
- Egyes esetekben több módszer kombinációja - pl. kétfokozatú biológia (A-B) és adszorbens adagolás, vagy kétfokozatú biológia (A-B) és elő-oxidáció alkalmazása – szükséges ahhoz, hogy az ipari szennyvizek mérgező hatását és a tisztított vízben ezen anyagok koncentrációját csökkentsük.

## 5. Összefoglalás

Az ipari szennyvizek viszonylag magas koncentrációban (>1,0 mg/L) tartalmaznak biológiailag nehezen bontható és toxikus szerves vegyületeket (*persistent organic pollutants* - POPs).

Példaként megemlítjük, hogy ide tartoznak a fenolok és fenol-származékok, a halogénezett aromás szénhidrogének, a PCB származékok, a policiklikus aromás szénhidrogének (PAH), a halogénezett alifás szénhidrogének és a növényvédő-szerek.

A POP anyagoknak az eleveniszapos rendszerben történő biológiai bonthatóságát akadályozó tényezőket a következőkben foglaljuk össze:

- Biológiailag nehezen bontható anyagok (klór vagy egyéb halogén szubsztituensek jelenléte)
- A sejten belül a membrán transzportot szabályozó permeáz enzim hiánya (molekuláris diffúzió szabályozása)
- A vegyület oldhatatlansága vagy adszorpciója miatt nem hozzáférhető a mikrobák számára
- Az elektron-akceptorok, vagy a biológiailag bontható szerves anyag hiánya
- Kedvezőtlen környezeti faktorok (hőmérséklet, fény, pH, O<sub>2</sub>, nedvesség vagy redoxpotenciál)
- Tápanyagok (N, P) és nyomelemek hiánya
- A nagyon alacsony szubsztrát (POP) koncentráció esetében igen kicsi a biológiai lebontás sebessége

A POP vegyületek bontásánál a ko-metabolizmus elve érvényesül. A *ko-metabolizmus* egy szerves-anyag mikrobiális átalakítása, anélkül, hogy az átalakítandó (lebontandó) vegyület energia-, vagy eszenciális tápanyag forrásként szolgálna a sejtek számára. A *baktériumok energiát és szenet az elsődleges szubsztrátból vesznek fel*, de nem a POP vegyületekből. A ko-metabolizmus magában foglalja a de-halogénezést, a hidroxil-csoport bevitelét a benzol gyűrűbe és a metil csoport oxidációját.

A xenobiotikus anyagok biológiai lebontásában meghatározó szerepe van a baktériumok plazmid felvételének. A plazmidok extrakromoszómális genetikai elemek (DNS hurkok). A POP vegyületek katabolizmusát plazmidok szabályozzák. Katabolikus (lebontó) plazmidok (degradációs plazmidok) a xenobiotikus vegyületeket áttranszformálják. A katabolikus plazmidok elvésznek, ha a mikroorganizmusokat nem a plazmid által kódolt enzimre specifikus szubsztráton tartják fenn.

Az adaptáció a baktérium populációjában létrejövő olyan változás, pl. fiziológiai módosulás, amely révén az organizmus alkalmazkodik a megváltozott környezeti feltételekhez. Az adaptáció lehet nem genetikai természetű, amikor a fiziológiai mechanizmus a mikroorganizmus meglévő genetikai potenciálján belül hoz létre megváltozott metabolikus tevékenységet (enzimindukció: *ko-metabolizmus*). Az adaptív folyamat létrejöhet genetikai mechanizmussal is, vagyis mutáció és olyan organizmus szelekció révén, amellyel az új mikrobiális sejt az adott környezeti feltételeknek már megfelel.

A szintetikus szerves-vegyületek lebontása során gyakran előfordul, hogy a baktériumkultúránál csak fenotipikus (az élőlény érzékelhető külső és belső tulajdonságai) változékonyság következik be. Ezt az enzimszisztéma átépülése kíséri, amely a mikrobapopulációnak lehetőséget ad egy új szintetikus vegyület hasznosítására akkor is, ha ez a tulajdonság nem örökletes.

Valamely anyag lebontásának biológiai oldalról három feltétele van:

- a "megfelelő" mikroorganizmus jelenléte,
- a reakció végbemenetelét biztosító enzim jelenléte,
- a környezeti feltételek biztosítása, amely az enzimreakció végbemeneteléhez szükséges (pl. pH, hőmérséklet).

A szennyeződések elhárításában a génmanipulációs eszközök gyors térhódítását – a mindent lebontó "szuperbaktérium" létrehozását – a következő tényezők korlátozzák:

- a lebontási reakciók gyakran sok lépésből állnak, amelyek enzimeit alig ismerjük,
- az újonnan létrehozott organizmusok sok esetben nagyszámú előnytelen tulajdonsággal rendelkeznek (pl. érzékenység a környezet változásaira, gyenge túlélő képesség szabadföldi környezetben),
- különféle szennyezők biológiai bontására "egyedi" baktériumokat kellene létrehozni,
- számos súlyos aggály merülhet fel a génszintézeti úton előállított baktériumok környezetbe történő bejutásával kapcsolatban.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a gombaölő-szerek (Ferbam 85 %; Karathane 72 %; Dithane 61 %) 60 órás tartózkodási idő mellett viszonylag nagy hatásfokkal bonthatók. A BTX vegyületek (benzol 17%; toluol 33%; xilol 22%) hosszú tartózkodási idő (90 óra) esetében is rosszul bonthatók. Amennyiben több POP vegyülethez adaptáljuk az eleveniszapot a biológiai bonthatóság csökken az egy adott vegyülethez történő adaptációt követő bonthatósághoz képest.

A szakaszos aerob, eleveniszapos rendszerben a piridint 95, a  $\gamma$ -pikolint azonban (metil – piridin) csak 60 %-os hatásfokkal lehetett lebontani. A piridin aerob és anaerob lebontását összehasonlítva megállapítható, hogy anaerob viszonyok között a lebontás hatékonyabb, mint az aerob rendszerben. 40 óra tartózkodási időnél az aerob viszonyok között 80 %-os, az anaerob rendszerben 98 %-os hatásfokot lehetett elérni.

Összefoglalva megállapítható, hogy a jelenlegi ismeretek szintjén az eleveniszapos szennyvíztisztításban a POP anyagok biológiai lebontásának javítását csak az üzemi paraméterek megfelelő megválasztásával lehet elérni. A biológiai tisztításnak meghatározó szerepe van, de csoda módszerek, mint „szuper” baktérium-adagolás, az eleveniszap baktérium populációjának a POP anyagokra történő gyors átállítása nem lehetséges.

Az eleveniszap kevert populációjának POP anyagok bontási hatásfoka az eleveniszap akklimatizációjával (hozzászoktatás) jelentősen növelhető, de ezt a hatást a gyakorlatban



alkalmazható üzemi paraméterek nagymértékben korlátozhatják. Jól ismert, hogy a telepre befolyó szennyvizek minősége a kommunális szennyvizek és különösen ipari-kommunális szennyvíz keverékek esetében a POP vegyület koncentrációja gyakran változik. Fentiek miatt az eleveniszap akklimatizációja nagymértékben a befolyó szennyvíz minőségétől függ. A POP anyagok biológiai kezelésénél a legfontosabb optimalizálандó üzemi paraméterek a következők: a terhelés, tartózkodási idő, tápanyag kiegészítés, az oxigén koncentráció, a hőmérséklet és a pH, valamint a tápanyag/baktérium arány (F/M). A biológiai fokozat nem megfelelő tisztítási hatásfoka esetén biológiai fokozatot követően a POP anyagok eltávolítására a kétlépcsős biológiai tisztítás (aerob – aerob; aerob – anaerob), utó-oxidáció (UV; ózon) és az adszorpciós (aktív-szén; zeolit) eljárások jöhetnek számításba.

## Summary

The persistent organic pollutants (POPs) are organic compounds that are resistant and toxic to environmental degradation through chemical, biological, and photolytic processes. Because of their persistence, POPs bioaccumulate with potential adverse impacts on human health and the environment.

Resistance to biodegradation can result from the following:

- Molecular structure (e.g., substitutions with chlorine and other halogens).
- Failure of compound to enter the cell due to absence of suitable permeases.
- Unavailability of the compound as a result of insolubility or adsorption may make it inaccessible for microbial action.
- Unavailability of the proper electron acceptor.
- Unfavorable environmental factors such as temperature, light, pH, O<sub>2</sub>, moisture, or redox potential.
- Unavailability of other nutrients (e.g., N, P) and growth factors necessary for microorganisms.
- Compound toxicity can affect the biodegradation potential by microorganisms, which have numerous ways to detoxify chemicals (e.g., catabolic plasmids). Some metabolites formed as a result of biodegradation may be more toxic than the parent compound.
- Low substrate concentration can also affect biodegradation by microorganisms. Some microorganisms in the environment may not be able to assimilate and grow on organic substrates below a threshold concentration. Very low substrate (POP) concentration is very low K<sub>s</sub>, semi-saturation constant and biological degradation rate.

In co-metabolism, an organic compound is converted to metabolic products but does not serve as a source of energy or carbon to microorganisms. The organisms derive their energy and carbon from a primary substrate but none from the POPs, which acts as a secondary substrate. The reactions involved in co-metabolism include dehalogenation, introduction of hydroxyl groups, ring cleavage, or oxidation of methyl groups.

The genes regulating the catabolism of many xenobiotics are plasmid-borne. Catabolic plasmids (or degradative plasmids) are extrachromosomal DNA elements that control the transformation of xenobiotic compounds. These catabolic plasmids may be lost when the microorganisms are not maintained on the substrate specific for the enzyme encoded by the plasmid. Catabolic plasmids may complement chromosome-encoded pathways. Degradative plasmids have also been constructed for the biodegradation of highly persistent and toxic xenobiotics, namely the chlorinated compounds.

Adaptation is a change in the bacterial population, eg. physiological modification that allows the organism to adapt to changed environmental conditions. Adaptation may be non-genetic when the physiological mechanism generates altered metabolic activity within the existing genetic potential of the microorganism (enzyme induction: co-metabolism).

However, the adaptive process can also be generated by a genetic mechanism, that is, by mutation and by the selection of an organism by which the new microbial cell meets the given environmental conditions.

When decomposing synthetic organic compounds, it is often the case that only phenotypic (individual characteristics) variability occurs in the bacterial culture. This is accompanied by a rebuild of the enzyme system, which allows the microbial population to utilize a new synthetic compound even if this property is not hereditary.

There are three conditions for a biodegradation of a substance:

- presence of the "appropriate" micro-organism,
- the formation of the enzyme which carries out the reaction,
- Providing environmental conditions necessary for the enzyme reaction to occur (eg pH, temperature).

The effects of POPs that are resistant to environmental degradation and inhibit biodegradation (toxic) on activated sludge are measured according to MSZ EN ISO 8192. The standard is based on the measurement of oxygen uptake rate in activated sludge. Based on the measurement, the rate of biodegradation (degraded kgKOI/kg<sub>sludge</sub>·hour) can easily be calculated.

The experimental results show that the fungicides (Ferbam 85%; Karathane 72%; Dithane 61%) can be decomposed with a relatively high efficiency at 60 hours of residence. BTX compounds (benzene 17%; toluene 33%; xylene 22%) are also poorly degraded for long periods of time (90 hours). By adapting the activated sludge to several POPs, the biodegradability decreases compared to the degradation following adaptation to a particular compound.

In the batch aerobic, activated sludge system, pyridine 95, but  $\gamma$ -picolin (methyl pyridine) could only be broken down by 60%. Compared to the aerobic and anaerobic degradation of pyridine, it can be concluded that degradation in anaerobic conditions is more effective than in an aerobic system. At 40 hours of detention time, 80% efficiency was achieved under aerobic conditions and 98% in the anaerobic system.

This is particularly noticeable in the biological decomposition of anthracene, when the initial 2.0 mg/L anthracene concentration at 70 hours residence time is 0.2 mg/L with nutrient addition (300 mgKOI/L, and 1.3 without nutrient). decreased to mg/L. To sum up, it can be stated that, at the current level of knowledge, the improvement of biodegradation of POP materials in activated sludge treatment can only be achieved by proper selection of operating parameters.

Biological purification has a decisive role, but miraculous methods such as "super" bacterial dosing, the rapid transfer of the population of activated sludge bacteria to POP materials are not possible. The decomposition efficiency of POP materials in the mixed population of activated sludge can be significantly increased by acclimatization of activated sludge, but this is in practice only determined by the given operating conditions. It is well known that the quality of the incoming wastewater, even in the case of communal wastewater, often changes, but in the case of the industrial-communal wastewater mixture, the quality of the effluent and the concentration of the POP compound change even more frequently. Due to the above, acclimatization of activated sludge depends to a large extent on the quality of the effluent. The most important operating parameter for biological treatment of POP materials is the following: load reduction, increase of residence time, adequate nutrient supplementation, appropriate oxygen concentration, temperature, pH and nutrient / bacterial ratio (F/M). Due to the inadequate purification efficiency of the biological stage, the bi-stage removal of POPs can result in two-stage (aerobic – aerobic; aerobic – anaerobic) biological purification, post-oxidation (UV; ozone) and adsorption processes (activated-carbon; zeolite).

## Irodalomjegyzék

1. internet. Kometabolizmus

[https://www.google.hu/search?source=hp&ei=TNAcXPP5Mc2ckgWl64KgCw&q=ko-metabolizmus&oq=ko-meta&gs\\_l=psy-ab.1.0.35i39j0i1319.3932.6948..9141...1.0..0.149.662.7j1....2..0....1.gws-wiz....6..0j0i131j0i203j0i30.E1-\\_5PaSsG4](https://www.google.hu/search?source=hp&ei=TNAcXPP5Mc2ckgWl64KgCw&q=ko-metabolizmus&oq=ko-meta&gs_l=psy-ab.1.0.35i39j0i1319.3932.6948..9141...1.0..0.149.662.7j1....2..0....1.gws-wiz....6..0j0i131j0i203j0i30.E1-_5PaSsG4) (Letöltés ideje: 2019.03.05.)

2. internet. Plazmid.A Wikipédiából, a szabad enciklopédiából

<https://hu.wikipedia.org/wiki/Plazmid> (Letöltés ideje: 2019.03.05.)

Anderson, J.P.E. 1989. Principles of and assay systems for biodegradation, pp. 129-145, In: *Biotechnology and Biodegradation*, D. Kamely, A. Chakrabarty, and G.S. Omenn, Eds., Gulf Pub. Co., Houston, TX.

Andrade, M., and Buitrón, G. (2004): Variation of the microbial activity during the acclimation phase of a SBR system degrading 4-chlorophenol

Water Science and Technology Vol 50 No 10 pp 251–258 © IWA Publishing 2004

[https://www.researchgate.net/publication/8075734\\_Variation\\_of\\_the\\_microbial\\_activity\\_during\\_the\\_acclimation\\_phase\\_of\\_SBR\\_system\\_degrading\\_4-chlorophenol](https://www.researchgate.net/publication/8075734_Variation_of_the_microbial_activity_during_the_acclimation_phase_of_SBR_system_degrading_4-chlorophenol) (Letöltés ideje: 2019.03.05.)

Benedek, P. (1990): *Biotechnológia a környezetvédelemben*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 42 – 48

Bitton, G. (2005): *Wastewater Microbiology, Third Edition*, Copyright John Wiley & Sons, Inc., 499 – 525

Blaim, H. – Seiler, H. – Baumgarten, J. (1984): Microbial population in an activated sludge treatment plant of a chemical combine. *Z. Wasser – Abwasser – Forschung*, 17, 37 - 41

de Best, J. H. (1999): Anaerobic transformation of chlorinated hydrocarbons in a packed-bed reactor, Proefschrift ter verkrijging van het doctoraat in de Wiskunde en Natuurwetenschappen aan de Rijksuniversiteit Groningen, 1-131

Dealtry, S. (2013): Adaptation and diversification of bacterial communities to pesticide contaminants in on-farm biopurification systems via mobile genetic elements. Von der Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig zur Erlangung des Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften Doktorin der Naturwissenschaften

[https://publikationsserver.tu-braunschweig.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbbs\\_derivate\\_00033049/Dealtry\\_Doctor\\_the\\_sis.pdf](https://publikationsserver.tu-braunschweig.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbbs_derivate_00033049/Dealtry_Doctor_the_sis.pdf) (Letöltés ideje: 2019.03.05.)

Ettala, M., Koselka, J., Kiesilä, A., (1992): Removal of chlorophenols in municipal sewage treatment plant using activated sludge. *Water Research*, Vol. 26, No.6, 797 – 804

Field, A. (2001): Review of scientific literature on microbial dechlorination and chlorination of key chlorinated compounds 2nd Quarterly Report 2nd Quarter Year 2001 Report prepared for EUROCHLOR Department of Chemical & Environmental Engineering, University of Arizona, P.O. Box 210011, Tucson, AZ 85721 – 0011, USA

Fleit, E. (1988): *Biotechnológiai módszerek a víz- és szennyvíztisztításban*. Kézirat (587), 49 – 88

Fujita, M., Ike, M. (1994): *Wastewater Treatment Using Genetically Engineered Microorganisms*. TECHNOMIC Publishing CO.INC. Lancaster, Basel., 9 – 74

Hanstveit, A.O., W.J.Th. van Gemert, D.B. Janssen, W.H. Rulkens, and H.J. van Veen. 1988. Literature study on the feasibility of microbiological decontamination of polluted soils, pp. 63 - 128, In: *Biotreatment Systems*, Vol. 1, D.L. Wise, Ed., CRC Press, Boca Raton, FL.

Hickman, G.T. – Novak, J.T. (1984): Acclimation of activated sludge to pentachlorophenol. *Jour. Water Pollut. Control Fed.* 56, (4), 364-369

Kim, C. J. – Maier, W. J. (1986): Acclimation and biodegradation of chlorinated organic

compounds in the presence of alternate substrates. *Jour. Pollut. Control Fed.* 58, (2), 157-164  
*Kumaran, P., – N. Shivaraman.* 1988. Biological treatment of toxic industrial wastes, pp. 227-283, In: *Biotreatment Systems*, Vol. 1, D.L. Wise Ed., CRC Press, Boca Raton, FL.

*Oláh, J., Palkó, Gy.* (2006): Az antropogén anyagok szerepe a biológiai szennyvíztisztításban. *Vízmű Panoráma*. XIV. évf. 2006/3, 19 – 37

*Oláh József – Öllős Géza – Palkó György – Szilágyi Mihály – Rása Gábor* (2011): Az eleveniszapos biológiai rendszerek műszeres ellenőrzése  
Internet: [http://statex.hu/cikkek/ParametercikkII\\_aktualis\\_2.pdf](http://statex.hu/cikkek/ParametercikkII_aktualis_2.pdf) (Letöltés ideje: 2019.03.14.)

*Öllős, G.* (2006): Természetes és antropogén szerves anyagok. Közlekedési Dokumentációs Kft. Budapest, 307 – 389

*Páldy Anna, Vaskövi Béláné:* TANULMÁNY 2003. március. A PERZISZTENS SZERVES VEGYÜLETEK ELŐFORDULÁSA ÉS KÖRNYEZET-EGÉSZSÉGÜGYI JELENTŐSÉGE. OKI, Fodor József Országos Közegészségügyi Központ  
[http://www.kvvm.hu/cimg/documents/Egeszseg\\_fuggl\\_OKI.pdf](http://www.kvvm.hu/cimg/documents/Egeszseg_fuggl_OKI.pdf) (Letöltés ideje: 2019.04.15.)

*Park, J.Y., Sang, B.* (2007): Change of sludge consortium in response to sequential adaptation to benzene, toluene, and o-xylene. *Journal of Microbiology and Biotechnology* 17(11):1772-81 · November.  
[https://www.researchgate.net/publication/5757455\\_Change\\_of\\_sludge\\_consortium\\_in\\_response\\_to\\_sequential\\_adaptation\\_to\\_benzene\\_toluene\\_and\\_o-xylene](https://www.researchgate.net/publication/5757455_Change_of_sludge_consortium_in_response_to_sequential_adaptation_to_benzene_toluene_and_o-xylene) (Letöltés ideje: 2019.04.15.)

Persistent Organic Pollutants (POPs) WHO, 2008.  
<https://www.who.int/ceh/capacity/POPs.pdf> (Letöltés ideje: 2019.04.15.)