

SOPRONI EGYETEM

Kitaibel Pál Környezettudományi Doktori Iskola

Biokörnyezet-tudomány Program

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

KOMMUNÁLIS SZENNYVÍZ ÖKOTOXIKOLÓGIAI ÉS KÉMIAI ANALITIKAI  
VIZSGÁLATA

Készítette

HORVÁTHNÉ FARSANG ÁGOTA

Témavezetők:

Dr. habil. RÉTFALVI TAMÁS  
egyetemi docens

Dr. habil. BÉRES CSILLA  
főiskolai tanár

SOPRON

2017.

KOMMUNÁLIS SZENNYVÍZ ÖKOTOXIKOLÓGIAI ÉS KÉMIAI ANALITIKAI  
VIZSGÁLATA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

HORVÁTHNÉ FARSANG ÁGOTA

Készült a Soproni Egyetem Kitaibel Pál Környezettudományi Doktori  
Iskola K1 Biokörnyezet-tudomány Programja keretében

Témavezető: Dr. habil Rétfalvi Tamás  
Dr. habil. Béres Csilla

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton ..... % -ot ért el,

Sopron/Mosonmagyaróvár

.....  
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Első bíráló (Dr. ....) igen /nem

(aláírás)

Második bíráló (Dr. ....) igen /nem

(aláírás)

(Esetleg harmadik bíráló (Dr. ....) igen /nem

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el

Sopron,

.....  
a Bírálóbizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....  
Az EDT elnöke

**NYILATKOZAT**

Alulírott Horváthné Farsang Ágota jelen nyilatkozat aláírásával kijelentem, hogy a „Kommunális szennyvíz ökotoxikológiai és kémiai analitikai vizsgálata” című PhD értekezésem önálló munkám, az értekezés készítése során betartottam a szerzői jogról szóló 1999. évi LXXVI. törvény szabályait, valamint a Kitaibel Pál Környezettudományi Doktori Iskola által előírt, a doktori értekezés készítésére vonatkozó szabályokat, különösen a hivatkozások és idézések tekintetében.

Kijelentem továbbá, hogy az értekezés készítése során az önálló kutatómunka kitétel tekintetében témavezetőimet, illetve a programvezetőt nem tévesztettem meg.

Jelen nyilatkozat aláírásával tudomásul veszem, hogy amennyiben bizonyítható, hogy az értekezést nem magam készítettem, vagy az értekezéssel kapcsolatban szerzői jogsértés ténye merül fel, a Soproni Egyetem megtagadja az értekezés befogadását.

Az értekezés befogadásának megtagadása nem érinti a szerzői jogsértés miatti egyéb (polgári jogi, szabálysértési jogi, büntetőjogi) jogkövetkezményeket.

Sopron, 2017.09.08.

.....

doktorjelölt

## Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	4
Kivonat.....	6
Abstract .....	8
1. Bevezetés és célkitűzés .....	10
2. Irodalmi áttekintés.....	13
2.1. Ökotoxikológiai módszerek.....	13
2.2. Vibrio fischeri tesztszervezet .....	14
2.2.1. Biolumineszcencia .....	14
2.2.3. A biolumineszcencia-gátlás mérése .....	15
2.3. A Vibrio fischeri baktériumteszt alkalmazási lehetőségei .....	17
2.3.1. Vibrio fischeri érzékenysége szerves szennyezőkre.....	17
2.3.2. Vibrio fischeri érzékenysége szerves szennyezőkre .....	19
2.3.3. Vibrio fischeri érzékenysége komplex, több szennyezőt tartalmazó mintákra .....	22
2.3.4. A Vibrio fischeri baktériumteszt érzékenységének értékelése a szakirodalom alapján .....	23
2.4. A kommunális szennyvíz .....	24
2.5. A kommunális szennyvíz szennyező anyagai .....	25
2.5.1. Szerves szennyezők.....	25
2.5.2. Szerves szennyezők .....	27
2.5.3. Mikrobiológiai szennyezők.....	31
2.6. Az eleveniszapos szennyvíztisztító rendszerek .....	31
2.6.1. Szerves szennyezők átalakítása .....	32
2.6.2. Többszörös-nitrogén eltávolítás a szennyvíz tisztító telepen.....	33
2.6.3. A többszörösfoszfor eltávolítása .....	33
2.6.4. Iszapkezelés .....	34
2.7. A szombathelyi szennyvíztisztító telep .....	35
3. Anyag és módszer .....	37
3.1. Mintavétel.....	37
3.2. Ökotoxikológiai vizsgálatok.....	39
3.3. Fém tartalom meghatározása szennyvízből és iszapból .....	41

3.4. Illékony szerves vegyületek meghatározása.....	42
3.5. Az eredmények statisztikai kiértékelésének módszere.....	43
4. Eredmények és értékelésük .....	44
4.1 A szennyvízminták toxicitása.....	44
4.2. Nehézfémek a kommunális szennyvízben.....	54
4.2.1. Oldott fémtartalom vizsgálata a szennyvízben .....	57
4.2.2. Összes fémtartalom vizsgálata a szennyvízben .....	61
4.2.3. Iszap fémtartalmának vizsgálata .....	64
4.3. Illékony szerves vegyületek értékelése .....	65
4.3.1. Nyári minták eredményeinek értékelése .....	66
4.3.2. Csapadékos időben vett minták eredményeinek értékelése .....	74
4.3.3. Téli időszakban vett minták eredményeinek értékelése.....	82
4.3.4. Szerves szennyezők elemzése.....	88
4.4. Abiotikus tényezők hatása az ökotoxikológiai paraméterekre .....	92
4.5. Ascent és Microtox készüléken mért EC50 értékek összevetése .....	95
4.6. Következtetések.....	99
5. Összefoglalás.....	101
Az értekezés legfontosabb eredményeit összefoglaló tézisek.....	104
Köszönetnyilvánítás .....	105
Irodalomjegyzék.....	106
Mellékletek.....	120

## Kivonat

### Kommunális szennyvíz kémiai és ökotoxikológiai vizsgálata

A szennyvízben a szennyezőanyag-tartalom heterogén összetételű, anyagminőségi spektruma folyamatos, dinamikus változásban van, így a standardizálható és reprodukálható ökotoxikológiai vizsgálatnak az alkalmazása nagy kihívásként jelent meg a tisztított szennyvíz minősítésében. Szükség volt egy stabil, gyors, érzékeny és költséghatékony tesztre. Napjainkban már általánosan használt *Vibrio fischeri* biolumineszcia gátláson alapuló teszt, amelyet kifejezetten a szennyvízminták toxicitásának mérésére fejlesztettek ki, és amely megfelel ezen kihívásoknak.

Kutatásunkban abiotikus paraméterek hatásait vizsgáltuk a szombathelyi kommunális szennyvízkezelő üzem működésére. *Vibrio fischeri* baktériummal két készüléken (Microtox és Ascent Luminométer) végeztünk az ökotoxikológiai tesztelést a telep több pontján vett mintákból. A telep működése ökotoxikológiai szempontból (Microtox) vizsgálva megfelelő, a kifolyó szennyvíz toxicitása már nem mérhető. A vegyes kialakítású csatornarendszer révén, komoly hidraulikai terhelés érheti a telepet egy nagy felhőszakadást követően. Méréseinkkel igazoltuk a csapadék hígító hatását, mellyel szinte átmossa a telepet. A neutrálisoz közeli pH értékek közvetlenül nem befolyásolták a minták toxicitását. A magas hőmérséklet megnöveli a kémiai biológiai bomlási folyamatok sebességét, és a nagy felületű műtárgyakon a párolgást.

Meghatároztuk a mintákban lévő összes és oldott nehézfémek koncentrációját. Az oldott fémek mennyisége a tesztszervezet által mérhető toxikus koncentráció alatt volt. Az összes fémtartalom nagy része a sejtekben és a sejtekhez kötődve biológiailag inaktív állapotban található.

A nyári mintákban volt a legkevesebb illékony szerves vegyület, azonban a befolyó szennyvízben nagy mennyiségben jelentek meg a mosó és tisztítószeres bomlástermékei. A csapadékos és téli időszakokban vett mintákban több fajta szennyező anyagot tudtunk kimutatni, de kisebb mennyiségben. A csúcsalatti ösztérületek jól korrelálnak az összes szerves anyag mutatókkal ( $KOI_d$ ,  $BOI_5$ ), hasonlóan a Microtox

értékek az összesített szerves szennyezők mutatóival ( $BOI_5$  és  $KOI_d$ ). Az illékony szerves szennyezők mennyisége és a toxicitás között a kapcsolat gyengébb.

A Microtox protokoll megfelelő érzékenységet mutatott a meteorológiai paraméterekre és a szerves szennyező anyagokra. Ezért kutatásunk alapján a szennyvíz minták toxicitásának értékelésére a hagyományos protokollt (ISO 11348-3:2010) javasoljuk.

## Abstract

### Ecotoxicological and chemical assay of municipal wastewater

Whole effluent toxicity (WET) testing poses a great challenge in environmental protection, due to the wide variety of possible contaminants and the dynamic nature of wastewaters. Monitoring requires a reliable, sensitive and cost-effective test. The assay based on the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri* fulfils these requirements and is probably the most widely applied bacterial test in WET assessment.

In our study we analysed the impacts of the abiotic parameters on the operation of the communal wastewater treatment plant of Szombathely. We used the *Vibrio fischeri* toxicology test (Microtox and Ascent Luminometer) on different samples taken from several locations of the plant. The operation of the plant was satisfactory from the ecotoxicological point of view and toxicity of the effluent was not measurable. Due to the combined sewer system after a significant downpour the plant might be affected by serious hydraulic pressure. With our tests we proved the diluting effect of rain that virtually leaches the plant. PH values that were close to neutral did not directly affected the toxicity of the samples. Higher temperatures accelerates the chemical and biological degradation.

The concentration of total and dissolved heavy metals in the samples was determined. The amount of dissolved metals was below the effective concentration measured by the test organism. Part of the total metal content is biologically inactive non free form.

The fewest volatile organic compounds were found in the summer samples, but the decomposition products of detergents appeared in large quantities in the influent wastewater. In the rainy and winter weather samples we could detect more pollutants in smaller quantities. The peak areas are correlated well with total organic matter indicators (COD, BOD), similarly the Microtox values correlated with total organic matter indicators (COD, BOD).



The Microtox protocol showed better performance, based on strong correlation of ecotoxicity with organic pollutants, and showed a clear dynamic pattern which reflected meteorological conditions. Therefore, for WET assessment the conventional protocol (ISO 11348-3:2010) should be applied.

## 1. Bevezetés és célkitűzés

Az elmúlt évtizedekben az ipar és mezőgazdaság intenzív fejlődése, valamint a fejlett országok fogyasztói társadalma révén a környezetünkbe kerülő xenobiotikumok (környezetidegen, ember által szintetizált vegyi anyag) mennyisége jelentősen megnövekedett. A környezetünkbe kerülő vegyi anyagok az ökoszisztémára és ezen keresztül az emberre is veszélyt jelentenek.

A szennyvíz potenciális környezetszennyező anyag, ezért gondoskodni kell annak biztonságos összegyűjtéséről, és ártalmatlanításáról. Összetételét tekintve egy komplex kémiai-biológiai rendszer. Benne különféle szerves és szervetlen szennyező anyagok találhatóak oldott-, kolloid-, valamint partikulált formában. A kommunális szennyvizek szerves anyagokkal erősen-, háztartási vegyszerekkel közepesen terheltek, melyek patogén mikroorganizmusokat is tartalmaznak, ezért a tisztításuk bonyolult, több lépcsős eljárást igényel. A nagyvárosok tisztító telepeire napi szinten több ezer köbméter szennyvíz kerül, ahol pár napon belül mechanikai, kémiai és biológiai tisztítási folyamatok révén megtisztítják és elvezetik. A természetes befogadók rendszerint még öntisztulási folyamattal folytatják a kibocsátott tisztított szennyvizek ártalmatlanítását, míg azok vissza nem kerülnek a globális természeti körforgásba. A szennyvíztisztítás során két termék keletkezik, melyek mindegyikét el kell helyezni a környezetben. A tisztított víz a befogadóba kerül. A másik termék a szerves-, és tápanyagokban gazdag iszap, amely kezelés után talajokra juttatható. A kommunális hulladékok iszapja rendszerint nem tartalmaz olyan mennyiségű toxikus anyagot, amely megakadályozná, hogy talajokra helyezték.

Hazánkban a 220/2004. (VII. 21.) *Kormányrendelet* a felszíni vizek minőségének megóvását, javítását, a víztestek jó állapotának elérését és fenntartását általános szabályként fogalmazza meg. 28/2004. (XII. 25.) *KvVM rendelet* ad információt a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről. A rendelet szabályozza a szennyvíztisztító telepek számára, hogy a tisztított szennyvíz befogadóba történő kibocsátása előtt milyen kémiai és biológiai paramétereknek kell megfelelnie. A kibocsátási határértékeket a tisztító telepekre megadhatják technológiai illetve területi határértékre, melyeket tovább módosíthatnak a befogadó érzékenységen alapuló egyedi vízgyűjtő-területi határértékek.

A szennyvízben a szennyezőanyagok összetétele komplex, melyek dinamikus változásban vannak, így az ökotoxikológiai vizsgálatuk nagy kihívást jelent a környezetvédelemben. Szükség volt egy megbízható, gyors, érzékeny és költséghatékony tesztre. A *Vibrio fischeri* biolumineszcens gátláson alapuló vizsgálat megfelelően teljesíti ezeket a követelményeket, és napjainkban a szennyvizek toxicitásának értékelésében a legérzékenyebb tesztnek tekinthető (Papa és mtsai. 2016; Ren, 2004; Ma és mtsai.2014 Kokkali & van Delft 2014, Mendoza és mtsai. 2008, Dalzell és mtsai. 2002, Cotou és mtsai. 2002, Garric és mtsai.1993, Hao és mtsai.1996, Munkitrick és mtsai.1991). A hazai (28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet) szabályozási rendszer toxikológiai vizsgálatait elsősorban halakra értelmezik. Blaise és mtsai (1987) kutatásukban szennyvízminták hal és algatesztek által mért toxicitását egyenértékűnek találták a baktériumteszt érzékenységeivel. Qureshi és mtsai (1982) a szennyvíz elfolyó mintákra a baktériumtesztet találták érzékenyebbnek a haltesztekénél.

#### **A dolgozat célja az, hogy**

- áttekintse a kutatási témára vonatkozó hazai és nemzetközi szakirodalmat, és adatokat gyűjtsön a vizsgálati eredmények feldolgozásához;
- vizsgálja egy regionális szennyvíztisztító telep működésének hatékonyságát a szennyvíz ökotoxikológiai sajátása alapján a telep hossz-szelvényén keresztül;
- a szennyvíztisztító ökotoxikológiai tulajdonságának változását kémiai-analitikai vizsgálatokkal feltárja;
- elemezze az abiotikus ökológiai faktorok hatását a toxicitásra és az analitikai eredményekre;
- összehasonlítsa két *Vibrio fischeri* tesztszervezetet alkalmazó készüléket.

A téma kidolgozásához megfogalmazott hipotézisek az alábbiak:

A téma kidolgozásának peremfeltételei, illetve hipotézisei az alábbiak:

1. Egy jól működő szennyvíztelep esetében a befolyó szennyvíz toxicitása a telepen áthaladva, a tisztítási folyamat végére csökken.
2. Az abiotikus faktorok közül a csapadék egy zápor vagy felhőszakadás esetén a vegyes kialakítású csatornarendszer által komoly hidraulikai terhelést okoz a tisztító rendszeren és csökkenheti a tisztítási hatékonyságot. A nagy mennyiségű csapadék a szennyvizet hígítja.
3. A pH szerepe a szennyvízben elsősorban a nehézfémek mobilitásában és ezáltal a biológiai felvehetőségében van.
4. A hőmérséklet a kémiai és biológiai folyamatok sebességét befolyásolja a tisztítás során. Nyáron a biodegradáció mértéke magasabb átlaghőmérséklet mellett felgyorsul.
5. A hagyományos és kinetikus protokoll szerint mért toxicitást összevetjük a szennyvízmintákon. A Flash eljárással a minták színéből és zavarosságából eredő virtuális toxicitás kizárható.
6. A nehézfémek jelentős mértékben hozzájárulnak a toxicitásához, a tisztítás során az eleveniszapban feldúsulnak.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Ökotoxikológiai módszerek

A kemikáliák emberre gyakorolt hatásával a toxikológiai, az ökoszisztémára gyakorolt hatásával az ökotoxikológia foglalkozik. Az ökotoxikológia multidiszciplináris tudomány, összekapcsolja és integrálja a környezeti kémia, a toxikológia és az ökológia alapelveit. Vizsgálja a kémiai anyagok útját a természetben, azok kölcsönhatásait, hatásmechanizmusait és következményeit a biológiai rendszerekben. Az ökotoxikológia az ökológiai rendszerek bármely szintjét vizsgálhatja, a molekuláris szinttől az egyed és a közösségek szintjén keresztül a teljes ökoszisztémáig. Célja, hogy viszonylag egyszerű biológiai tesztekkel az ökoszisztéma egészére kivethető eredményt kapjunk, azaz megértsük és felderítsük a kemikáliák károsító hatásait, ezáltal elkerülhessük az ezekhez kapcsolódó környezeti veszélyeket (*Calow 1993*). Az ökotoxikológiai változó aktuális értéke megadja a környezeti mintában található különféle módon és erősséggel kötődő szennyezőanyagok hozzáférhetőségét. Komplex szennyeződés esetében a hatások eredőjét adja, így az egymást erősítő, összeadó és kioltó hatások egyaránt megjelennek benne. Egy minta ökototoxicitása leggyakrabban EC<sub>x</sub> index formában van kifejezve, ami az a számított effektív koncentráció, mely x %-os „ökológiai” (referencia) hatást eredményez. Leggyakrabban használt forma az EC<sub>50</sub> érték (az a koncentráció, amely 50%-os hatást okoz) (*Moriarty 1983*).

Az ökotoxikológiai vizsgálatokat célszerű kémiai - analitikai vizsgálatokkal kiegészíteni. Egymással párhuzamosan végzett kémiai-analitikai és ökotoxikológiai vizsgálatok eredménye háromféle módon viszonyulhat egymáshoz. 1) Az eredmények korrelálnak egymással. 2) A kémiai analitikai eljárással mért koncentráció nagy, az ökotoxikológiai hatás kicsi, vagy nincs. A biológiai szempontból aktuálisan fel nem vehető szennyezőanyag a későbbiekben környezeti kockázatot jelent, a körülmények esetleges változása katasztrófát okozhat. Az ökotoxikológiai teszteknek ezért az egyik fő célja a biológiai hozzáférhetőség becslése. 3) Ökotoxikus hatás jelentkezik anélkül, hogy az kémiailag alá lenne támasztva. Az ok ilyenkor többféle is lehet. Egy új, ismeretlen anyag hatása, amelynek az analízisét nem terveztük, s nem hajtottuk végre (látens szennyező). Előfordulhat két, vagy több szennyező közötti szinergikus hatás.

Analitikai módszerrel ki nem mutatható fizikai-kémiai állapotban van a szennyező, mely kifejezetten toxikus. Egy kevésbé toxikus xenobiotikum biodegradációja során keletkezik toxikusabb közti-, mellék- vagy végtermék. (Refaey és mtsai. 2009).

## 2.2. *Vibrio fischeri* tesztstruktúra

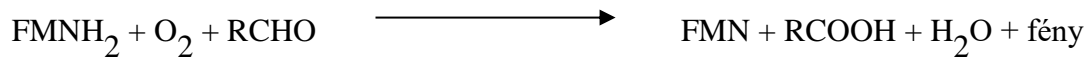
Az ökotoxikológiai vizsgálatokban gyakran alkalmazott eljárás a *Vibrio fischeri* biolumineszcencia gátláson alapuló teszt. A *Vibrio fischeri* Gram-negatív, anaerob, pálcika alakú biolumineszcens baktérium. Nagy számban él az óceánokban, sokszor obligát szimbiózisban különböző tengeri állatokkal. Urbanczyk és mtsai. 2007-ben a *Vibrio* nemzetségnevet megváltoztatták *Aliivibrio* névre. A rendszertani besorolás szerint a baktérium a Baktériumok országába, Proteobacteria törzsbe, Gamma Proteobacteria osztályba, Vibrionales rendbe, Vibrionaceae családba és ezen belül az *Aliivibrio* nemzetségbe tartozik. Régebbi elnevezései: *Photobacterium fischeri* és *Photobacterium phosphoreum*. A rendszertani átsorolás ellenére a kutatók nagy része továbbra is ragaszkodik a *Vibrio fischeri* elnevezéshez.

### 2.2.1. Biolumineszcencia

A biolumineszcencia a kemilumineszcencia speciális esete, biokémiai folyamat eredménye, a sejt általános életképességének, kondíciójának a jellemzője. Keltésében és szabályozásában speciális enzimfehérjék, az úgynevezett LuxR–LuxI kvórum szenzor rendszer játszik szerepet (Miyashiro & Ruby, 2012). A folyamatok a világítósejtek citoplazmájában lévő, kifejezetten e célra szakosodott sejtszervecskékben, a luciferint, luciferázt és ATP-t tartalmazó peroxiszómban mennek végbe. A fotogenáz fehérjevegyületekből a luciferin nevű anyagot termeli a világító szervezetekben vagy szervezetekben. A luciferin oxigén jelenlétében luciferáz hatására oxiluciferinné oxidálódik, s közben fényt bocsát ki magából. Az oxiluciferin amilyen könnyen oxidálódott, ugyanolyan könnyen redukálható is luciferinné. A luciferin oxidációjakor az összes kisugárzott energia 92%-ban fényenergia alakjában

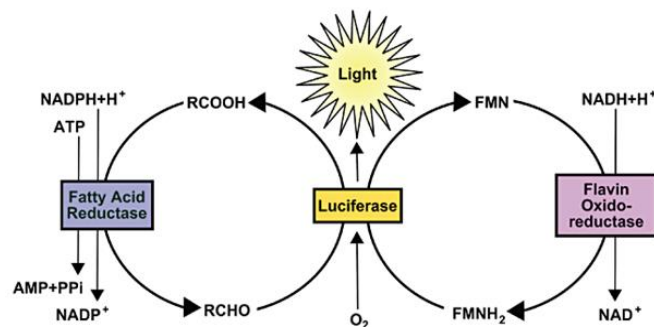
hagyja el a fénykeltő szervet (1. ábra). A fénykibocsátás 450-490 nm (kék-zöld) hullámhosszon történik. A luciferáz az oxidációhoz a fényszervben található hidrogén-peroxidáz oxigénjét használja fel.

A fény képzésének alapegyenlete:



ahol,  $\text{FMNH}_2$  a redukált, míg a FMN az oxidált flavin mononukleotid.

A flavin-mononukleotid koenzim izoalloxazin gyűrűje a két hidrogént leadva oxidálódik, csakúgy, mint az aldehid, amely karbonsavvá alakul. (Keresztényi, 2008).



1. ábra: *Vibrio fischeri* biolumineszcencia folyamata (Miyashiro & Ruby 2012)

### 2.2.3. A biolumineszcencia-gátlás mérése

A mérgező anyag változásokat idéz elő a sejt állapotában – sejtfa, sejtmembrán, az elektrontranszport-rendszer, enzimek, a citoplazma alkotói – amelyek a biolumineszcencia csökkenésében mutatkoznak meg, ami megfelelően kialakított fotométerrel (luminométer) mérhető. A toxikus hatás és a fénykibocsátás csökkenése arányosak egymással. A szennyező anyagok kémiai szerkezetüktől, illetve tulajdonságaiktól függően többféle úton gátolhatják a peroxidáz enzim és szubsztrátja közötti reakciót: közvetlen reakció a szubsztráttal, az enzim térszerkezetének megváltoztatásával vagy reakciócentrumának tönkretételével (Keresztényi 2008).

A biolumineszcencia-gátlás mérésére több eszközt is kifejlesztettek, ilyen a Merck ToxAlert készülécsaládja, valamint az Azur Microtox és Deltatox rendszere. Mindkét típusnál van terepi és laboratóriumi mérésekre tervezett készülék is. További műszerek még a német LumisTox, a finn BioTox<sup>TM</sup> és a kinetikus toxicitás mérésére készült Ascent (Parvez és mtsai. 2006).

A teszt típusa: egy fajt alkalmazó, laboratóriumi, bakteriális, akut toxicitási teszt. A végpont a lumineszcencia intenzitásának csökkenése, amely a minta hígítási sorából EC20 (ED20) és EC50 (ED50) értékben határozható meg. A mérések során a kezeletlen baktérium lumineszcenciáját hasonlítjuk össze a mintával kezelt szuszpenzió értékeivel, 15 vagy 30 perces expozíciós idő letelte után. Így végeredményként megkapjuk a minta hatására kiváltott gátlási arányt százalékban. A vizsgálat ideje rövid, általában 45 perc és másfél óra között változik a kontaktidőtől függően. A luminométer 490 nm emissziós hullámhosszon működik. A mérést az alábbi magyar szabvány írja le: MSZ EN ISO 11348-2:2000 (Vízminőség. Vízminták gátló hatásának meghatározása a *Vibrio fischeri* fénykibocsátására (lumineszcensbaktérium-teszt). 2. rész: Vizsgálat folyadékból szárított baktériumokkal) és ISO/EN/DIN 11348-3:2000 (Vízminőség. Vízminták gátló hatásának meghatározása a *Vibrio fischeri* fénykibocsátására (lumineszcensbaktérium-teszt). 3. rész: Vizsgálat fagyasztva szárított baktériumokkal). A *Vibrio fischeri* folyadékból szárított, vagy fagyasztva szárított állapotban tárolható ( $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), eltarthatósági ideje 12 hónap. Tengeri baktérium, ezért a kísérletek végrehajtásakor min. 2 % NaCl koncentráció fenntartása, az ozmózis nyomás érdekében szükséges. A vizsgálni kívánt mintákat is ilyen só koncentrációval mérjük. Az ozmózis nyomás beállításánál a  $\text{Na}^+$ -ion jelenléte feltétlenül szükséges, mivel a lumineszcencia intenzitása így csak kis mértékben változik. A pH értéke 6-8 között tartományban optimális, ha értékét állítani kell, célszerű a pH beállítása előtt is lefuttatni egy tesztet (Microtox 500 analizátor kézikönyv).

Hidrofób típusú anyagok esetén oldószerként használnak metanolt, etanolt esetleg acetonitrilt. Ebben az esetben is szükséges a 2% NaCl koncentráció fenntartása (Parvez és mtsai. 2006).

Bár többnyire vizes fázisú minták mérésére alkalmazzák a tesztet, azonban Lappalainen és mtsai. (2001) által kidolgozott kinetikus mérés lehetővé tette a szilárd minták pontosabb ökotoxikológiai vizsgálatát a tesztszervezettel. Erre a Flash eljárásra



a finn Aboatox gyártó megalkotta az Ascent készüléket, így már közvetlenül is lehetővé vált a színes, zavaros minták toxicitásának mérése.

### 2.3. A *Vibrio fischeri* baktériumteszt alkalmazási lehetőségei

A hagyományos akut ökotoxikológiai teszteknel a nagy mintamennyiség és a hosszú expozíciós idő sok esetben problémát okozhat egy környezetszennyezés gyors feltárásánál. A *Vibrio fischeri* biolumineszcencia gátláson alapuló teszt legnagyobb előnye a gyorsaságában rejlik. A legtöbb készüléknek még terepi mérésre alkalmas fejlesztése is van, ezért akár a szennyezés helyszínén, pár ml mintatérfogatból, egy órán belül eredményt kaphatunk a valós kockázatról. A bakteriális bioszenzornak ily módon mindenképpen helye van a szűrővizsgálatokban és a monitoring rendszerekben. Kiemelkedően magas publikált adatbázis áll rendelkezésre különféle szerves és szervesetlen szennyezőanyagokra illetve ezek keverékeire mutatott hatásában. A legtöbb környezeti kockázatot jelentő szennyezőre a szakirodalmi adatok alapján megfelelően érzékenységet mutat. A mérések jól reprodukálhatóak, a hatás kiértékelése nem szubjektív megfigyeléssel, hanem objektív fizikai mennyiség mérésen alapul (*Parvez és mtsai. 2006*). Elsősorban a szennyvizek minősítésére dolgozták ki, de a vízmintákon túl a tudományos kutatások szerint jól használható üledék, talaj és aeroszol minták esetén is. Fontos szempont alkalmazása során, hogy baktériumok tesztszervezetként való alkalmazása nem okoz etikai problémákat. Az Európai Unió fokozott figyelmet fordít az állatokkal végzett tesztek számának csökkentésére, ill. alternatív tesztek kidolgozására. Ezen célok az Európai Unió vegyi anyagokkal kapcsolatos stratégiájában (*White Paper, European Commission, 2001*) kerültek megfogalmazásra (*Kovács és mtsai. 2007*).

#### 2.3.1. *Vibrio fischeri* érzékenysége szervesetlen szennyezőkre

*Kungolos és mtsai (2004)* szerves ónvegyületek, valamint Cr(VI), Cu(II) és Cd(II) hatását vizsgálták *Daphnia magna* és *Vibrio fischeri* tesztszervezeteken. Az egyedi EC értékek meghatározásán túl, feltérképezték a fém párok egymásra viszonyított hatását is. A fém párok között szinergikus, additív és antagonistikus kölcsönhatásokat

egyaránt tapasztaltak. A természetben jellemzően soha nem csak egy vegyi anyagot tudunk kimutatni szennyezések alkalmával, ezért együttes hatásuk értékelését fontos feladatnak tekintették. A *Daphnia magna* bizonyult a fémekre érzékenyebb tesztorganizetnek.

*Pardos és mtsai (1999)* nehézfémeket tartalmazó ipari szennyvizek toxicitását elemezte *Hydra attenuata* és *Vibrio fisheri* tesztorganizeteken. A *Hydra attenuata* kisebb mértékben, de érzékenyebb volt a minták változatos fémösszetételére, mint a baktériumteszt. A mikrobiotesztet azonban különösen alkalmasnak találták rutin, gyors szűrővizsgálatokra és biominitoring rendszerek létesítésére.

*Teodorovic és mtsai (2009)* *Daphnia magna*, *Pseudomonas putida* és *Vibrio fisheri* érzékenységét vizsgálták fémekre (cink, kadmium, ólom és mangán). A *Vibrio fischeri* érzékenysége elmaradt a másik két tesztől, így a szerzők mindenképpen javasolják nehézfém-tartalmú környezeti minták esetében valamilyen más tesztel kiegészíteni a szűrést.

*Guéguen és mtsai (2004)* a Visztula folyó erősen szennyezett szakaszán egy kontrollponthoz viszonyítva mérték a minták toxicitását két vízi tesztorganizettel (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Vibrio fischeri*). A kontrollponthoz képest a fémkoncentrációk jelentősen megnövekedtek. Meghatározták a minták oldott és összes fém-tartalmát is. A referencia helyszín mintáiban az alacsony fémkoncentráció nem jelzett toxicitást. A folyó szennyezett szakaszán az oldott fémkoncentráció nem érte el a baktérium számára hatásos koncentráció értékeket. A szabad cink két mintánál a hatásos koncentráció felett volt, de csak az alga jelezte a toxicitást. További vizsgálatokat javasoltak szerves szennyezőkkel kiegészített vizsgálatokra, mivel ez befolyásolja a fémek toxicitását is.

A Gram-negatív baktériumok alacsony kadmium érzékenységét már vizsgálták. *Bauda & Block, (1990)* kimutatta, hogy a baktérium külső membránja képes adszorbeálni, és ezáltal csapdába ejteni a kadmiumot. Az ólom, higany és ezüst erős toxikus hatását a tiol (-SH) csoport felé irányuló nagymértékű affinitással magyarázták. A réz és cink-ionok pedig jól ismert baktericid és antimikrobiális természetű anyagok, amelyek jelentősen befolyásolják a baktériumok enzimikus rendszerét.

### 2.3.2. *Vibrio fischeri* érzékenysége szerves szennyezőkre

*Kaiser* (1998) adott vegyületek teszteredményeit dolgozta fel statisztikailag, keresve a kapcsolatot a *Vibrio fischeri* és vízi-, illetve szárazföldi tesztorganizmusok toxicitási értékei között. Összehasonlította a 96 órás LC50 tűzcselénél (*Pimephales promelas*) kapott értékeket a *Vibrio fischeri* EC50 toxicitás teszt eredményeivel. A vizsgált szerves vegyületek száma több száz volt (pl.: etilanilin, olajsav, Terbufos, DDT, Dieldrin, Aldicarb stb.). Bár az az eredmények esetenként magas szórást mutattak, ennek ellenére a kapott adatok között szoros az összefüggés. A szerves vegyületek funkcionális csoportonként hasonló kémiai tulajdonságokat mutatnak, ami valószínűsíti a hasonló toxikus hatást is. Külön-külön vizsgálva az alkoholok, fenolok, ketonok, aromások esetén a két tesztorganizmus (*Pimephales promelas* és *Vibrio fischeri*) azonos típusú vegyületekre mutatott toxikus hatása szoros korrelációt mutatott. Szárazföldi emlősökkel végzett kísérletek esetén a kapcsolat jóval gyengébb volt, és jelentősen függött az expozíciós úttól. A szerző kutatásai alapján a *Vibrio fischeri* tesztorganizmust kiváló segítségnek tartja gyors, akut toxikus hatások feltérképezésére, különféle vegyületek vagy vegyületcsoportok esetén. A teszt jól használható a vízi környezetet érő káros hatások kimutatására.

*Villa és mtsai* (2014) a triklozán, triklokarbán és ezek metabolitjának a metil-triklozán toxikusságát vizsgálták MicroTox készüléken. Mindhárom lipofil típusú, aromás klórozott vegyület. Fertőtlenítő-, gomba- és baktériumölő szerként használják elsősorban a kozmetikai szerekben s egyéb eszközökben is, mint sportfelszerelés, bútorok, textíliák stb.. A szennyvíztisztítás során csak kis mértékben bomlanak le, így megjelennek a felszíni vizekben, felhalmozódnak a vízi élőlényekben, és az anyatejben is kimutathatóak. A triklozán baktériumra mutatott toxicitása más vízi élőlényekkel azonos nagyságrendű a szakirodalmi adatok alapján. A metil-triklozán metabolit már enyhébb toxicitást mutat, amely eredmény egybevág egyéb vízi élőlények által mért toxicitási értékekkel. Ennek ellentmond *Farre és mtsai* (2008) munkája, melyben a metabolit azonos toxicitású az anyatermékkel. A triklokarbán toxicitása közel azonos mértékű volt a triklozánal. A keverékek toxicitása a modellek által megjósolt értéket

mutatta. Mindhárom molekula aromás és lipofil tulajdonságú, így a hatásmechanizmusuk is hasonló, ezáltal jól modellezhető az együttes hatásuk.

Karbamid alapú herbicidek (Linuron, Diuron, Monolinuron) toxicitását vizsgálták *Gatidou és mtsai (2015)* békalencse (*Lemna minor*) és *Vibrio fischeri* tesztszervezetekkel 7 napos illetve 30 perces kontaktidővel. A mérést külön-külön és kétkomponensű keverékekben is elvégezték. A növényvédőszeret a mezőgazdaság széles körben, nagy mennyiségben használja. Permetezéskor, illetve eső esetén lombozatról való lemosódással bekerülnek a felszíni vizekbe, így az európai folyók 70%-ban már kimutathatóak. A Diuron és a Linuron antiösztrogén hatású szerek, gátolják az ovulációt, melyet egyértelműen igazoltak in vivo és in vitro vizsgálatokban is. A vizsgálatok alapján a fotoszintetikus organizmus kis mértékben érzékenyebbnek bizonyult a növényvédőszerre, mint a baktériumteszt. A toxicitása azonban közel azonos nagyságrendű mindkét tesztszervezetenél. A kétkomponensű vizsgálatoknál a tesztszervezetek egyaránt kimutattak antagonista, additív és szinergista hatást is.

*Czech és mtsai (2014)* gyógyszerek hatóanyagait kezelték fotooxidációs eljárással, majd mérték a toxicitást kezelés előtt és után *Vibrio fischeri* (15 perc) és *Daphnia magna* (24- és 48h) tesztszervezetekkel. A vizsgált gyógyszerek: a klóramfenikol (CPL), egy szintetikus antibiotikum, a diklofenák (DCF), egy nem szteroid gyulladáscsökkentő és a metoprolol (MT), egy szelektív béta-receptor blokkoló voltak. A kísérletekben a *Daphnia magna* mutatott nagyobb érzékenységet a vegyületekre. A fotooxidációs kezelés hatására jelentős toxicitás csökkenést tapasztaltak.

*Fernandez-Alba és mtsai (2000)* karbofurán (inszekticid), kiromazin (inszekticid), fenamifosz (inszekticid), formetanát (inszekticid) és propamokarb (fungicid) toxicitását mérték *Vibrio fischeri* (BioTox), *Daphnia magna* (Daphtoxkit F<sup>TM</sup>magna) és mitokondriális enzimaktivitás gátlási (MitoScan) teszttel, különböző kontaktidővel dolgozva. A *Daphnia magna* és a *Vibrio fischeri* eredményei egybevágnak, és a mérgező hatás a növekvő kontaktidővel egybevégnak növekszik. A *Daphnia magna* bizonyult a legérzékenyebb tesztszervezetnek, a baktériumteszt és a mitokondriális enzimgátlás teszt közel azonos nagyságrendű toxicitást detektált. A növényvédőszer keverékeire egyaránt mérték antagonista, additív és szinergista hatást. Az alacsonyabb érzékenységet a MitoScan és BioTox rendszereknek

kompenzálja a gyors és egyszerű használat, valamint a terepi mérésre is alkalmas eszközeik. Előszűrésre megfelelő tesztnek tartják ezeket.

Három kereskedelmi forgalomba hozott luminométerrel (ToxAlert 100, a MicroTox 500, LumiStox) 81 szerves szennyező anyagon végezték el a tesztelést. A hatásos koncentrációk 20-, 50- és 80%-os fénykibocsátás gátlásra lettek megállapítva, 5-, 15- és 30 perces kontaktidővel. A mérésnél ügyeltek a megfelelő beállított pH és ozmózis egyensúlyra. Az eredmények alapján elmondható, hogy a ToxAlert és a MicroTox készülékek közötti adatsor szorosan korrelált, míg a LumiStox és a másik két készülék között kicsit gyengébb volt a kapcsolat. Az eredmények a három módszer esetén nagyságrendileg megegyeztek. A nagyszámú elvégzett mérés alapján, a baktériumteszttel különböző rendszereken végzett vizsgálatok összehasonlíthatóságát kiválóan találták (*Jennings és mtsai. 2001*).

*Kováts és mtsai (2007)* vizsgálták, hogy a *Vibrio fischeri* baktérium milyen mértékben alkalmas cianobakteriális toxicitás környezeti kockázatának becslésére, és ezáltal az egérsztek helyettesítésére. Az egereken végzett akut intraperitoneális teszt (tesztanyag bejuttatása hasüregbe, injekciózással) egyrészt etikai problémát vet fel, ráadásul nem is reprezentálja megfelelően a természetes expozíciós utat. Ezek a toxinok jelentős környezet-egészségügyi kockázatot jelentenek. A Kis-Balaton Vízvédelmi Rendszeren megjelenő kékalga-virágzásokban a *Mycrocistis aeruginosa* fajnak van legnagyobb szerepe. Ez a faj több toxikus vegyületet is termel, közülük mikrocisztin a legmérgezőbb hatású. A baktériumteszt eredményei jól korreláltak a toxin mennyiségével. A tesztet nagyon érzékenynek találták a minták össztoxin tartalmára, ezért megfelelőnek tartják a környezeti kockázatának becslésére. Külön kiemelték a teszt gyorsaságát, mivel az ökotoxikológiában a gyors reagálású jelzőrendszerek kiemelt figyelmet élveznek.

*Farré és mtsai (2001a)* nem ionos tenzidek toxicitását vizsgálták két luminométeren (ToxAlert és Microtox). A két készüléken mért eredmények jól korreláltak, a ToxAlert luminométert találták érzékenyebbnek. A nem ionos tenzidek hatásos (EC) koncentrációja 0,5-127 µg/l között változott. Fontosnak tartják a környezeti mintákban elemzésüket, mivel némelyik az endokrin rendszert működését befolyásolja különböző halfajoknál. Véleményük szerint a baktériumteszt használata

megkönnyíti az Európai Unió szennyvíz tisztításáról szóló irányelvnek (91/271/EGK) végrehajtását.

### 2.3.3. *Vibrio fischeri* érzékenysége komplex, több szennyezőt tartalmazó mintákra

*Dalzell és mtsai (2002)* 16 ipari szennyvízminta toxicitását vizsgálták nitrifikáció gátlás, respirometria, *in vivo* L-alanin-amino-peptidáz gátlás, *Vibrio fischeri* biolumineszcencia gátlás alapján. A tesztek rangsorolták a referenciaoldatokra mutatott érzékenység szerint, és a vizsgálatok alapján a *Vibrio fischeri* volt a legérzékenyebb (túlérzékeny) teszt. Összességében a *Vibrio fischeri* tesztet gyors szűrővizsgálatra javasolják nagyszámú minta esetén. A költségek összehasonlításban elmondható, hogy a nitrifikáció teszt a legalacsonyabb beruházási, de legmagasabb működtetési költségű. A *Vibrio fischeri* teszt mérsékelt beruházási és üzemelési költséggel bír.

Kínai gyógyszergyárak befolyó és elfolyó szennyvizének toxikusságát mérték alga (*Scenedesmus obliquus*) és *Vibrio fischeri* tesztorganizmussal. A gyógyszergyári szennyvizek gyakran tartalmaznak erősen mérgező vegyületeket (pl.: benzol, policiklusos aromás szénhidrogének, heterociklusos vegyületek stb.), melyek ráadásul biológiailag nehezen bonthatók. Az ökotoxikológiai vizsgálatokkal párhuzamosan az alábbi fizikai, kémia paramétereket mérték: pH, teljes lebegőanyag, kémiai oxigénigény (KOI), ammónia (NH<sub>3</sub>-N), és teljes foszfor. A befolyó szennyvíz minden esetben toxikusabb volt, mint az elfolyó tisztított szennyvíz, 6 esetben azonban az elfolyó szennyvíz az akut toxicitása túllépte a kínai határértéket. A tesztorganizmumok közül a *Vibrio fischeri* volt az érzékenyebb. A toxicitás jól korrelált a KOI és NH<sub>3</sub>-N értékeivel. Egyértelműen javasolják az eredményeik után a *Vibrio fischeri* használatát gyógyszeripari szennyvizek tisztítás utáni ellenőrzésére (*Yu és mtsai. 2014*).

*Mendonca és mtsai (2009)* Portugáliában vizsgálták szennyvíztisztító telepek befolyó és elfolyó szennyvizét *Vibrio fischeri*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Thamnocephalus platyurus*, *Daphnia magna*, *Lemna minor* tesztorganizmumokkal. Mérték a minták fizikai-kémiai paramétereit is: pH, BOI<sub>5</sub>, KOI. Az elfolyó szennyvízben a szervesanyag mennyisége lecsökkent a kezelés határára. Az összeslebegőanyag tartalom

jól korrelált a Microtox and ThamnoToxKit teszt eredményeivel. Szűrési fázisban a Microtox tesztet javasolják, amely a legérzékenyebb tesztnek bizonyult. Az elfolyó szennyvizek hosszú távú ellenőrzésére egy baktériumot, egy algát és egy rákot tartalmazó tesztrendszer ajánlanak.

### **2.3.4. A *Vibrio fischeri* baktériumteszt érzékenységének értékelése a szakirodalom alapján**

A szakirodalom egyértelműen kiemeli a teszt gyorsaságát, kis mintaigényét, költséghatékonyságát és jó reprodukálhatóságát. A különböző készülékeken mért adatok jól korrelálnak (*Jennings és mtsai. 2001; Farré és mtsai. 2001a*). A baktérium nehézfémekre való érzékenysége kisebb más tesztorganizmumokhoz viszonyítva. Kadmium esetén a hatáscsökkenés abból adódik, hogy a Gram-negatív baktériumok külső membránja képes adszorbeálni az iont (*Bauda & Block 1990*). A *Vibrio fischeri* érzékenysége szerves anyagok tekintetében sokszor elmarad más tesztorganizmumokhoz képest (*Czech és mtsai. 2014; Gatidou és mtsai. 2015; Fernandez-Alba és mtsai. 2001*), de emellett olyan irodalmat is találhatunk, amelyben más tesztorganizmumokhoz képest a szennyezőanyag koncentrációjához viszonyítva megfelelő hatást mutatott (*Kaiser, 1998; Villa és mtsai. 2014; Kováts és mtsai. 2007*). Komplex környezeti vizes minták esetében a legérzékenyebb tesztorganizmumnak bizonyult (*Dalzell és mtsai. 2002; Yu és mtsai. 2014; Mendonca és mtsai. 2009*). A *Vibrio fischeri* biolumineszcencia gátláson alapuló teszt tökéletesen alkalmas minták toxicitásának gyors előszűrő vizsgálatára. Más tesztekkel együtt alkalmazva mindenképpen szerepet kap a környezeti kockázatbecslésben, a már meglévő károk kiszűrésében pedig nélkülözhetetlen, gyorsasága és megfelelő érzékenysége miatt.

## 2.4. A kommunális szennyvíz

A kommunális szennyvíz különféle vízhasználatok során keletkező összetett anyagrendszer, melyben mind a mikroorganizmusok mind a növekedésükhöz szükséges tápanyagok is rendelkezésre állnak, csak nem mindig az optimális arányban.

A szennyvíz tisztításának a feladata, hogy a befogadóba megfelelő minőségű, tisztított szennyvizet bocsásson. Az adott víztestekben ne okozzon sem oxigén hiányt, sem eutrofizációt (foszfor, vagy nitrogén túlterhelés). Ne juttasson be a víztestekbe olyan kritikus szerves anyagokat, melyeket a vízi szervezetek akkumulálhatnak, felhalmozhatnak, s ma még ismeretlen, csak hosszabb idő után jelentkező károkat okozhatnak. A legfontosabb hosszú távú feladat a szennyvizek tisztításánál az oxigén-egyensúly, és természetes vizek öntisztuló kapacitásának a biztosítása. *(Kárpáti, 2007).*

A kommunális szennyvíz összetételét tekintve nagyon heterogén rendszer. A benne található különféle szerves (fehérjék, zsírok, cukrok, zsírsavak, detergensok, papír, stb) és szervetlen (ammónia, foszfátok, klorid, szulfát, stb.) szennyező anyagok sokféleségükön túl lehetnek oldott-, kolloid-, valamint partikulált formában. Az emberek által elfogyasztott tápanyag eredeti szerves anyag tartalmának mintegy a negyede kerül a szennyvízbe többé-kevésbé átalakított formában. A tápanyag szénhidrát (cukor, keményítő és rostanyag), fehérje és zsírtartalma a szervezetben eltérően hasznosítható, s a nehezen, vagy a szervezetben egyáltalán nem bontható anyagrészek, illetőleg a lebontás melléktermékei kerülnek végül a szennyvízbe. Ezen túl ugyanoda jut a táplálékok előkészítése során keletkező vízben oldódó, diszpergálódó, emulgeálódó anyag rész is az utóbbit elősegítő mosó, tisztítószerekkel egyetemben. A lakóházak szennyvizein túl a közcatornába kerülnek a közintézmények hasonló szennyvizei, továbbá az olyan iparágak szennyvizei is, amelyek biológiailag könnyen bonthatók és a szennyvíztisztítás szempontjából semmilyen veszélyt nem jelentenek a lakossági szennyvíz-tisztítóra (például a tej-, hús- és konzerviparok és a gyümölcsfeldolgozás szennyvizei). Ipari szennyvizet nem lehet korlátozás nélkül a közcatornába vezetni. Olyan mértékű előtisztítást kell az üzemeknek végrehajtani, hogy a csatornába bocsátott szennyvíz minősége kielégítse a vonatkozó jogszabályi határértékeket. A nagyobb, regionális telepek sokszor tisztított ipari szennyvizet is fogadnak. Nagyon sok helység, város esetében a csapadék a tetőkről, utcákról közvetlen



a közcsonnába kerül. Ugyanez a helyzet a hóolvadás esetén is. A nagyobb helységek igen sok esetben egyesített csatornarendszerrel rendelkeznek, ami azt jelenti, hogy az esővizek, csapadék és hóolvadás vizei is a szennyvíztisztító rendszerre kerülnek. A felületekről a szennyező anyagok a csapadék jelentkezésével lemosódnak, s igen gyorsan be is jutnak a tisztító rendszerbe. Az általuk okozott többletterhelés azonban csak ritkán veszélyes. Problémát a csapadék okozta hidraulikus terhelésnövekedés jelent *(Kárpáti 2007)*.

## **2.5. A kommunális szennyvíz szennyező anyagai**

### **2.5.1. Szervetlen szennyezők**

A kommunális szennyvizek jellemzőbb szervetlen szennyezői közé tartoznak az oldott sók, nitrogén - és foszforvegyületek és a nehézfémek *(Simándi 2011)*.

Az összes oldott szervetlen anyag, az összes vízben levő ion mennyisége (sókoncentráció) az egyes összetevők külön-külön mérése és összegzése nélkül is megállapítható a víz fajlagos elektromos vezetőképességének mérésével. A vízben oldott nyolc fő ion a  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  kation, valamint a  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  anion. Télen az utak sózása a bemosódással növelheti a szennyvizek főként ivóvízből származó sótartalmát *(Simándi 2011)*.

A kommunális szennyvízben, mint szennyező tápanyag a nitrogén öt formában fordulhat elő: elemi-, szerves-, nitrit- és nitrát-nitrogén, illetve ammónia. Az elemi nitrogén kivételével a többi előfordulási forma szennyezőnek tekinthető. A vizek nagy nitrit-nitrát tartalma a foszfortartalommal együtt a befogadóokban eutrofizációt okoz *(Takács 2013)*.

Az emberi kiválasztás naponta, személyenként kb. 2g foszfort, ezen felül a hagyományos mosószeres további 2 g foszfort juttatnak a vizekbe. Az erőteljes műtrágyázás is folyamatos foszfor-kimosódást okoz. A természetben kőzetek mállásterméke bomlásaként is keletkezhet oldható foszfor. Megjelenési formája a vízben:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Kationokkal oldhatatlan vegyületeket képez semleges

pH tartományban, pl.  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , mely vegyületek a pH megváltozására visszaoldódhatnak (Takács 2013).

A szennyvizek toxikus fémtartalma különféle iparágakból származhat, pl.: textilipar, bőr és festékipar, kohászat, petrokkémia galvanizálás, horganyozás, műtrágya és növényvédőszer-gyártás (Ahluwalia & Goyal 2007). Bemeneti források közé tartozik még a nagyvárosokból származó különféle üzletágak elfolyó vizei, mint autómosók, fogászati rendelők. A légköri kiülepedésből és a közlekedésből származó szennyezőanyagok (kipufogógáz, fékbetétek, gumiabroncsok, aszfalt kopás stb.) a csapadékvízzel a szennyvízelvezető rendszerbe kerülnek (Sorme & Lagerkvist 2002). A nehézfémek definiálására az elmúlt évtizedekben több kísérlet történt, többek közt sűrűségük, rendszámuk, kémiai tulajdonságaik vagy toxikusságuk alapján. A nehézfém fogalom két leggyakoribb értelmezése a sűrűség, illetve a toxikusság alapján történő értelmezés (Atkins 1999). A leggyakrabban előforduló, és veszélyességük miatt vizsgált toxikus fémek a következők: Al, As, Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn (König - Péter 2014). A szennyvízben lévő kis mennyiségű oldatban lévő fémionok különböző biológiai folyamatok révén, mint bioszorpció, bioakkumuláció beépülnek a biomasszába. A bioszorpció által a toxikus fémek vagy más szennyező anyagok élő vagy élettelen biomassza felületéhez való kötődése passzív, metabolizmustól független módon történik. A sejtfelszín alkotó biopolimerekhez való reverzibilis kötődés fizikai adszorpción, ioncserén, kelát- és komplexépződésen alapulhat. A bioakkumuláció toxikus fémek aktív felvételét jelenti élő sejtekbe (Kaur és mtsai..2002). Ezen kívül a ko-precipitáció folyamatában a nehézfémek oxidatív környezetben a kiváló vas-hidroxid pelyhekhez adszorbeálódnak és kiülepednek (Koppe és mtsai. 2008). Minél kisebb a nyers szennyvíz nehézfém koncentrációja annál nagyobb a dúsulási érték az iszapban, amelyet az iszap nehézfém koncentrációja (mg/kg sz.a.) és a nyers szennyvíz nehézfém koncentrációja (mg/l) hányadosaként adnak meg. Vizsgálatok alapján a Zn, Cu, Mn, Cr, Pb, Ni és Cd estében akár ezres nagyságrendű dúsulás is bekövetkezhet víztelenített iszapoknál (Tamás 2008). Jelenlétük a szennyvízben nemcsak környezetvédelmi szempontból aggályos, hanem erősen csökkenti a mikrobiális aktivitást is, ennek eredményeként károsan befolyásolják biológiai szennyvíztisztítási folyamatokat (Chipasa 2003).

### 2.5.2. Szerves szennyezők

A vizek jellegzetes és legszélesebb körű szennyezettségét a szerves vegyületek adják. Egy részük könnyebben, más részük nehezebben bontható biológiai úton. Könnyen bontható anyagok a kommunális szennyvízben is nagy mennyiségben jelen lévő szénhidrátok, alkoholok, szerves savak, fehérjék és zsírok. A nehezen lebomló szerves szennyezők már kisebb koncentrációban – általában  $\mu\text{g/l}$  tartományban – is károsak, és hatásukat inkább mérgező, rákkeltő, felhalmozódó tulajdonságaik alapján fejtik ki. A vízben levő szerves anyagok igen sokfélék lehetnek, s nincs mód minden esetben az összes vegyület minőségi-mennyiségi vizsgálatára. Ezért a szervesanyag-tartalmat ún. összeg-paraméterek segítségével jellemzik.

A szerves anyagok mikroorganizmusok számára való hozzáférhetőségét a biokémiai oxigénigény jelzi (BOI). A szerves anyagok baktériumok általi aerob oxidációjához szükséges oldott oxigén mennyiségét ( $\text{mg/dm}^3$ ) méri - általában öt napos oxigénfogyasztást - meghatározott körülmények között. A vízben lévő szervesanyag-tartalom meghatározása biológiai módszerrel jó információt nyújt annak lebonthatóságára, a lebontás időbeli lefolyására, de az oxidáció az összes szerves anyagnak csak egy részét méri. Különösen ipari szennyvizek, nagyobb molekulásúlyú vegyületek - -azaz biológiailag nehezen bontható vegyületek esetén a mért érték lényegesen eltér a tényleges szervesanyag-tartalomtól.

Ezért került előtérbe a kémiai úton történő, erélyesebb roncsolás, kémiai oxigénigény (KOI) mérése. A fogyott oxidálószerrel egyenértékű oxigén a szervesanyag-tartalom mérőszáma. ( $\text{O}_2 \text{ mg/dm}^3$ ). Kezdetben kálium-permanganátot, később kálium-dikromátot alkalmaztak oxidáló szerként. Ma legtöbb országban a dikromátos módszer használatos. A szerves anyagok a szennyvízben oldott vagy lebegő anyag formájában találhatók meg. A KOI meghatározására használatos módszerek hátránya, hogy a vízben jelenlévő redukáló szervesanyagok is reagálnak az oxidálószerrel, így a KOI meghatározás pozitív hibával végezhető el. Ezért a KOI helyett egyre inkább elterjed a szerves anyagok meghatározási módszereként a vizek teljes szerves széntartalmának meghatározása (TOC: Total Organic Carbon). A mérés alapja, hogy a szerves anyagok oxidációja során a bennük lévő széntartalom széndioxidá alakul, s ennek mérésével számítható a szén mennyisége, illetve arányosan a szervesanyag-tartalom mértéke (Simándi 2011).

A lakosság által legnagyobb volumenben felhasznált szennyezőanyag a csoporton belül a mosó- és tisztítószer. Meghatározó összetevőik a tenzidek, polimerek, enzimek, a mosószerkomponensek hatását segítő és a mosógépet kímélő adalékok, fehérítő adalékok és az egyéb komponensek. A detergens (tenzid, felületaktív vegyület) molekulájának egyik része hidrofób (apoláros), másik része hidrofil (poláros) karakterű. A hidrofil rész (fejcsoport) töltése lehet anionos, ikerionos, kationos és töltés nélküli. Az anionos detergens negatív fejcsoportjai általában karboxil-, szulfát- vagy szulfonát-csoportot tartalmaznak és rendszerint alkáli fémek ionjai kísérik ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), mint pl. az alkilszulfátok (SDS – sodium dodecyl sulfate). A szénlánc nem lehet elágazó, a karboxilátok gyorsan bomlanak biológiailag. Nem toxikus, de nagy oxigénigényű vízszennyezők az élővizekben. Az alkil-benzol szulfonátok napjainkban a legelterjedtebb anionos felületaktív anyagok. Szerkezetükre jellemző, hogy C10-C14 szénhidrogénláncot tartalmaznak. Az elágazó láncú vegyületeik a szennyvíztisztítóban és az élővizekben kezelhetetlen habzást okoznak, ezért már csak a lineáris alkil-benzol-szulfonátok (LAS) vannak forgalomban. A LAS termékek a 10-13 szénatomos alkil-láncokat tartalmazó, úgynevezett szekunder izomerek keverékei. Az ikerionos detergens fejcsoportjaiban mind a két töltés megtalálható. Ilyen vegyületek a betainok, és a szulfobetainok. Jóllehet kifelé semlegesek, bizonyos körülmények között polarizáló hatásuk erőteljes lehet. A kationos detergens általában kvaterner ammónium-csoportot tartalmaznak és halogenidjeik formájában fordulnak elő, mint pl. a cetil- trimetil -ammónium-bromid (CTAB). Fertőtlenítő hatású vegyületek főleg az öblítőben használatosak. A nem-ionos detergenseknek nincsenek töltéssel bíró csoportjaik és a hidrofil karakterüket a hidroxil-csoportjaiknak köszönhetik. Ilyenek a polioxietilének és a szaharidok, melyek a finom mosószer és tusfürdő alapanyaga. Nemionos tenzid a természetben is előforduló szaponinok, amely a mosódióban is megtalálható. A szénláncuk nem elágazó, az alkoholos hidroxil csoportot tartalmazók gyorsan bomlanak biológiailag. Nem toxikus, de nagy oxigénigényű vízszennyezők az élővizekben. A háztartásokban felhasznált mosószer tenzidjeinek fele a termék rendeltetésszerű használata mellett a kommunális szennyvízen keresztül az élővizekbe kerül (Britton 1998). A polimerek a szennyeződések visszarakódását akadályozzák meg, pl. a nátrium-carboximetil-cellulóz (NaCMC). Az enzimek a szennyezőben jelenlévő fehérjéket (proteáz), zsírokat (lipáz), és szénhidrátokat (amiláz) bontják le. Elsődleges adalékanyagok a vízlágyítók. A polifoszfátok ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) a leghatékonyabb vízlágyítók, de a természetes vizek

eutrofizációját is elősegítik, ha a telepen nem tudják a kívánt mértékben eltávolítani a szennyvízből. A szóda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a vízlágyítás mellett a lúgos környezetet is biztosítja a mosáshoz. Vázanyagként tartalmaznak még a mosószeres zeolitot és nátrium-szilikátot. Fehérítő komponensek a nátrium perborát ( $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ ) és a nátrium perkarbonát ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ). Adalékanyagok az optikai fehérítők, illatosítók és a színezék szemcsék. A legnagyobb bevételnövelést okozó komponensek a mosószeriparban. Szerepük a mosási mechanizmusban elhanyagolható (*Boros 2004*). Spanyolországban négy folyó és két kommunális szennyvíztisztító elfolyó vizének vizsgálata során azt tapasztalták, hogy a legtöbb poláros szerves szennyezőanyag a biológiai kezelés során eltávolításra kerül. A visszamaradt illetve átalakult termékek az egyenesláncú alkil-benzol-szulfonátok (LAS), nonilfenol, polietoxilezett nonilfenol-karboxilát, rövid szénláncú nonil-fenol-etoxilát, amelyek mind a mosószerekből származnak. A nonilfenol etoxilát bomlásterméke a nonilfenol, mely már jóval perzisztensebb az anyaterméknél és a szervezetbe kerülve ösztrogén hatású (xenoösztrogén anyag) (*Farré és mtsai. 2001*).

A fejlett országokban a népesség előregedésével a gyógyszerhasználat folyamatosan növekszik, és az emberi kiválasztás révén megjelenik a szennyvízben. A nehezen bomló gyógyszerek sok esetben csak áthaladnak a telepen és akadálytalanul eléri a felszíni és felszín alatti vizeket. A vény nélkül kapható fájdalomcsillapítók (nem szteroid gyulladáscsökkentők) az egyik legnagyobb mennyiségben fogyasztott gyógyszeres csoport. Az ibuprofen, diklofenák-Na, szalicilsav, ketoprofén, naproxén, gemfibrozil a tisztított szennyvízmintákból kutatások alapján kimutathatóak (*Farré és mtsai. 2001; Kasprzyk-Hordern és mtsai. 2008*). *Schultz és mtsai. (2008)* venlafaxin antidepresszánt találtak folyóvizekben és szennyvízben egyaránt.

Német kutatók Ruhr folyóban és a környéken lévő két szennyvíztisztító telep mintáiban mutattak ki növényvédőszer maradványokat: triklozánt és bomlásterméket a metil-triklozánt (*Bester 2005*). Több mint egy éven át monitorozták Németországban két (vidéki és városi) szennyvíztisztító telep elfolyó vizét. Tavasszal és kora ősszel mértek atrazin, dezetil, diuron és izoproturon növényvédőszerteket. A városi telepre a diuron gyomirtószer jelenéte volt a legjellemzőbb. A vidéki telep elfolyójában az izotropuron peszticid állt első helyen (*Nitschke & Schüssler 1998*).

Az ivóvízkezelés legfontosabb lépése a fertőtlenítés, melynek célja a mikroorganizmusok egyedszámának az aktuális ivóvízszabványban megadott határérték alá csökkentése. Az ivóvízkezelés során leggyakrabban használt fertőtlenítőszer a klór. A fertőtlenítési melléktermékek (DBPs) az ivóvíz klórozása és az uszodák vizének fertőtlenítése során keletkeznek és kerülnek be a szennyvízbe. Angliában három vízszolgáltató vizének ellenőrzése során trihalometánokat és haloecetsavakat analizáltak 35-244 $\mu\text{g/l}$  közötti értékben (*Malliarou és mtsai. 2005*). Görögországban *Golfinopoulos és mtsai. (2005)* két év alatt négy szennyvíztisztító mintáit vizsgálta GC-MS eljárással. A leggyakrabban előforduló DPBs volt a kloroform, triklór-ecetsav, diklór-ecetsav és monoklór-ecetsav. Az éves átlagos koncentrációja a négy vegyületnek 1,1-42,5  $\mu\text{g} / \text{l}$  között mozgott. Nyáron és ősszel nagyobb mennyiségben voltak kimutathatóak, de a koncentrációk minden esetben a megengedett határérték alatt voltak.

A kozmetikai szerek adalékanyagai is kimutathatóak a szennyvizekből. Szlovéniában felszíni vizekben és szennyvízben kimutatták a különféle UV szűrőket (4-metil-benzilidén-kámfor, benzofenon-3, oktokrilén, avobenzon, oktinoxát) és antimikrobiális szereket (klorofén és a triklozán). Az UV szűrők 13-266 ng/l, a triklozán és clorophene 10-186 ng/l koncentrációban kimutathatóak voltak (*Cuderman 2007*). Két angol folyó 10 hónapos monitorozása során különféle testápolási szerek maradványait azonosították. Találtak benzofenon-4 fényvédő szert, metil,- etil,- butilparabén tartósítószeret, triklozán, para-klór-meta-xilenol és 4-terc-oktil-fenol fertőtlenítőszeret, melyek a közvetlen szennyvíztisztító befolyásnál történő mintázásnál nagyobb koncentrációban fordultak elő (*Kasprzyk-Hordern és mtsai. 2008*).

Több kutatás is foglalkozik az utóbbi években a benzotriazol megjelenésével a folyóvizekben. A vegyületet elsősorban korrózió inhibitorként használják, de emellett műanyagok fénystabilizátor adalékanyaga és fotózáshoz használatos előhívóanyag is. A benzotriazol 6,3 $\mu\text{g/l}$  mennyiségben találták meg a Glatt folyóban, melynek tömegárama így 277 kg hetente (*Giger és mtsai. 2006*).

### 2.5.3.. Mikrobiológiai szennyezők

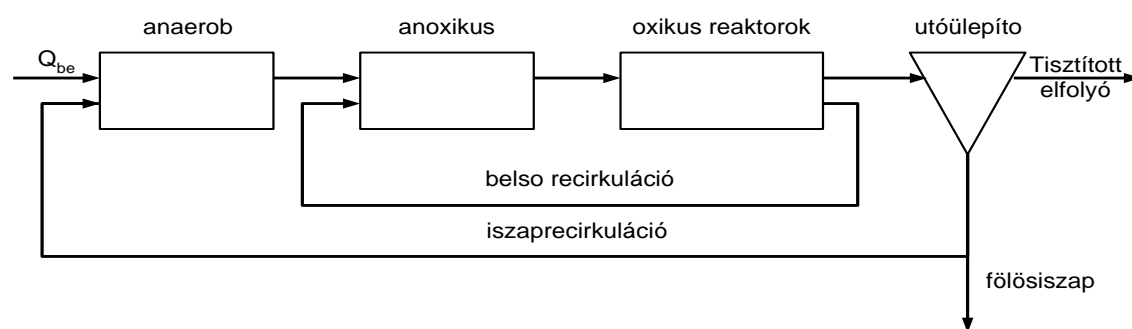
A kórokozó baktériumok emberi vagy állati ürülékkel kerülnek a szennyvízbe. A kommunális szennyvízben leggyakrabban előforduló mikroorganizmusok: coli, streptococcus faecalis, enterialis patogén baktériumok, paraziták és egyéb betegséget okozó mikroorganizmusok (*Takács 2013*). A fertőző betegségek sokfélesége, a kórokozók bonyolult kimutatási módszere miatt kifejlesztettek egy könnyen és gyorsan kivitelezhető módszert, és ezzel indikálják a fekáliás szennyezéseket, illetve az esetlegesen jelenlévő patogén mikroorganizmusokat. A koliform baktériumok önmagukban nem okoznak fertőző betegséget, viszont kísérői a patogén baktériumoknak, viszonylag egyszerűen azonosíthatók és a vízből könnyen kitenyészthetők. Így a víz koliform száma a víz fekáliás szennyezését mutatja és az esetleges patogének jelenlétére utal. Hasonló indikátor összetevő a fekál koli, fekál streptococcus, clostridium szám is (*Barótfi 2003*).

## 2.6. Az eleveniszapos szennyvíztisztító rendszerek

Hazánk kontinentális éghajlatán a téli hőmérséklet kedvezőtlenül hat a nitrifikáció folyamatára, ezért a kommunális szennyvíztisztításban egyértelműen az eleveniszapos rendszerek terjedtek el nagyvárosainkban. A jelenleg érvényben lévő rendelet (*28/2004 KvVM rendelet*) kibocsátási határértékeit ugyanis ezzel a technológiai rendszerrel lehet leginkább biztosítani. Az előülepített szennyvíz biológiai tisztítására, a folyótestektől eltanulva, dolgozták ki az eleveniszapos eljárást. Az eleveniszap a mikroorganizmusok szuszpenziója. Az „eleven” kifejezés abból származik, hogy az iszap nagy része szervesanyag-lebontásra képes aktív baktérium és egyéb élő szervezet (*Czakó & Miháلتz, 1993*).

Az eleveniszapos szennyvíztisztító rendszerek biológiai medencéi leggyakrabban az úgynevezett A2O sémában anaerob, anoxikus és aerob reaktorokból állnak. A folyamat kialakítását a 2. ábra szemlélteti. Az oldott és igen finom lebegő részek a szennyvízből ülepítéssel nem távolíthatók el. Ezeket a természetből eltanulva (folyók öntisztulása) mikrobiális módszerrel előbb lebegő biomasszává alakítjuk, s ezzel a biomasszával vonjuk ki a vízből. A szennyező anyagok (szerves C, N, P, S)

biológiai eltávolítása az ilyen rendszereknél mikroorganizmusok segítségével történik. Az átalakítás segédanyagja az oxigén, termékei a széndioxid, szennyvíziszap (C-, H-, O-, N-, P- tartalommal), nitrogén (elemi nitrogén, esetleg nitrát) és szulfát. A folyamat jelentős iszaptermeléssel jár, amelyet valamilyen módon kezelni kell. Nagyobb települések tisztítójában, napjainkban már több helyen is kiépítették az anaerob rothasztó tornyokat. Az így kezelt iszap rothadásra már kevésbé hajlamos, komposztálással még tovább alakítható értékesíthető terméké. A keletkező biogázzal villamos energia állítható elő, a motor által termelt hőenergiát a telep tudja hasznosítani (Kárpáti 2011).



2. ábra Az eleveniszapos biológia szennyvíztisztítás technológiai sémája

### 2.6.1. Szerves szennyezők átalakítása

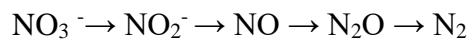
A szerves anyag biológiai átalakítását végző heterotróf mikroorganizmusok a szerves anyag oxidációjával jelentős energiamennyiségre tesznek szert, amellyel a szerves anyag egy részét új sejtanyag termelésre hasznosítják. A folyamat döntően az aerob medencében játszódik le, a biomassza vagy iszaptermelése meglehetősen nagy (Kárpáti 2014).



### 2.6.2. Többszintű-nitrogén eltávolítás a szennyvíz tisztító telepen

Az eleveniszapos rendszerekben a biológiailag lebontható nitrogén vegyületek egy része a szennyvíztisztítás során az iszappal mindig eltávolításra kerül, a tisztítást végző heterotróf baktériumok testanyaguk felépítésére használják fel ezt. A tisztítóban a többi nitrogén ammóniává alakul, amit a nitrifikáló autotróf mikroorganizmusoknak kell nitráttá alakítani. A folyamat döntően az aerob medencében zajlik.

Ezt követő denitrifikáció az anoxikus medencetérben a heterotrófok egy fajta respirációja, amely az oldott oxigén helyett a nitrát oxigénjét használja fel elektron akceptorként. A nitrát számos redukciós lépcsőn keresztül végül is nitrogéngázzá (N<sub>2</sub>) alakul:



Amikor a részecskék összetöredezése, megújulása nem elég gyors, a lassú diffúzió miatt egyenlőtlen oxigén-koncentráció eloszlás alakulhat ki a pelyhekben. Ezáltal lehetőség adódik a részecskékben anoxikus terek kialakulására, így szimultán denitrifikáció is lehetséges a levegőztetésnél, megfelelő körülmények fennállása esetén. Nehéz a tisztítás során lejátszódó folyamatokat térben, vagy időben elkülöníteni egymástól, mivel az egyes folyamatokat végző mikroorganizmusok keveréke van jelen a rendszerben mindenütt. Tevékenységük, munkájuk a mindenkori környezet alakulása szerint változik. Napjainkban a szennyvíztisztítással ellátott térségekben a lakosság által kiválasztott nitrogénmennyiségnek 70-80 %-a nitrogénné alakítva a levegőbe kerül, s mint növényi tápanyag veszendőbe megy, kismértékben fokozva a mezőgazdaság műtrágyaigényét (Kárpáti 2014).

### 2.6.3. A többszintű foszfor eltávolítása

A többszintű foszfor biológiai eltávolításának lehetősége ugyan már több évtizede ismert, pontos mechanizmusa minden részletében ma sem tisztázott. A többszintű foszfor akkumuláló heterotróf mikroorganizmusok (PAH) szaporodása az autotróf nitrifikálókéhoz hasonlóan viszonylag lassú. Váltakozó anaerob és aerob (vagy

anoxikus) körülmények a szelekciójukat elősegítik. Az aerob fázisban a ciklikus körülmények hatására elszaporodó többletfoszfor eltávolításra alkalmas mikroorganizmusok (úgynevezett poly-P baktériumok) nagy koncentrációban képesek foszfor betárolására a sejtközi állományban poli-foszfát formában. Az anaerob fázisban, vagy ciklusban (anaerob környezetben) ugyanakkor a többletfoszfor felvételére képes mikroorganizmusok a betárolt poli-foszfátot depolimerizálják, oldatba engedik, miközben az ebből nyert energiával az acetátból, illó savakból az aerob polifoszfát betároláshoz hasonlóan, szerves tápanyagot tárolnak be a sejtjeikbe polihidroxi-butirát formájában. A biológiai úton történő foszfor tápanyag eltávolítást a legtöbb telepen kombinálni kell még kémiai kezeléssel is, mivel csak biológiai módszerrel nehéz biztosítani az tisztított szennyvíz befogadóba való vezetésének határértékeit (*28/2004 KvVM rendelet*). A foszfor eltávolítására Fe (III) - , Al (III) - sókat illetve mészhidrátot használnak fel. Ennél a módszernél a foszforral együtt jelentős mennyiségű szerves anyagot is eltávolítunk a szennyvízből (*Kárpáti 2014*).

#### **2.6.4. Iszapkezelés**

Az eleveniszapos tisztítás során az előülepítőkből származó primer iszapot víztelenítést követően tovább kezelik. Az utóülepítőkből elvett szekunder eleveniszap egy részét az anoxikus medence terébe recirkuláltatják vissza, a fölösiszapot pedig a primer iszappal együtt dolgozzák fel. Nagy regionális telepeken az így előkezelt víztelenített iszapot rothasztó tornyokban vezetik. A rothasztás következményeként csökken az iszap szerves anyag tartalma és a benne lévő patogén szervezetek koncentrációja. Jól működő rothasztóban a szerves anyag lebontási hatásfok 50% körül várható. A rothasztóban keletkező biogázzal villamos energiát termelnek, a keletkező hő helyben hasznosítható. A rothasztott iszap komposztálással a mezőgazdaságban hasznosítható (*Kárpáti 2014*).

## 2.7. A szombathelyi szennyvíztisztító telep

Szombathely város 225.000 lakosegyenértékre tervezett kapacitásával, regionális szennyvíztisztító telepén 35 település szennyvizének kezelése történik. Szombathely régi történelmi belvárosából és Kőszegről a szennyvízelvezetés és a csapadékvíz elvezetés egyesített rendszerről jön, míg az újabban épített részek már elválasztó rendszerűek. A szennyvíz főgyűjtő csatornán keresztül érkezik a telepre, az átlagos napi terhelés 18.000-25.000 m<sup>3</sup>/d között változik. Jelentősebb csapadék esetén a terhelés megosztható: 2500m<sup>3</sup>/h szennyvizet tudnak juttatni közvetlenül a mechanikai tisztító sorra, ezen felül - a régi csigaszivattyúval a telep megkerülésével még -1800 m<sup>3</sup>/h szennyvíz bocsátható tervezés alapján az utóülepítőkre. Gyakorlati tapasztalat azonban azt mutatta, hogy a többletterhelést nem bírják az ülepítők, így a bejövő híg szennyvíz a záportározóba kerül, annak feltelte után a bukóélen átfolyva a Perint-patakba jut. A technológiára feladott szennyvíz minimum 300m<sup>3</sup>/h maximum 1500m<sup>3</sup>/h, átlagosan 19600m<sup>3</sup>/d.

A beérkező szennyvíz a durva rácsra kerül majd átemelővel a finomrácsra, tovább pedig a homokfogóra és zsírfogóra. A 2db Dorr- típusú előülepítőbe (2x1500m<sup>3</sup>) egy osztóaknán keresztül jut a szennyvíz. A2/O sémájú biológiai tisztítás működik a telepen. Az anaerob biológiai medence térfogata 3600m<sup>3</sup>, anoxikus medence térfogata 4400m<sup>3</sup>, a levegőztető medence térfogata 3\*4667 m<sup>3</sup>, amiből általában 2 üzemel (2x4667m<sup>3</sup>). Az anaerob reaktorteret a szennyvíz denitrifikációját biztosító anoxikus medence rész követi. A folyamatot a levegőztető medencékből érkező nitrátrecirkuláció segíti elő. A tisztítási technológia következő elemei a levegőztető medencék. A biológiai lebontáshoz és a nitrifikációhoz szükséges oxigént Flygt Saniter tányéros levegőztető elemek biztosítják. Az ehhez szükséges levegőt Kaeser típusú légfúvók szolgáltatják. A fúvók üzeme automatikus, a levegőztető medencékben elhelyezett 2-2 db oxigénmérőről vezérelve. Az anaerob foszforeltávolítás a téli időszakban nem elégséges, ezért Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> adagolással vegyszeres foszforeltávolítás is történik. A biológiai medencékből a tisztított szennyvíz a 3db Dorr- utóülepítőbe (3x2000m<sup>3</sup>) kerül. A tisztított szennyvíz Parshall mérőcsatornán keresztül vezetik a befogadó Perint-patakba. Az utóülepítőkből kikerülő iszapok a meglévő recirkulációs és fölősiszap átemelőbe kerülnek. A recirkulációs iszapot az anaerob medencébe vezetik vissza (1. melléklet).

A biológiai tisztítás során keletkező fölös eleveniszapot az átemelő szivóterébe elhelyezett szennyvízszivattyú nyomja az iszapkezelő épületbe lévő dobsűrítőkre. Az előüleptetőkből érkező primer iszap sűrítése 3 db folyamatos üzemű Dorr rendszerű pálcás sűrítőben történik. A naponta elvett sűrített iszap  $\approx 470 \text{ m}^3$ . A sűrített iszapot a rothasztó tornyokba adagolják fel. A toronyból kikerülő iszap, kigázosítást követően víztelenítésre kerül a 2 db Centripress berendezésen, melyek önállóan és párhuzamosan is üzemeltethetők. Az iszap kondicionálására polielektrolitot adagolnak. A víztelenítés során átlagosan 24 % szárazanyag tartalmú centrifugált iszap keletkezik. A bekevert iszap a város határában (Újperint) kialakított komposztáló telepre kerül. A minősített komposztot szalmával keverik, deponálják, majd az engedélyezett területekre történő kiszórás után a talajba szántják. A keletkező, iszap mennyisége évi 8.000-9.000 tonna (2. melléklet).

### 3. Anyag és módszer

#### 3.1. Mintavétel

A mintavételezés 2012. júniustól 2013. februárig, tíz alkalommal történt, délelőtt 11-12h között, hogy a háztartásokban a reggeli csúcsfogyasztás használt vize elérje a telepet. Minden alkalommal homogenizált mintát vettem a szennyvíztisztító befolyójánál, az előülepítő után, az aerob biológiai medence végén és a kifolyónál (3. ábra).



3. ábra: A szombathelyi regionális szennyvíztisztító telepen kijelölt mintavételi pontok

1. táblázat: Mintavételi alkalmak és az ahhoz tartozó meteorológiai és műszaki adatok

Mintavételi alkalmak	Mintázás időpontja	T átlag (°C)	Levegőztető medence (°C)	Csapadék (mm)	Tisztításra feladott szennyvíz (m <sup>3</sup> )	Elfolyó tisztított víz (m <sup>3</sup> )	Zápor-kifolyó (m <sup>3</sup> )	Záportározó szint
1.	2012.06.25. 12h	18	21,5	0	18017	14814	0	0
2.	2012.07.10. 12h	24,5	23	3	21360	17271	0	0
3.	2012.07.25. 12h	22	21,6	24	28712	24366	0	65%
4.	2012.08.22. 12h	26	23,7	0	18811	15681	0	0
5.	2012.10.09. 12h	14	20,6	2	16613	14382	0	0
6.	2012.10.25. 12h	9,5	19,3	0	16079	14487	0	0
7.	2012.11.06. 11h	6	14,5	43	20347	18309	15270	90%
8.	2012.12.07. 11h	-5	11,9	0	17499	15081	0	0
9.	2012.12.10. 11h	-4	12,1	0	16918	14016	0	0
10.	2013.02.22. 11h	-4	11,4	5	24854	20019	0	54%

A mintavétel megegyezett a telepen a laboratóriumi mérésekhez kijelölt mintavételi pontokkal. A mintákat ezután egyrészt azonnal (24 órán belül) feldolgoztam toxicitásra, másrészt fagyasztóban tároltam -30°C-on elemanalízisre és szerves anyag tartalom meghatározásra. Minden mintavétel alkalmával rögzítettem a mintavétel megelőző 24h átlaghőmérsékletét és ezen időszak alatt lehullott csapadék mennyiségét. Az Országos Meteorológiai Szolgálat honlapjának térképes adatait használtam fel a munkám során (1. táblázat).

Az iszap mintázása 2013.11.14-én történt. Az iszapmintákat az előüleptető után elválasztott primer iszap esetén a homogenizálóból, biológiai medencéből elvett fölösiszap esetén a dobsűrítőnél vettem. A primer- és fölösiszapból anaerob biogáz kezelése után a centrifugálást követően mintáztam. A rothasztott iszap centrifugálását a telepen végzik el 2 db Centripress típusú készüléken. A víztelenítés során átlagosan 24 % szárazanyag tartalmú centrifugált iszap keletkezik, melyet közvetlenül a centrifuga után mintáztam, az elvezető csonknál.

### 3.2. Ökotoxikológiai vizsgálatok

Az ökotoxikológiai vizsgálatokat a szennyvíz mintákon *Vibrio fischeri* tesztorganizmussal végeztük el adott szabványok alapján Microtox luminométeren, hagyományos eljárással (ISO/EN/DIN 11348-3:2000 szabvány (Vízminőség. Vízminták gátló hatásának meghatározása a *Vibrio fischeri* fénykibocsátására (lumineszcensbaktérium-teszt). 3. rész: Vizsgálat fagyasztva szárított baktériumokkal)) és Ascent készüléken kinetikus eljárással (ISO 21338:2010 szabvány: Water quality - Kinetic determination of the inhibitory effects of sediment, other solids and coloured samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (kinetic luminescent bacteria test). A módszer Urbanczyk és mtsai. (2007) által a *Vibrio* nemzetségnév megváltoztatásával *Aliivibrio fischeri*-ként nyilvántartott tengeri baktérium tenyészetek fénykibocsátás gátlásának meghatározásán alapul.

A lumineszcenciát egyrészt Microtox (gyártó: Azur, USA) típusú készüléken mértem. A fagyasztva szárított baktériumot a készülék reagenstároló küvettájában olvasztjuk fel 1ml Microtox Solution for Freeze Dried Bacteria oldattal. A mintákból az alábbi hígítási sort készítettem el sóoldattal: 50%, 33,33%, 25%, 16,67%, 12,5%, 8,33%, 6,25%, 4,17%, 3,13%. A küvettákat feltöltöttem 500  $\mu$ l diluens oldattal, hozzáadtam 10-10 $\mu$ l baktériumszuszpenziót 15 perc várakozás után mértem a kezdeti fényintenzitást. Ezután a baktériumszuszpenzióhoz hozzáadtam a mintaoldatot az adott hígításokban, majd 30 perces inkubációs idő (expozíciós idő) után ismételt mértem a lumineszcencia intenzitását. A mért toxicitási értékekből az 50 %-os fénykibocsátás-csökkenést okozó EC50 értékeket adja meg a Microtox 4.1 Omni szoftvere. Ha alacsony toxicitású mintára (pl.: elfolyó szennyvíz) a szoftver nem tudott EC50 értéket számolni, akkor az alábbi hígítással mértem újra: 80%, 50%, 33,3%, 25%, 16,67%, 12,5%, 8,33% és 6,25%.

A mérésekhez Zeener Power I. víztisztító készülék által tisztított vizet használtam. A tesztszervezet tengeri baktérium, ezért a mintákat is 2% sótartalomra állítottam be. A méréshez az alábbi oldatokat használtam:

1. Microtox Solution for Freeze-Dried Bacteria- oldat a baktériumok felélesztéséhez: 20g NaCl, 2,035g MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O és 0,3g KCl oldva ultratiszta vízben és 1 literre felöntve.

## 2. Microtox diluent -oldat: 2%NaCl -oldat a minta hígításához.

A másik felhasznált készülék Ascent típusú luminométer volt (gyártó: Aboatox Co. Finnország). A mérést a Pannon Egyetem Környezettudományi Intézetében végeztük. A baktériumszuszpenzió készítéséhez ez esetben is rekonstrukciós oldatot használunk. A baktériumokat a fagyasztóból kivéve 2 percig hideg vízben olvasztjuk a hősokk elkerülése érdekében. A 2 perc letelte után a baktériumokhoz hozzáadunk 0,5 ml rekonstrukciós oldatot, majd 15 percig hagyjuk őket aktiválódni. Ezután a baktériumos oldatot többször átöblítve áttöltjük a rekonstrukciós oldathoz. Az így elkészített baktériumoldatot az Ascent luminométer készülék diszpenzere segítségével adagoljuk az előkészített magas lebegőanyag tartalmú (max. 200mg/l) mintaoldatokhoz. A baktériumszuszpenzió injektálását követően, a készülék 30 másodpercig folyamatosan rögzíti a fénykibocsátás jellegét és lefutását. Ez lesz a kezdeti (kontroll) fénykibocsátás, melyhez a 30 perces expozíciós idő elteltével mérhető fénykibocsátás mértékét hasonlítjuk. A vizsgálandó mintát, felező hígítást alkalmazva, 96 lyukú mikroplétre visszük. A mintatartó plét 8x12 lyukú, ezért egyszerre 4 mintát 11 hígításban tudunk 2 párhuzamos mérésével vizsgálni. A mikroplét cellái 350 µl térfogatúak, az első oszlop a kontroll, ezt 150 µl térfogatú 2%-os nátrium-klorid oldattal töltjük fel, a második oszlopba 150 µl térfogatú 100%-os töménységű mintát pipetázunk. A további oszlopokban a mintával hígítási sort készítünk felező hígítással. A készülék diszpenzerét a baktériumszuszpenzióval átöblítjük, a mikroplétet a készülékbe helyezzük, majd elindítjuk a mérést. A készülék 150 µl térfogatú baktériumszuszpenziót injektál minden cellába, majd ezt követően rövid ideig regisztrálja az egyes cellákon a fény intenzitását. Ezt követően a mikroplétet az expozíciós idő elteltéig 15°C-on inkubáljuk, majd a 30 perces expozíciós idő letelte után visszahelyezzük a készülékbe. Az expozíciós idő leteltét követően a készülék ismét méri az egyes cellákon a fénykibocsátás intenzitását. A minták toxicitásának értékeléséhez az Aboatox Co. által forgalmazott Ascent Software-t használtuk.

A *Vibrio fischeri* tesztbaktériumot liofilizálva fagyasztott állapotban a LabSysWare Kft. szállítja a laborunknak, mindkét helyszínen ezt alkalmaztuk.



### 3.3. Fémtartalom meghatározása szennyvízből és iszapból

Az összes és oldott fémtartalom meghatározását az MSZ 1484-3:2006 szabvány (Vízvizsgálat 3. rész: Az oldott, a lebegőanyaghoz kötött és az összes fémtartalom meghatározása AAS- és ICP-OES- módszerrel) alapján végeztem.

Összes fémtartalom esetén 40ml szennyvízmintához 5ml nyomelemanalitikai tisztaságú  $\text{HNO}_3$ -oldatot adtunk, mikrohullámú roncsolást követően a mintákat átszűrtem 0,45  $\mu\text{m}$ -es fecskendőszűrőn, és jelre állítottam 50ml-es mérőlombikban Zeener Power I. típusú készüléken előállított ultratiszta vízzel. Az eredmény megadásakor figyelembe vettem a hígítási arányt: 1,25. Mindig tartam fel a mintákkal azonos módon előkészített ultratiszta vízzel készített vakoldatot.

Oldott fémtartalom esetén a mintákat 0,45  $\mu\text{m}$ -es fecskendőszűrőn átszűrtem. A roncsoló edényekbe kimértem 40ml mintát és hozzáadtam 5 ml nyomelemanalitikai tisztaságú  $\text{HNO}_3$  -oldatot. Roncsolást követően 50 ml-es mérőlombikban jelig töltöttem ultratiszta vízzel. A roncsolás menetét így programoztam le: 180°C-ra felfűtés 15 perc alatt, a hőmérsékletet 10 percig tartom ezen a szinten, majd lehűtés következik 20 percig. Az eredmény megadásakor figyelembe vettem a hígítási arányt: 1,25. Mindig tartam fel a mintákkal azonos módon előkészített ultratiszta vízzel készített vakoldatot.

A szennyvíziszapot az alábbi szabvány alapján vizsgáltam nehézfém tartalomra: MSZ 21475050 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és az oldható toxikus elem -, a nehézfém- és a króm (VI) - tartalom meghatározása. A mintákat 5h keresztül szárítottam szárítószekrényben 110°C-on tömegállandóságig. A pormintákhoz 5ml  $\text{HNO}_3$  és 2ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  nyomelemanalitikai tisztaságú vegyszert adtam. Roncsolás programját az alábbi változtatással állítottam be: 15 perc alatt felfűtés. 180°C-ra, 15 perc hűtés tartás, majd 20 perc lehűtés következik. Roncsolást követően a mintákat ultratiszta vízzel jelre állítottam 50 ml-es mérőlombikba. Az automata induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer (ICP) által mért értékekből a szabványban megadott képletek segítségével kaptam meg a mg/kg szárazanyag tartalomra meghatározott fémmennyiségeket.

A feltárást Mars mikrohullámú roncsoló berendezéssel végeztem, az elemanalízis Spectro Genesis ICP-OES készüléken történt. A plazma hűtését 4.6

tisztaságú argon gáz biztosítja 7,5 bar nyomáson. A műszer bekapcsolása után, ha stabilizálódott a hőmérséklete (20-25°C) a megfelelő ICAL kalibráló –oldattal elvégeztem az optikai rendszer ellenőrzését. A készüléket 30 elemes standard oldat (EPA LPC 200.7) segítségével kalibráltam. Szennyvíziszap esetén az alábbi mérőgörbét alkalmaztam a standard alapján: 0µg/l, 5µg/l, 10µg/l, 50µg/l, 200µg/l, 500µg/l. Szennyvíziszap esetében pedig a következő hígításokkal dolgoztam: 0µg/l, 10µg/l, 100µg/l, 400µg/l, 1000µg/l. Ha a mintában a keresett elem koncentrációja meghaladta a kalibrációs görbe értéksorait, akkor a megfelelő hígítással visszamérem. Az összes fémtartalom esetén a mintabevitelt a gép perisztaltikus pumpája vezette be a rendszerbe. Az oldott fémtartalom meghatározásánál a gép Apex integrált bevezető rendszere segítségével juttattam be a mintákat az alacsonyabb fémion koncentráció pontosabb meghatározása érdekében. A készülék az elemeket 2 -100 µg/l koncentrációban képes detektálni perisztaltikus pumpával történő bevezetés esetében, porlasztásos bejuttatás mellett 1-0,1 µg/l érzékenységgel képes kimutatni a legtöbb elemet.

### **3.4. Illékony szerves vegyületek meghatározása**

A mintákat papírszűrőn átszűrtem. C18 (oktadecil) állófázisú oszlopon (Strata C18-E 3ml-es, töltőtömeg 500mg) végeztem el az extrakciót. Az oszlop kondicionálása során 1ml metanolt, 2ml metil-acetátot és 1ml HPLC-s vizet szívattam át a vízsugárszivattyún 3ml/perc sebességgel. 50ml mintát vittem fel az oszlopokra 2-3 ml/perc sebességgel. A szárítás szilikagéllel történt tömegállandóságig. Az elúciót 1ml etil acetáttal végeztem közvetlenül az Eppendorf csövekbe. A vegyszerek HPLC tisztaságúak voltak, a felhasznált víz Zeener Power víztisztítón előállított ultratiszta víz volt.

A gázkromatográfiás mérésekre a Nyugat-magyarországi Egyetem, Erdőmérnöki Kar, Kémiai Intézetében került sor. Az analízis végrehajtáshoz a Shimadzu GC-MS QP 2010 típusú gázkromatográf-tömegspektrométert, a mintabevitelhez AOC 5000 típusú automata adagolót használtunk.

A mérés legfőbb paramétereit a következők voltak:

1. Folyadék injektálás során az oldószeres öblítést ötször, a mintával öblítést háromszor lett elvégezve. 5 µl volt az injektált térfogat, melyet 10 µl-es tűvel (Hamilton, Supelco Co.) jutattunk be. Az utóöblítés és oldószeres mosás háromszor történt meg.

2. Gázkromatográfiás paraméterek: injektor hőmérséklet: 275 °C; splitarány: 2,0; oszlop típus: Supelco SLB 5-MS; lineáris áramlási sebesség: 27 cm/s; interfész hőmérséklet: 250 °C; oszlop hőprogram: 35 °C (5 perc), majd 15 °C/perc felfűtés 300 °C, hőtartás 5 perc.

3. Tömegspektrométer paraméterek: mérési tartomány: 33- 650 m/z; ionforrás hőmérséklet: 200 °C.

A tömegspektrumok beazonosításához a NIST és Wiley spektrumkönyvtárakat használtuk fel.

### **3.5. Az eredmények statisztikai kiértékelésének módszere**

A statisztikai elemzéshez szabadon hozzáférhető szoftverkönyvtárat, az R programozási nyelvet vettem igénybe (R Development Core Team 2010). Korrelációs analízissel vizsgáltam az illékony szerves vegyületek mennyisége és a teljes szerves mutatók, az illékony szerves szennyezők mennyisége és az EC50 értékek, az EC50 értékek és a teljes szerves mutatók, valamint az Ascent és Microtox luminométeren mért adatok közötti kapcsolatot. A korreláció két változó mennyiség közötti kapcsolatot vizsgál. A kapcsolat szorosságát egy mérőszámmal jellemezi, ez az úgynevezett korrelációs együttható, vagy Pearson-féle korrelációs együttható. Az együtthatót  $r$ -rel jelöljük, és a mérések közötti lineáris kapcsolat szorosságát méri. Ezután az ún. rangkorrelációval foglalkoztam. A rangkorrelációs együtthatók azt mérik, hogy két sorozat együtt változik-e. Ha az egyik sorozat nő, a másik csökken, akkor a rangkorrelációk negatívak lesznek. Ennek az egyik fajtája a Spearman-féle rangkorreláció, amely egy Pearson-féle korrelációt végez az adatok rangszámai közt, a kapott mennyiséget  $\rho$ -val jelölik. 95%-os szignifikanciaszinten nyilatkoztam az eredményeimről.

## 4. Eredmények és értékelésük

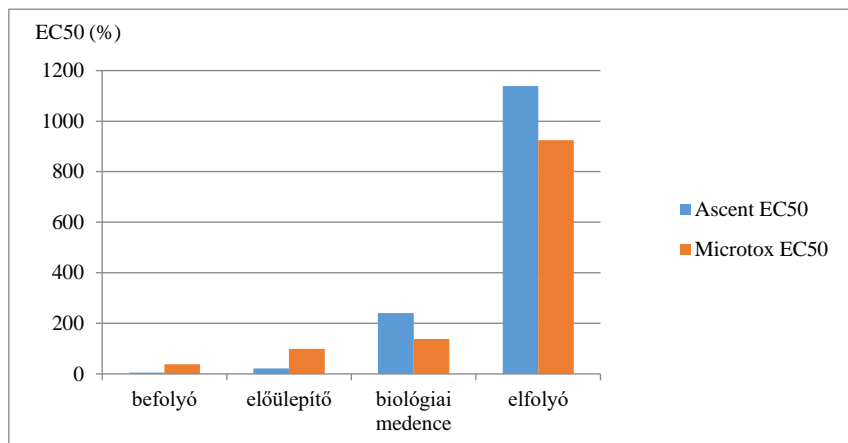
### 4.1 A szennyvízminták toxicitása

4 mintavételi alkalom esetében 16 mintára mértük a toxicitást protokoll szerint szűrve Microtox készüléken és szűretlenül Ascent luminométeren (2012. 06. 25. és 2012. 08.22. között). 5 mintavétel során 20 minta toxicitását teszteltük szűrve és szűrés nélkül mindkét gépen (2012.10.09. és 2012. 12.10. között), utolsó alkalommal csak Microtox készüléken értékeltem a toxicitást. Az értékelésnél figyelembe kell venni, hogy a magas EC50 értékek alacsony toxicitást jelentenek. Microtox készüléken az elfolyó mintáknál az 50%-os hígítás esetén a legmagasabb mérhető hatás (fényintenzitás csökkenés) 15% alatt volt. A szoftver nem tudott erre EC50 értéket megadni. A következő mérésnél 80%-os hígításról indultam szűrt minták esetében. Szűretlen mintáknál nem végeztem ismétlő méréseket.

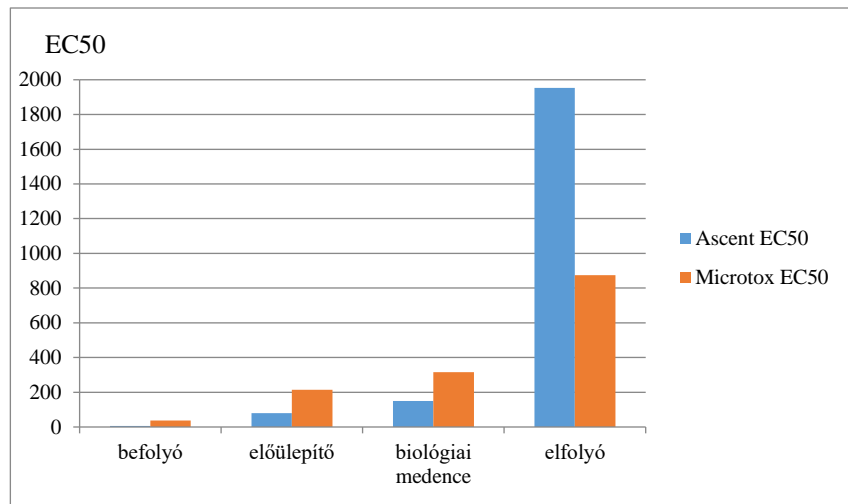
Ezres nagyságrendre csökkentettem a jobb ábrázolhatóság miatt az Ascent EC50 értékeket alábbi pontokon (a minták nem voltak toxikusak): 2012.06.27.; 2012.07.10. és 2012.07.25. elfolyó szennyvízminták, valamint 2012.12.07. és 2012.12.10. szűrt előüleptetőből vett minták (11. melléklet).

Az első mintavétel 2012.06.27-én 12 órakor történt, kora nyári időszaknak megfelelő meteorológiai viszonyoknál. Az átlaghőmérséklet 18°C volt, csapadék nem hullott sem a mintázás napján, sem az azt megelőző napokban. A mintákat a négy műtárgynál közel azonos időben vettem le, így azokat közvetlen összevetni nem tudtam. A szennyvíztisztítás folyamata egy dinamikusan működő rendszer, ahol a különféle műtárgyakban a tartózkodási idő másodpercek, órák és napok között változik (befolyó csatorna, előüleptető, biológiai medence). Azonban a különböző évszakokban eltérő csapadék- és hőmérsékleti viszonyok mellett vett mintákkal a szennyvíztisztító

működését, tisztítási hatásfokát a telep hossz-szelvényén keresztül tudtam elemezni.



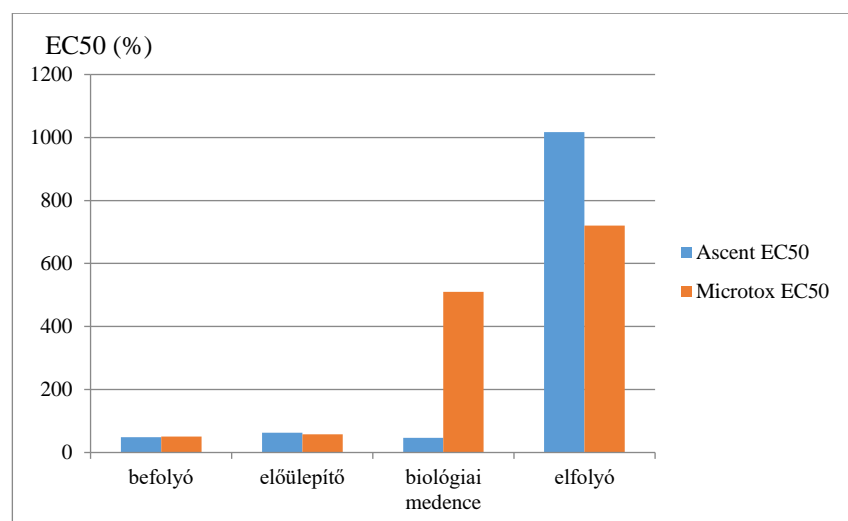
4. 2012.06.27-én vett minták EC50 értékei időpontja 2012.07.10-én 12 órakor történt a telepen. Június 29-től tartó folyamatos kánikulai időszak után mintáztam. Az átlaghőmérséklet aznap 24,5°C volt, minimális mennyiségű csapadék is hullott a mintázást megelőző éjjel (3mm). A minták toxicitását mértük Ascent és Microtox luminométeren, feldolgoztam oldott és összes fémtartalomra ICP-OES gépen, és illékony szerves vegyületeket is meghatároztunk GC-MS készüléken.



5. ábra: 2012.07.10-én vett minták EC50 értékei

A mintázata a toxicitás lefutásának hasonló az előző mintavételi alkalomhoz (5. ábra). A Flash eljárás ismét toxikusabbnak találta a befolyó mintát, majd gyorsabb toxicitás csökkenést mutat az elfolyóig, mint a Microtox készüléken mért adatok.

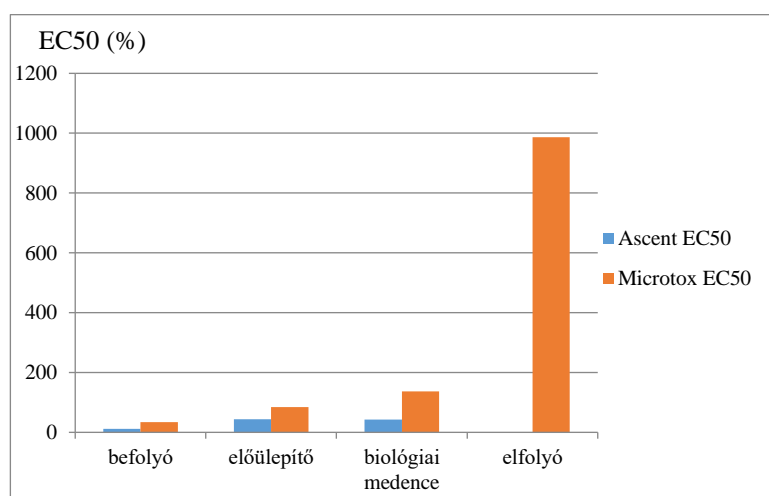
A harmadik mintavétel 2012.07.25-én 12 órakor történt. A meleg nyári időben (átlaghőmérséklet: 22°C) a mintázást megelőző délután 16 órától több részletben 24mm csapadék hullott le a régióban. A záportározó 65%-osan megtelt, de közvetlen az elfolyóban nem vezettek el belőle vizet. A tisztításra feladott szennyvíz azonban közel 10.000m<sup>3</sup>-el volt több az átlagnál (1. táblázat). A mintákat feldolgoztuk Ascent és Microtox luminométeren toxicitásra, valamint oldott és összes fémtartalomra is.



6. ábra: 2012.07.25-én vett minták EC50 értékei

A toxicitás a két eljárással a befolyó és előüleptetőből vett mintáknál közel azonos. A kinetikus módszer a biológiai medencéből vett mintát ugyanolyan toxikusnak találta, mint a befolyó szennyvizet (6. ábra), az elfolyó szennyvizet azonban már nem találta toxikusnak. A Microtox készülék a biológiai medencétől mérte a minták toxicitásának csökkenését.

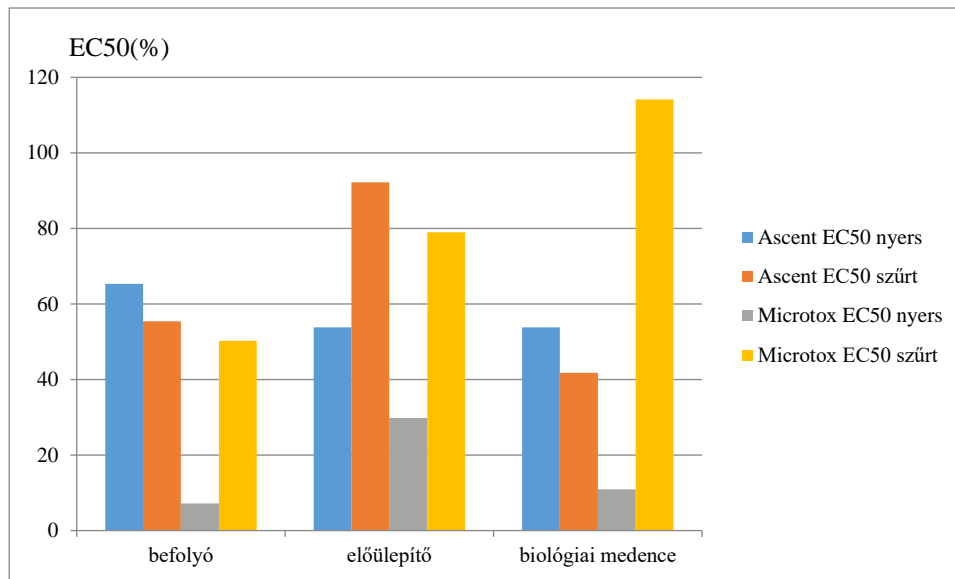
A negyedik mintavétel 2012.08.22-én 12 órakor történt. Aszályos forró nyári időszakban történt a mintázás, az átlaghőmérséklet 26°C volt. A mintákat feldolgoztuk Ascent és Microtox luminométeren toxicitásra, valamint oldott és összes fémtartalomra is.



7. ábra: 2012.08.22-én vett minták EC50 értékei

A kinetikus eljárás szerint a befolyó szennyvíz erősen toxikus, az előüleptetőben és a biológiai medencében már csökkenő és közel azonos mértékű toxicitást mutat, majd az elfolyó, tisztított szennyvizet már egyáltalán nem találta toxikusnak (7. ábra). A Microtox követi az eddigi tisztítási mintázatot, azaz a befolyó toxikus szennyvíz a tisztítási folyamatban előrehaladva fokozatosan csökkenő toxicitást jelez.

Az ötödik mintavétel 2012.10.09-én 12 órakor történt. A napi átlaghőmérséklet 11 °C volt és 2mm csapadék hullott a mintázást megelőző napon. A mintákat feldolgoztuk Ascent és Microtox luminométeren nyers és szűrt minták toxicitására, valamint oldott és összes fémtartalomra is.

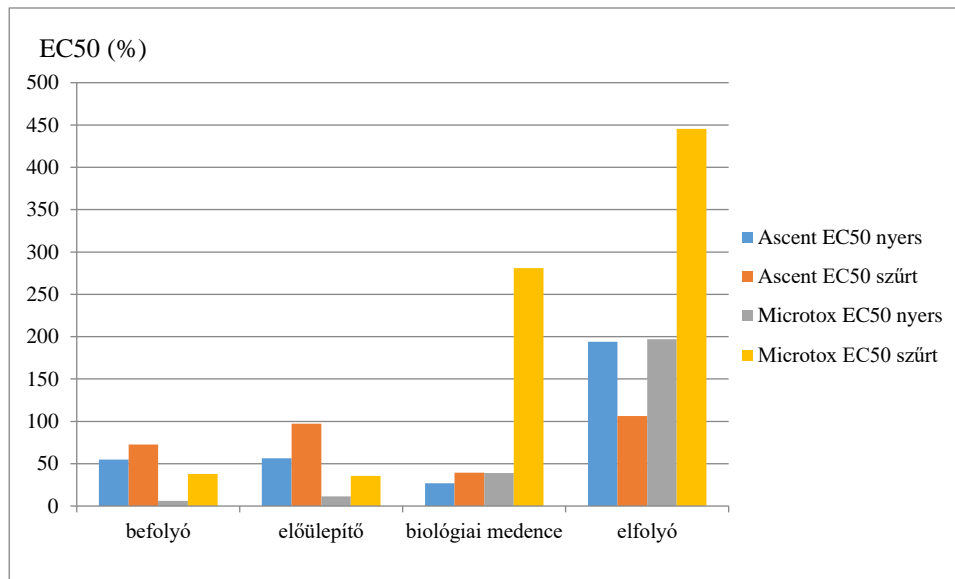


8. ábra: 2012.10.09-én vett minták EC50 értékei

A 8. ábrán az elfolyó szennyvíz adatait nem tüntettem fel, mivel a túl magas, és már nem toxikus adatok nehezítenék az előző műtárgyakon vett minták eredményeinek értékelését. Az Ascent luminométer a szűrt és nyers minták esetében is toxikusnak találta mindhárom műtárgyon vett mintát. A kinetikus eljárás képes a színes és szilárd lebegő részecskékkel rendelkező minták toxicitását közvetlenül mérni. Két esetben a szűrt mintát találta toxikusabbnak (befolyó és biológiai medence), az előülepített és elfolyó mintában pedig a szűrt minta volt kevésbé toxikus (11. melléklet). A Microtox készüléken mért adatok szerint a hagyományos szűrt kezeléssel mért toxicitás követi az eddigi mintavételeknél tapasztalt irányt. A befolyó szennyvíz a telepen áthaladva folyamatosan megtisztul és lecsökken a toxicitása műtárgyról műtárgyra haladva. A szűretlen mintánál látható, hogy a hagyományos eljárás nem tudja kezelni a szuszpendált részecskék jelenlétét a mintában, és hamis úgynevezett virtuális toxicitást ad ilyen esetekben. A biológiai medencéből vett mintánál jól megfigyelhető ez a jelenség, mivel kifejezetten sok eleveniszapot tartalmaz, a toxicitása pedig a készülék szerint magas. Szűrt mintánál ugyanezen a műtárgyon nem kaptunk toxikus értéket.

A hatodik mintavétel 2012.10.25-én 12 órakor történt. A napi átlaghőmérséklet ekkor 9,5 °C volt. A biológiai medence a 19°C hőmérsékletet még tartotta. A mintákat feldolgoztuk Ascent és Microtox luminométeren nyers és szűrt minták toxicitására, valamint oldott és összes fémtartalomra.

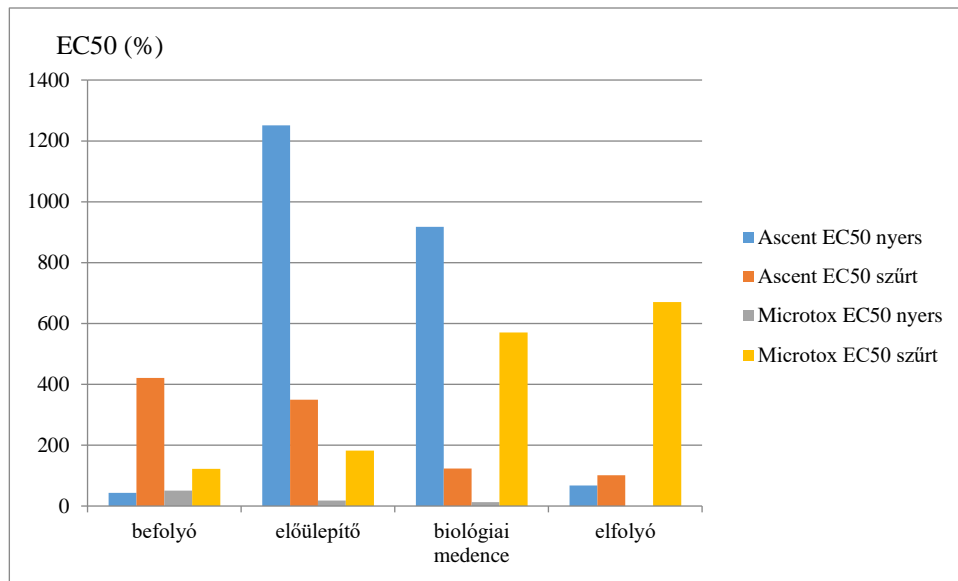




9. ábra: 2012.10.25-én vett minták EC50 értékei

A kinetikus eljárással mért adatsorok alapján a biológiai medencéből vett minta toxikusabb, mint a befolyóból és előüleptetőből vett minta, nyers és szűrt mintára egyaránt (9. ábra). A szűrt minták az első három műtárgyon kevésbé toxikusak a nyers mintához viszonyítva, az elfolyónál pedig megfordul a trend és a szűretlen minta a kevésbé toxikus. A Microtox szűrt mintái a befolyóból és előüleptetőből vett minták esetén közel azonos toxicitást mért, majd az eddigi trendeket követve a biológiai medencéből és az elfolyóból vett minták már egyre kevésbé toxikusak. A szűretlen, nyers minták ebben az esetben is hamis toxicitást adnak a Microtox készüléken, a lebegő szuszpendált szilárd részecskék miatt.

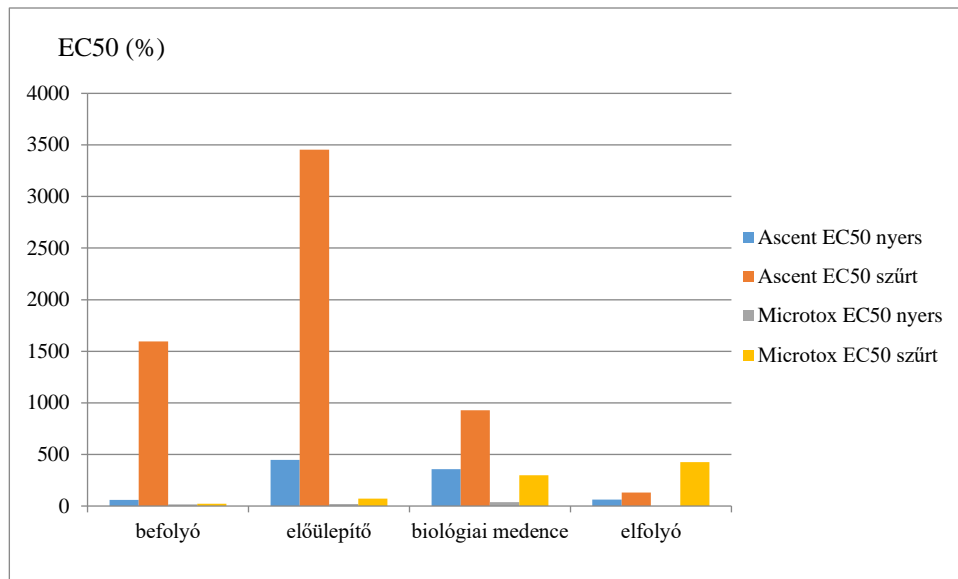
A hetedik mintavétel 2012.11.06-án történt 11 órakor. Az átlaghőmérséklet 6°C volt, előző napon 43mm csapadék esett le a régióban. A biológiai medence hőfoka erőteljesen csökkent, már csak 14,5 °C volt. A záportározó 90%-osan feltelt és közvetlenül is ment ki csapadékvízzel hígított, mechanikailag tisztított szennyvíz a befogadóba. A mintákat feldolgoztuk Ascent és Microtox luminométeren nyers és szűrt minták toxicitására, oldott és összes fémtartalomra, valamint illékony szerves vegyületeket is kimutattunk.



10. ábra: 2012.11.06-án vett minták EC50 értékei

Az Ascent készüléken mért adatok esetében a nyers, szűretlen minták alapján a befolyó szennyvíz toxikus, az előülepítőből és biológiai medencéből vett minták már nem toxikusak, az elfolyó szennyvíz pedig újra toxikus (10. ábra). A szűrt mintákon mért adatokon már nem követhető nyomon ugyanez a tendencia. Ez alapján a befolyótól növekszik a toxicitás az elfolyóig. Microtox készüléken, hagyományos módszer alapján mért szűrt adatsorok szerint a toxicitás folyamatosan csökken a telep hosszkeresztmetszeten előre haladva. Érezhető az adatokon a csapadékvíz hígító hatása. Szűretlen minta ismét hamis toxicitási adatokat ad a minta zavarosságának függvényében.

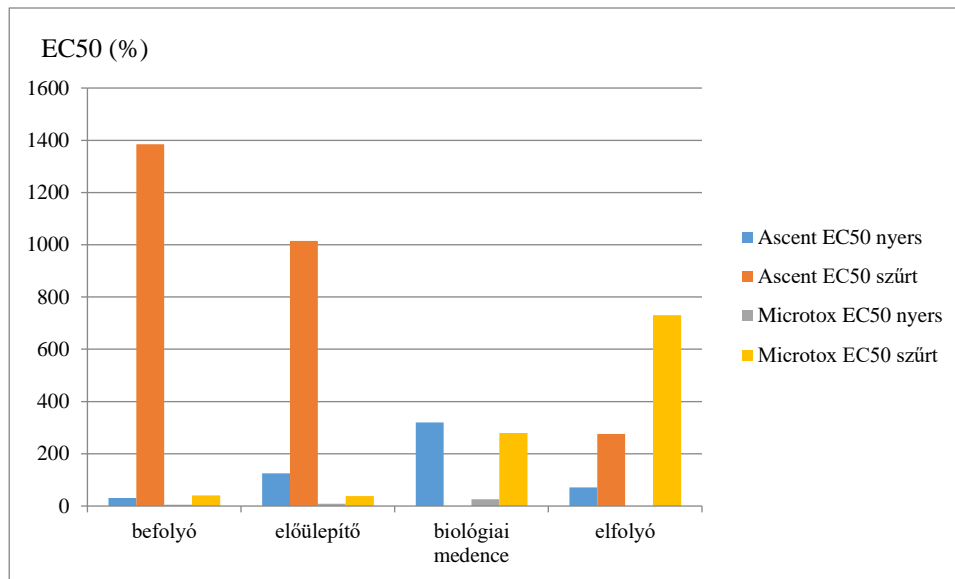
A nyolcadik mintázás 2012.12.07-én 11 órakor történt. Az átlaghőmérséklet - 5°C, a biológiai medence 11,9 °C volt. A mintákat feldolgoztuk Ascent és Microtox luminométeren nyers és szűrt minták toxicitására, oldott és összes fémtartalomra, valamint illékony szerves vegyületeket is kimutattunk.



11. ábra: 2012.12.07-én vett minták EC50 értékei

A kinetikus módszer alapján a szűrt mintákból a befolyótól az elfolyóig növekszik a toxicitás, az előülepített mintára kiugróan magas EC50 értéket kaptunk (11. ábra). A szűretlen, nyers minták alapján a befolyó és elfolyó toxikus, az előülepítőtől és biológiai medencéből vett minta pedig nem toxikus. A hagyományos eljárás esetében a befolyótól folyamatosan csökken a toxicitás az elfolyóig. A szűretlen minták esetében pedig továbbra is hamis toxicitási adatokat ad a Microtox készülék a minták zavarossága miatt.

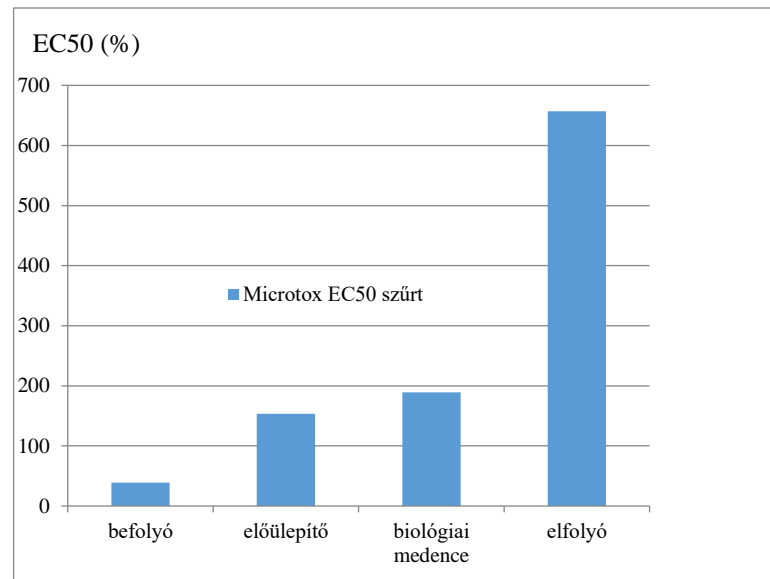
A kilencedik mintázás 2012.12.10-én 11 órakor történt. Az átlaghőmérséklet -4°C, a biológiai medence hőfoka pedig 11 °C volt. A mintázás előtti napon havazott, 5cm vastagságú hótakaró esett le a környékre. A mintákat feldolgoztuk Ascent és Microtox luminométeren nyers és szűrt minták toxicitására, valamint oldott és összes fémtartalomra is.



12. ábra: 2012.12.10-én vett minták EC50 értékei

A Flash eljárás alapján mérve a szűrt minták nem toxikusak (12. ábra). A szűretlen, nyers minták feldolgozása alapján a befolyó és kisebb mértékben az elfolyó toxikus, az előülepitőből és biológiai medencéből vett minták nem toxikusak. Microtox készüléken mért adatok alapján a szűrt mintasorban a befolyó és az elfolyó minta azonos mértékben toxikus, majd az elfolyóig folyamatosan csökken a toxicitás. Szűretlen minták ismét hamis toxicitási adatokat szolgáltatottak.

A tízedik mintavételi alkalom 2013.02.22-én 11 órakor történt. Az átlaghőmérséklet  $-4^{\circ}\text{C}$ , a biológiai medence hőmérséklete  $11,5^{\circ}\text{C}$  volt. A mintázást megelőző napon 5cm vastag hótakaró fedte be a környező településeket. Előző napokban is többször havazott, a téli hidegben a lassan olvadó csapadék azonban elérte a telepet. Jelentős mennyiségű szennyvizet adtak fel tisztításra aznap a telepen, a záportároló szintje 54%-on volt. A mintákat feldolgoztuk Microtox luminométeren toxicitására, valamint oldott és összes fémtartalomra is.



13. ábra: 2013.02.22-én vett minták EC50 értékei

A Microtox készüléken elvégzett vizsgálatok alapján, a toxicitás ismét folyamatosan csökken a befolyótól az elfolyóig (13. ábra).

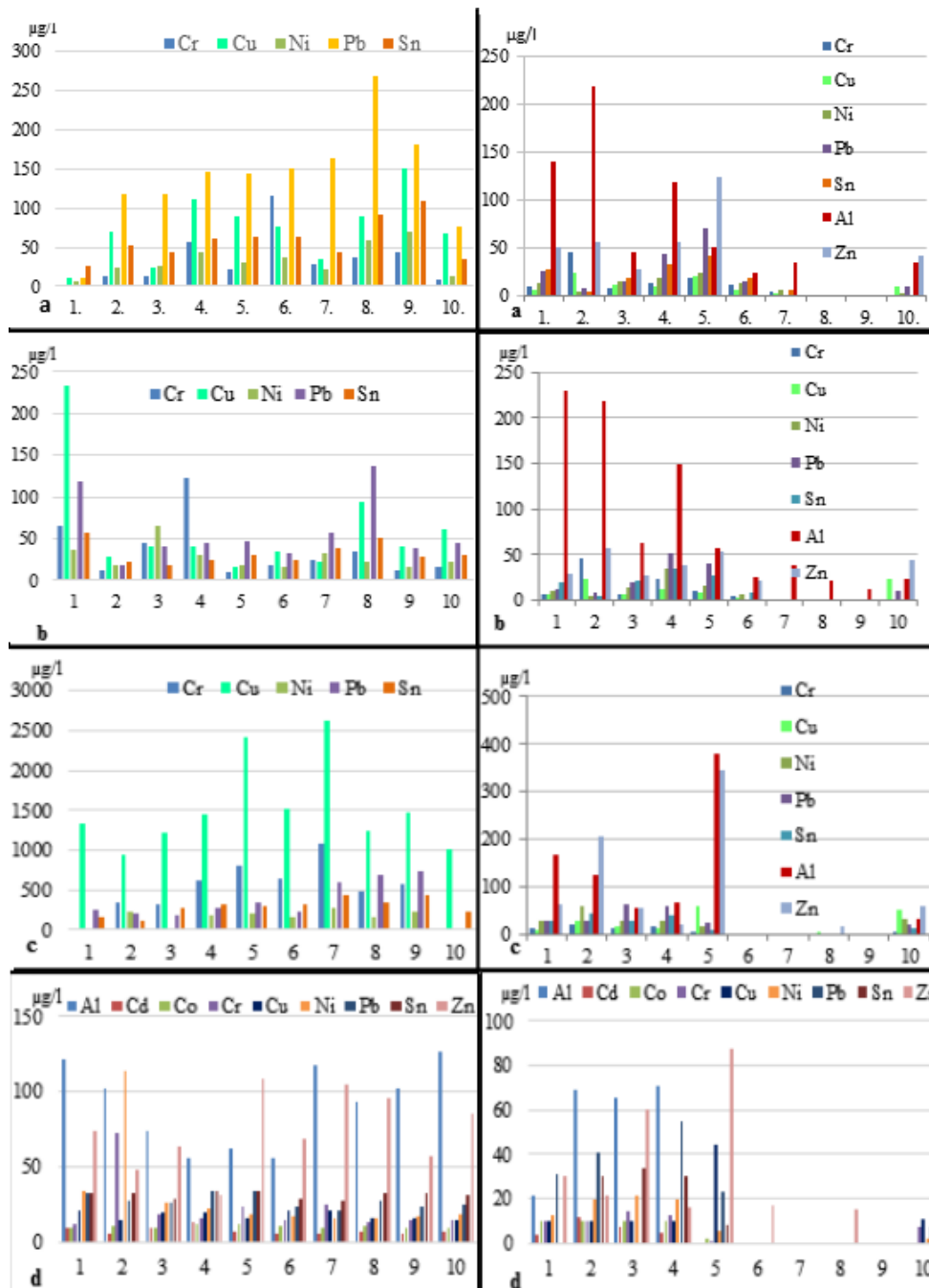
A Microtox készüléken hagyományos protokoll alapján (szűrt minták) mért toxicitási adatok alapján jól követhető a telep tisztítási dinamikája. A szűretlen mintákon is nyomon követhető a tisztítási séma a minták zavarosságának figyelembe vételével. A befolyó mintáktól a biológiai medencéből vett mintáig egyre erősebb az eleveniszap növekvő jelenléte miatt a zavarosság. A meteorológiai viszonyokat jól tükrözik a készülék által mért adatok. Az Ascent készüléken kinetikus eljárással mért szűretlen minták adatai a nyári mintavételek esetében követik a Microtox által mért adatokat. Az őszi és téli mintavételek feldolgozásánál azonban sok esetben a kifolyó szennyvizet találja toxikusabbnak a befolyó szennyvíznél. Az előüleptetőből és biológiai medencéből vett mintákat a téli időszakban pedig nem találta toxikusnak. A szűrt mintákon végzett mérések tovább nehezítik a kinetikus eljárással mért toxicitás értelmezését, mivel a hideg időszakban három alkalommal megfordul a toxicitás változása és a befolyótól az elfolyóig nő az adatok alapján a toxicitás. Analitikai mérésekkel kerestem a választ a toxicitás változó lefutására.

## 4.2. Nehézfémek a kommunális szennyvízben

A szennyvíz összetételét tekintve egy komplex kémiai-biológiai rendszer. Benne különféle szerves és szervetlen szennyező anyagok találhatók oldott-, kolloid-, valamint partikulált formában. Települési szennyvizek általában igen kis koncentrációban tartalmazznak fémszennyezőket, de a tisztítási folyamat során megkötődnek, és a képződött biomasszában felhalmozódnak. A mintákat a négy műtárgynál közel azonos időben vettem le, így közvetlen összevetésük nem lehetséges. A szennyvíztisztítás egy dinamikusan működő rendszer, ahol a különféle műtárgyak esetén a tartózkodási idő nagymértékben változó. Azonban az eltérő csapadék- és hőmérsékleti viszonyok mellett vett mintákkal a szennyvíztisztító működését, tisztítási hatásfokát a telep hosszszelvényén keresztül tudtam elemezni. A nehézfémek, mint réz, kobalt, kadmium és cink számos kozmetikai és gyógyászati készítményből (samponok, arckrémek, szappanok, arcfestékek, szemfestékek, rúzsok) kimutathatóak ppm mennyiségben, jelenlétüket a kőolajszármazékokhoz kötik (*Ayenimo és mtsai. 2010*). A csatornarendszerbe vezető fémek felületkezelésével foglalkozó vállalat is az előkezelt szennyvizét, amelynek a cink és réztartalma jelentős. A megyeszékhelyen több nagy ipari vállalat is található még, melyek fő profilja, elektronikai termékek gyártása, gépgyártás, járműipar. Elvezetett, tisztított szennyvizük hozzájárulhat a szennyvíz fémtartalmának növeléséhez. Benzinkutak, autómosók elfolyó vize szintén további potenciális szennyezőforrás. Az alumínium megtalálható minden élelmiszertermékben, mint kukorica, sárga sajt, só, gyógynövények, fűszerek, tea és csapvíz (*Ochmański & Barabasz 2000*). Előszeretettel alkalmazzák különféle kozmetikai termékekben, mint: dezodorokban, izzadásgátlókban, borotválkozás utáni készítményekben, arckrémekben, napozószerekben, babaápolási készítményekben. A kozmetikumokban leggyakrabban az alumínium sókat alkalmazzák pórusösszehúzó, verejtékcsökkentő, vérzéscsillapító tulajdonságuk miatt. (*Darbre 2006*). Gyógyszerek is tartalmazznak alumínium alapú készítményeket és sókat, gyomorsav csökkentőként a savlekötőkben, és kötőanyagként a vény nélkül kapható fájdalomcsillapítóknál (*Reinke 2003*). A mosószerekben a vázanyagként használt zeolitok alumíniumtartalma jelentős, szerepük kettős egyrészt a vizet lágyítják, másrészt a mosószerek káros foszfáttartalma csökkenthető alkalmazásukkal (*Boros 2004*).

Az elemanalízis során alumínium, kadmium, kobalt, króm, réz, mangán, nikkel, ón, ólom és cink meghatározását végeztem el egyidejűleg (3-4. melléklet). Minden esetben feldolgoztam a mintákat összes és oldott fémtartalomra egyaránt. Az összes fémtartalom mérésekor a mintát szűrés nélkül roncsoltam a megadott vegyszerekkel. Oldott fémtartalom mérése esetén az előkészítés első lépésében egy 0,45 $\mu$ m-es fecskendőszűrőn átszűrtem a mintákat, majd a vegyszerek hozzáadása után elvégeztem a mikrohullámú feltárást.

A minták pH értéke közel állandó 6,7-7,7 között mozgott neutrális tartományban. Az alumínium és cink olyan nagy mennyiségben van jelen a többi fémhez képest a befolyóban, az előülepített mintákban és a biológiai medencéből vett mintákban, hogy a grafikonon aránytalanság miatt nem ábrázoltam őket az összes fémtartalom esetén. A mangán adatait az ábrák jobb átláthatósága és a tesztszervezetre mutatott csekély toxicitása miatt hagytam el. A kadmium és a kobalt mennyisége elhanyagolható volt a kimutatásban (0-20 $\mu$ g/l között). A 14. ábrán párhuzamosan műtárgyanként ábrázoltam az összes és oldott fémkoncentrációkat. A grafikonok elemzése az oldott és összes fémtartalom vizsgálata fejezetekben található.



14. ábra: Összes (bal oldal) és oldott (jobb oldal)- fémtartalom a szennyvízben: a befolyó, b előülepítőből vett, c biológiai medencéből vett, d elfolyó szennyvíz mintákból. A vízszintes tengelyen a számok a mintavételi alkalmakat jelölik. Függőleges tengelyen a fémek koncentrációja található  $\mu\text{g/l}$ -ben megadva.



#### 4.2.1. Oldott fémtartalom vizsgálata a szennyvízben

2. táblázat: A 2012. júniustól 2013. februárig történő tíz mintavétel során mért oldott fémkoncentráció (Min: a mért legalacsonyabb fémkoncentráció, Max: a mért legmagasabb fémkoncentráció, Med: medián koncentráció)

Koncentráció (µg/l)	befolyó			előülepítő			biológiai medence			kifolyó		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
<b>Al</b>	0	218	40	12	230	47,5	0	381	44	0	71	0
<b>Cd</b>	0	24	2	0	8	1,5	0	24	0	0	12	0
<b>Co</b>	0	14	4,5	0	20	2	0	20	4	0	10	1
<b>Cr</b>	0	46	9	0	46	5	0	21	1,5	0	14	4
<b>Cu</b>	0	24	8	0	24	6,5	0	58	9,5	0	44	10
<b>Mn</b>	0	24	11,5	0	24	11,5	3	87	26	0	51	6
<b>Ni</b>	0	24	9,5	0	34	5	0	57	21,5	0	21	4
<b>Pb</b>	0	71	13	0	52	9	0	63	22	0	55	3,5
<b>Sn</b>	0	41	13	0	34	6	0	44	9,5	0	34	2,5
<b>Zn</b>	0	124	34,5	0	57	29	0	345	37	0	87	16,5

Novembertől januárig a napi átlaghőmérséklet  $-5-6^{\circ}\text{C}$ , a biológiai medence hőmérséklete pedig  $11-14^{\circ}\text{C}$  között változott. Ebben az időszakban, a mintáknál az oldott fémtartalom jelentős vagy teljes csökkenését tapasztaltam (14. ábra). A bejövő fémek nagyrészt oldhatatlan állapotban voltak. Feltételezzük, hogy a hőmérséklet csökkenésével a csatornarendszer redukzív környezetében keletkező  $\text{H}_2\text{S}$  gáz oldhatósága a szennyvízben megnövekedik. A  $\text{H}_2\text{S}$  gáz az addig oldott állapotban lévő fémeket szulfid formájában kicsapja, és oldhatatlan állapotban tartja az iszapban. Az oldott fémtartalom koncentrációit a befolyótól az elfolyóig elemezve azt tapasztaltam, hogy a befolyó szennyvízben és az előülepítőben lévő mintákban az oldott fémkoncentráció csekély változást mutat. A biológiai medencében magasabb az oldott fémek koncentrációja, mint a befolyóban a medián és maximum értékek figyelembevételével. A kifolyónál, az utóülepítést követően a koncentráció csökken a befolyó mintához képest (2. táblázat). A befolyóban, magasabb koncentrációban jelen levő fémeknél nagyobb a csökkenés mértéke.

A Microtox hagyományos protokollja szerint a mintát a mérés előtt 0,45 $\mu$ m-es szűrőn kell átszűrni. Így az oldott fém koncentrációkat a Microtox készüléken mért 40 minta toxicitásával vettem össze. Az oldott fémtartalmat tekintve az alumínium és a cink mennyisége a meghatározó, a többi fém csak nyomnyi mennyiségekben van jelen. Kutatásomból táblázatba gyűjtöttem a különféle fémek EC 50 értékeit (3. táblázat).

3. táblázat: Fémek *Vibrio fischeri* tesztszervezettel kapott akut teszt adatai

<b>fém</b>	<b>EC 50 (mg/l)</b>	<b>szerzők</b>
Zn(II)	3,5 0,86 9,27 0,48 4,64 1,2 0,87	<i>Mortimer és mtsai.2008</i> <i>Fulladosa és mtsai.2005</i> <i>Kurvet és mtsai.2011</i> <i>Guéguen és mtsai.2004</i> <i>Teodovoric és mtsai. 2009</i> <i>Blaise és mtsai. 1994</i> <i>Abbondanzi és mtsai.2003</i>
Cu(II)	0,3 0,35 0,3 0,58 0,35 0,15 0,44	<i>Mortimer és mtsai.2008</i> <i>Fulladosa és mtsai.2005</i> <i>Kurvet és mtsai.2011</i> <i>Guéguen és mtsai.2004</i> <i>Hsieha és mtsai.2004</i> <i>Blaise és mtsai.1994</i> <i>Abbondanzi és mtsai.2003</i>
Cd(II)	7,965 10,9 31 52,51 10 16,5 1,36	<i>Guéguen és mtsai.2004</i> <i>Fulladosa és mtsai.2005</i> <i>Kurvet és mtsai.2011</i> <i>Teodovoric és mtsai.2009</i> <i>Hsieha és mtsai.2004</i> <i>Blaise és mtsai.1994</i> <i>Abbondanzi és mtsai.2003</i>
Cr(VI)	4,1 0,013 22 16	<i>Mortimer és mtsai.2008</i> <i>Guéguen és mtsai.2004</i> <i>Hsieha és mtsai.2004</i> <i>Blaise és mtsai.1994</i>
Co(II)	45,9	<i>Fulladosa és mtsai.2005</i>
Pb(II)	0,12 0,122 35,97 0,16	<i>Fulladosa és mtsai.2005</i> <i>Guéguen és mtsai.2004</i> <i>Teodovoric és mtsai.2009</i> <i>Blaise és mtsai.1994</i>
Ni(II)	3,64	<i>Abbondanzi és mtsai.2003</i>
Mn(II)	351,35	<i>Teodovoric és mtsai.2009</i>

A *Vibrio fischeri* tesztszervezet számára hatásos koncentráció értékét nem éri el a szennyvíz mintákban lévő oldott fémkoncentrációk. Az elfolyó mintákat egyetlen

esetben sem találta a baktérium toxikusnak. A befolyótól az elfolyóig az oldott fémtartalom koncentráció csökkenése kismértékű. Ezáltal feltételezhető, hogy az oldott fémtartalom alig játszik szerepet a minták toxicitásában. Nem hagyható természetesen figyelmen kívül a mátrixban zajló kölcsönhatások folyamata sem. A fémekről a különböző kutatások közölnek külön-külön EC50 értékeket, de nincs információnk a többféle formában előforduló változatos nehézfém összetétel additív és szinergikus hatásáról, melyeket a jelenlévő szerves szennyezők és eltérő fizikai környezet tovább módosít.

*Fulladosa és mtsai. 2005*-ben végeztek modellkísérleteket, ahol különböző fémvegyületek meghatározott koncentrációjú oldatait párosították össze és mérték a toxikus hatást Microtox készüléken. A különféle fém párok között találtak antagonista, szinergista, és additív hatást egyaránt. További kísérletekben (*Fulladosa és mtsai. 2005a*) fémek és az arzén mérhető küszöbérték toxicitását (EC20) határozták meg változó pH értékek (pH 6 illetve 7) mellett. A változó pH értékek mellett a Cr(VI) és az As(V) esetén nagyságrendben eltérő EC20 értékeket mértek. Meglepően alacsonynak találták a *Vibrio fischeri* Co(II), Cd(II), Cr(VI), As(V) szembeni érzékenységét. *Wium és mtsai (2009)* csapadékvíz toxikus hatását vizsgálva azt tapasztalta, hogy a mintához adott alumínium-ion (alumínium szulfát ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ )) neutrális pH értékek mellett megfelelő koncentrációban (2-10mg/l) csökkentette a toxicitást. 20mg/l koncentráció fölött a toxikus hatás újra jelentkezett.

#### 4.2.2. Összes fémtartalom vizsgálata a szennyvízben

4. táblázat: A 2012. júniustól 2013. februárig történő tíz mintavétel során mért összes fémkoncentráció (Min: a mért legalacsonyabb fémkoncentráció, Max: a mért legmagasabb fémkoncentráció, Med: medián koncentráció)

	befolyó Koncentráció (µg/l)			előülepítő Koncentráció (µg/l)			biológiai medence Koncentráció (µg/l)			kifolyó Koncentráció (µg/l)		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
<b>Al</b>	335	7984	1183	340	16963	1626,25	70600	145462,5	117118,8	56	126	97,5
<b>Cd</b>	0	27	7	0	21,25	7,5	0	175	0	6	13	7
<b>Co</b>	0	33	0	0	15	0	0	200	0	9	12	10,5
<b>Cr</b>	0	115	30	8,75	122,5	21	0	1075	531	12	72	15
<b>Cu</b>	11	151	73,5	16,25	233,75	41	950	2625	1381	14	21	18
<b>Mn</b>	10	294	69,5	55	226,25	86	650	2687,5	1631	24	95	39
<b>Ni</b>	6	69	34	15	65	23	0	1075	531	16	114	18
<b>Pb</b>	10	316	144,5	18,75	137,5	44	950	2625	1381	21	34	27
<b>Sn</b>	26	108	62	18,75	56,25	29	112,5	425	300	28	34	32,5
<b>Zn</b>	113	16141	320	178,75	2440	378	11363	34588	15225	31	108	71

Az összes fémtartalom eredményei közül (4. táblázat) legmagasabb értékben az alumínium van jelen 0,3-8 mg/l közötti értékekben mozogva a befolyó szennyvízben. Csökkenő mennyiségben a cink a következő elem, mely egy esetben, nagy koncentrációban is kimutatható volt (16141µg/l). A csapadék hígító hatása kismértékben megfigyelhető az összes fémtartalom koncentrációján a november 6-án vett befolyó szennyvíz mintában (7. alkalom, 1. táblázat).

Az előülepített szennyvízben a megemelkedett összes alumínium koncentráció a szimultán vegyszeres foszforeltávolításból is adódik. A telepen az előülepítő medencékben és a biológiai medencébe is történik alumínium-szulfát adagolás.

A biológiai medencéből vett mintában magas az eleveniszap mennyisége, az összes fém koncentrációja is jelentősen növekedett. A biológiai medence végén levett nagy mennyiségű eleveniszapot tartalmazó mintákban az összes fémtartalom feldúsulásának mértékét a befolyóhoz képest, az 5. táblázatban foglaltam össze:

5. táblázat: A vizsgált fémek akkumulációs faktora a befolyótól a biológiai medencéig

<b>Fém</b>	Fémek feldúsulása a szennyvízben a befolyótól a biológiai medencéig
<b>Al</b>	89*
<b>Zn</b>	77*
<b>Cu</b>	36*

A bejövő nehézfémek a szennyvíztisztítás során a toxikus szerves anyagokhoz hasonlóan az iszapban koncentrálnak. A szennyvízben lévő fémek biológiai folyamatok révén (bioszorpció, bioakkumuláció) beépülnek a biomasszába. A bioszorpció által a toxikus fémek vagy más szennyező anyagok élő vagy élettelen biomassza felületéhez való kötődése passzív, metabolizmustól független módon történik. A sejtfelszínt alkotó biopolimerekhez való reverzibilis kötődés fizikai adszorpción, ioncserén, kelát- és komplexépződésen alapul. A bioakkumuláció toxikus fémfelvételt jelent élő sejtekbe (*Kaur és mtsai. 2002*). A ko-precipitáció révén pedig a nehézfémek az oxidatív környezetben kiváló vas-hidroxid pelyhekhez adszorbeálódnak és kiülednek (*Koppe és mtsai. 2008*).

Az összes fémtartalom értékeit elemezve azt tapasztaltam, hogy a fémek koncentrációja jelentősen csökken a befolyótól az elfolyó, tisztított szennyvízig (4. táblázat). A legnagyobb mértékben az alumínium, a cink és a réz mennyisége csökkent, mivel ezek voltak a bejövő szennyvízben, a legmagasabb koncentrációban jelen. Az elfolyó víz összes fémkoncentrációja, a 28/2004. (XII. 25.) *KvVM rendelet* befogadó szerinti legszigorúbb határértékének paramétereit teljesíti (6. táblázat).

6. táblázat: A szennyvizek befogadóba való közvetlen bevezetésére vonatkozó, legszigorúbb kibocsátási határértékek (28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet)

Határérték (µg/l)				
Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
200	500	50	500	1000

Az összes fémtartalom magában foglalja az oldott fémformákon kívül a szuszpendált állapotban lévő pelyheket és a biológiailag inert formában a sejtekben vagy sejtfalhoz kötődő részeket is. A kinetikus eljárás lehetővé teszi a minta toxicitásának közvetlen szűrés nélkül való mérését. A 36 minta összes fémtartalom koncentrációit összevettem az Ascent készüléken mért EC50 értékekkel. Az adatsorok között nem találtam összefüggést. A szennyvízben az összes fémtartalom a bejövő szennyvíztől a biológiai medencéig növekszik. Az Ascent készüléken mért toxicitási adatoknak a befolyótól az elfolyóig változó dinamikája nem köthető a kimutatott fémek mennyiségéhez. A biológiai medencéből vett minták összes fémtartalmát vizsgálva, a réz és az ólom 1 mg/l, a cink 15 mg/l feletti medián értékben volt kimutatható (4. táblázat), amely meghaladja az adott fémek hatásos koncentráció értékeit (3. táblázat). Azonban a baktérium csak négy esetben találta közepesen toxikusnak a mintákat.

Nincs pontos információnk a nem oldott fémtartalomban milyen arányban oszlik meg a biológiailag inaktív és a szuszpendált rész. Feltételezhető azonban a fémkoncentrációk és a toxicitási adatok alapján, hogy a biológiailag kötött rész van nagyobb arányban, a mintákban. A szuszpendált fémek toxicitása ugyanis a szakirodalmi adatok alapján jelentős lehet.

A szuszpendált állapotban lévő oldhatatlan formák toxicitása a szakirodalom alapján főként cink esetén számíthatunk, míg réz esetén csak a nanoszemcsék mutattak toxikus hatást. *Heinlaan és mtsai. (2008)* ZnO, és CuO normál és nano méretű szuszpenzióját valamint az adott fémionok oldott formájának toxicitását vizsgálták Ascent készüléken. A cink minden formában erősen toxikus volt (1,1-1,8 mg/l EC50). A rézoxid nem volt toxikus (EC50 = 3811 mg/l), a nano közepes - (79mg/l), az oldott réz (1,6 mg/l) erős toxicitást mutatott. Mortimer és társai (2008) szintén a normál és

nano ZnO és CuO szuszpenzió toxicitását mérte Flash eljárással BioOrbit készüléken és a ZnO formákat találták toxikusnak mindkét formában (EC50=4,3mg/l normál ZnO; és EC50=4,8mg/l a nano ZnO). A normál CuO 3894 mg/l, a nano 68,1 mg/l koncentrációnál adta az EC50 értéket.

Az összes fémtartalom adatait elemezve látható, hogy a kifolyó tisztított szennyvízben a fémek koncentrációja nem haladja meg a 120µg/l értéket. A Flash eljárás három alkalommal közepesen toxikusnak találta az elfolyó szennyvizet (EC50=63-70). Ezek az adatok, azonban a fémek koncentrációjával nem hozhatók összefüggésbe.

További kutatásomban az iszap fémtartalmát vizsgálva igazoltam, hogy a fémek a szennyvíztisztítás során az eleveniszapban halmozódnak fel és a kezelt iszappal jutnak ki újra a biológiai körforgásba.

#### **4.2.3. Iszap fémtartalmának vizsgálata**

A mért összes fémtartalom a befolyó mintától kezdve a biológiai medencében vett mintáig jelentős mértékben feldúsul. Mintát vettem a telepen az iszaptól három helyen elemzésre, hogy igazoljam a fémek iszapban történő feldúsulását (7. táblázat). Az előüleptető után elválasztott primer iszap volt az első minta. A biológiai medencéből elvett fölösiszap volt a második minta. A primer- és fölösiszapból anaerob biogáz kezelése után centrifugált iszap pedig a harmadik minta. Az iszap a telepről Náraiiba kerül komposztálásra, amelyet ezután mezőgazdasági felhasználásra kihelyeznek.



7. táblázat: Iszapminták fémtartalma (mg/kg)

	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn	Mo
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
primer iszap	8022,07	2,56	4,58	28,78	127,08	84,33	11,51	36,14	16,10	714,18	8,21
fölös iszap	8292,82	2,59	4,02	27,01	126,53	70,88	12,84	36,21	14,94	721,36	8,52
centrifugált iszap	8156,86	2,57	4,57	32,21	145,50	78,43	12,93	38,00	15,86	855,43	8,21

Az 50/2001. (IV. 3.) Kormányrendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól részletezi az szennyvíz iszapokban megengedhető legmagasabb fémtartalmat az 5. mellékletben (Szennyvíziszapban és szennyvíziszap komposztban megengedett mérgező elemek és káros anyagok határértékei mezőgazdasági felhasználás esetén). Alumíniumra nincs határérték, a cink és réz esetében 1000mg/kg iszapban és 750 mg/kg komposztban, nikkkel esetében 200mg/kg iszapban és 100 mg/kg komposztban. Ez alapján a bevizsgált mindhárom iszap megfelel a követelményeknek.

### 4.3. Illékony szerves vegyületek értékelése

Három különböző alkalommal vett, összetartozó mintasorozatot választottam ki, az illékony szerves szennyezők minőségi analizésére. A kiválasztásnál ismét fontos szempont volt az abiotikus paraméterek hatása a szennyezők előfordulására és bomlására, ezért egy nyári meleg alkalom (1. táblázat: 2. alkalom), egy erősen csapadékos időben történő mintázás (1. táblázat: 7. alkalom) és egy téli alkalom mintái (1. táblázat: 8. alkalom) kerültek feldolgozásra. A mintákat közel azonos időben vettem le a négy műtárgynál, így azok közvetlen összevetése nem lehetséges. A szennyvíztisztítás folyamata egy dinamikusan működő rendszer. A beérkező szennyvíz az előüleptetőben pár órát, a biológiai medencékben pedig napokat tartózkodik, majd tisztítva távozik a telepről a befogadó Perint patakba. A különböző évszakokban eltérő csapadék- és hőmérsékleti viszonyok mellett vett mintákkal a szennyvíztisztító

működését, tisztítási hatásfokát a telep hossz-szelvényén keresztül lehet elemezni. A szennyvíz különböző komponenseit az 5 és 27,5 perces retenciós időtartományban tartalmazzák a feldolgozott kromatogramok. Az egyes mintákról készített össz-ion (total ion) kromatogramok (TIC) ezt a tartományt ábrázolják, a vízszintes tengely pedig mutatja a vegyületekhez tartozó retenciós időket (8-10. melléklet). Mennyiségi kimutatást nem tudunk végezni, azonban mennyiségi információnk van: a csúcsok (elúciós görbék) idő szerinti integrálja által megadott csúcs alatti területből. A csúcs alatti terület arányos a vizsgálati minta komponenseinek mennyiségével (5-7. melléklet). Az alifás szénhidrogéneket kivettem a meghatározásból, mivel standard hiányában nehéz megállapítani a pontos szénatomszámot. Ezek a vegyületek a mosó és tisztítószerből származtathatóak. A kimutatott vegyületek közül több a háztartások napi rutinjából - mosás, takarítás, tisztálkodás - kerül a szennyvízbe. Beazonosításukat nehezíti, hogy a tisztálkodáshoz illetve takarításhoz, mosáshoz felhasznált készítmények összetevői a termékek csomagolásán hiányosan vannak feltüntetve. *Steinemann (2009)*, több tisztálkodási, - és mosószer illékony szerves összetételét vizsgálta GC-MS készüléken, jelezve tanulmányában, hogy a kimutatott vegyületek a termékek címkéjén és biztonsági adatlapján nem szerepelnek és sok esetben humán és környezeti kockázatot jelentenek. A csatornarendszerbe engedi több ipari nagyvállalat is szennyvizét, ami sok esetben megnehezíti a vegyületek származásának beazonosítását. Feltételezhető az is, hogy a beazonosított vegyület akár már a bejövő szennyvízben egy másik termék metabolitja. A kimutatott vegyületek felhasználásában, alkalmazásában és CAS szám szerinti besorolásában a *Pubchem* weboldal és a mosó- és tisztítószer-összetevők adatbázisa a *DID-jegyzék* segített.

#### 4.3.1. Nyári minták eredményeinek értékelése

A nyári mintavételezésnél az átlaghőmérséklet 24,5°C a biológiai medence hőmérséklete 25°C-os volt. A három alkalom közül ezekben a mintákban volt a legkevesebb kimutatható és beazonosítható vegyület, összesen 21 db (5. melléklet). Ha felhasználás és származás alapján csoportosítjuk őket, akkor lehetnek detergensok, íz és illatanyagok, oldószerek és különféle metabolitok. A 8. táblázat szerves vegyület csoportokba foglalja a kimutatott illékony szerves szennyezőket. A táblázat alapján elemeztem a kimutatott illékony szerves vegyületeket felhasználásuk és bomlásuk alapján. Ahol lehetőség volt rá szakirodalmi adatok alapján megadtam kimutatási

koncentrációjukat szennyvizekben. Ezt követően ábrák segítségével elemeztem a vegyületek és vegyületsorozatok bomlási sémáját.

8. táblázat: Nyári időszakban vett szennyvízminták illékony összetevői

Csoport	Név	CAS
acetál	dietoximetán	462-95-3
	1,1-dietoxi-etán	105-57-7
alkaloid	koffein	1958.08.02
alkohol	1-butanol (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	71-36-3
	dihidro-mircenol	18479-58-8
	2-etil-hexanol (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O)	104-76-7
	3-hexadekanol (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O)	593-03-3
	1-hexadekanol (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O)	29354-98-1
aromás szénhidrogén	toluol	108-88-3
észter	n-etilpropionát	105-37-3
	n-propilacetát	109-60-4
	szek-butyl-acetát	105-46-4
	izo-butyl-acetát	110-19-0
	butyl-acetát	123-86-4
	izopropil-acetát	108-21-4
etoxi származék (alkohol-etoxilátok és metabolitjai)	2-(2-butoetoxi)-etanol	112-34-5
	2-(2-butoxi-etoxi)-etil acetát	124-17-4
	tripropilén-glikol	1638-16-0
	tetrapropilén- glikol- monometil-éter	20324-34-9
	2-propanol, 1-[1-metil-2-(2-propeniloxi)- etoxi]	55956-25-7
	1-butoxi-2propanol (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> )	5131-66-8

A beérkező szennyvízben mind a 21 vegyület megtalálható. A dietoxi -metánt egy közkezdvelt öblítőben mutatta ki *Steinemann (2009)*. Az 1,1-dietoxi-etánt a rum és whiskey ízanyagának összetevői közé tartozik, de a kozmetikai ipar is felhasználja oldószerként és illatanyagként. Üledékre nem adszorbeál, a vízi szervezetekben nem akkumulálódik. Felezési idejét 7,3 napra becsülték modellkísérletekben felszíni folyó és tó vízében (*TOXNET*). Ivóvízben, talajvízben, felszíni vízben, elfolyó szennyvízben és csurgalékvíz mintákban egyaránt megtalálható. Az acetált kimutatták rendszeresen több kommunális szennyvíztisztító rendszerben (Lake Tahoe, Blue Plains plant in Washington) az Egyesült Államokban (*Lucas 1985*).

A koffein üdítőkben, kávéban és teában található alkaloid, stimuláns hatású anyag, részben emberi kiválasztás útján került a szennyvízbe. Biológiailag könnyen lebomlik, a biológiai akkumulációja a vízi szervezetekben alacsony. A szennyvízben a koffein adszorbeálódik a szuszpendált szilárd anyagokra. A természetes vízben való lebomlás fotodegradációval és biológiai lebomlással történhet. Vízi mikrokozmosz vizsgálat során fotodegradációs bomlással 1,5 napos felezési időt mértek. A Rajna folyóban (Hollandia) 0,8 nap volt a bontása valószínűleg biológiai eltávolítási folyamatok révén (*Zoeteman és mtsai. 1980*). *Sui és mtsai (2011)* két pekingi kínai szennyvíztisztító telepen egy évig végzett mintavételezés során az elfolyó vízben átlagosan 108 ng/l koffein koncentrációt mértek *Hua és mtsai (2006)* kanadai szennyvíztisztító elfolyó szennyvizében egy év alatt 35-145 ng/l közötti koffein koncentrációt mértek. *Sim és mtsai (2011)* 12 települési szennyvíztisztító telep (0,052-3,18 µg/l), négy állattenyésztő telep szennyvíztisztítója (0,64-32,1 µg/l), négy kórházi szennyvíztisztító telep (0,359-298 µg/l) és négy gyógyszergyártó szennyvíz (0,014-9,38 µg/l) elfolyó mintáit elemezve a zárójelben közölt koffein koncentrációt mérték a Koreai Köztársaságban.

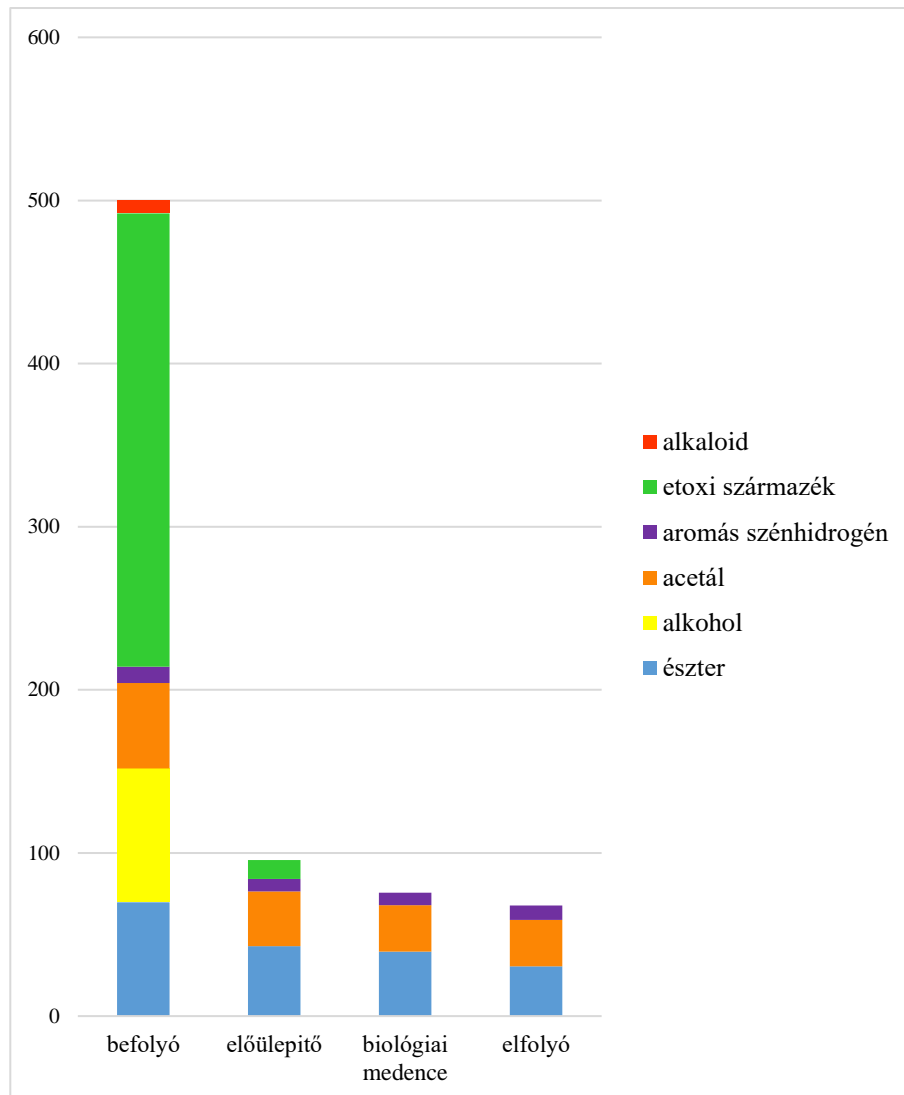
A toluol aromás vegyület, *Vibrio fischeri* tesztbaktériummal 9,91-51 közötti EC50 értékeket mértek Microtox készüléken. A nagyobb toxicitást természetes vízben mérték, a kisebbet ultratiszta vízben (*Lopes és mtsai.2012*). A vízi ökoszisztémák sérülékenyek az aromás petrokémiai anyagok toxikus hatására. A biokoncentrációs potenciálja mérsékelte, a szennyvízben nem hajlamos adszorbeálódni a szuszpendált szilárd részecskékre. A szennyvízbe egyrészt ipari üzemekből kerül, mivel előszeretettel alkalmazzák fémfelületek zsírtalanítására használt termékekben, másrészt a közlekedésből kerülhet bemosódással. A benzin összetevőiben megtalálható a toluol is, mint oktánszámnövelő adalékanyag a xilolok és benzol mellett. A toluol illékony szerves vegyületek közé tartozik. Bomlási folyamata így történhet a szennyvízből kipárolgással és viszonylag gyors fotooxidációs bomlással (13 óra), másrészt vizes vagy iszapos közegben anaerob vagy aerob úton, melyet a jelenlevő szennyezőanyagok nagymértékben befolyásolnak. Az aerob közegben a bomlási folyamatok felgyorsulnak (biológiai medence). Szennyvízben a biodegradációs felezési ideje a toluolnak aerob közegben 7-22 nap, így a telepen nagy valószínűséggel csak kis mértékben tud lebomlani, és a vízben oldott viszonylag kis mennyiség az elfolyó vízzel távozik

(Williams és mtsai.2000). Eriksson és mtsai (2003) kommunális szennyvízben mutatták ki toluolt 1,4 µg/l mennyiségben.

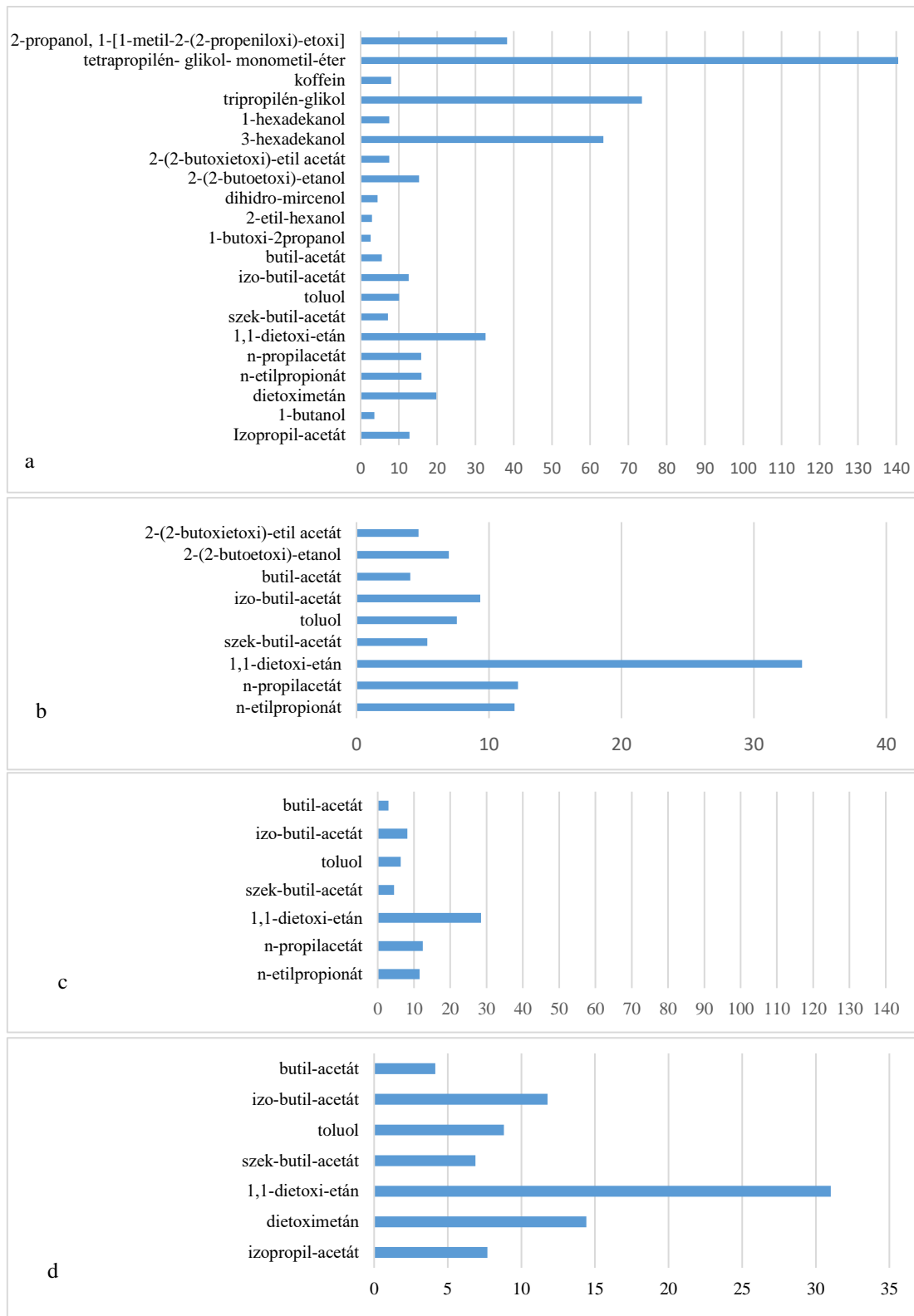
Az észterek jellemzően nem kötődnek a szuszpendált szilárd részecskékhez a szennyvízben és vízi szervezetekben nem akkumulálódnak. A propilacetát megtalálható az almában és körtében is, kozmetikai és tisztító szerekben is használt illatanyag. Jól biodegradálható, bár a mintákban az elfolyóban is kimutatható volt, nem hajlamos bioakkumulációra, enyhén toxikus anyag. 5 és 10 napos modellkísérletekben a n-propilacetát a biológiai lebomlásának mértéke 62% és 80% volt. Abiotikus bomlása hidrolízisen alapulva nagyon lassú folyamat. Az n-etilpropionát a friss citrusfélék és gyümölcslevek, whisky illóanyaga. Az izo-butil-acetát biológiai bomlása az 5 és a 20 napos modellkísérletekben 60% -os, 81% -os volt. A hidrolízise lassú folyamat neutrális tartományban. A butil-acetát sokféle gyümölcsben megtalálható, szintetikus élelmiszerízesítő fagyaltokban, sajtokban és süteményekben. Alkalmazzák kozmetikai és tisztítószerekben illatanyagként és oldószerként. A butil -acetát modellkísérletekkel vizsgált biológiai bomlása 5 és 20 napos kísérletekben 56 és 86% volt. Az izopropilacetát biológiai bomlása háztartási szennyvízben 5/10/15/20 nap után 61%; 72%; 74% és 76% -os mértékű volt (*TOXNET*). Jüttner (1992) Németországban vizsgálta a folyóvízben kimutatható illékony szerves szennyezőket, a felsorolt észtereket kimutatta festékgyártó üzemek és szennyvíztelepek bevezetése után is.

A kimutatott vegyületek közül az etoxi származékok a nem ionos detergensnek és azok metabolitjai közé sorolhatóak. A felsorolt etoxi származékok nem adszorbeálóak az iszaphoz a szennyvízben, biokoncentrációjuk a vízi élőlényekben mérsékelt és alacsony. Modellkísérletben a 2-(2-butoetoxi)-etanolnak aerob körülmények között a biológiai lebomlási sebessége 5 nap alatt 100% -os volt. 2-(2-butoxi-etoxi)-etil acetát vízben gyorsan bomlik, biológiai bomlási kísérletek alapján 6-11 nap alatt (*TOXNET*). Az alkoholok közé soroltam a dihidro-mircenol nevű terpenoid-alkoholt is, mivel a funkciós csoportja révén hasonló lebontást mutat az alkoholokhoz. A dihidro-mircenol friss citrus illatát előszeretettel alkalmazzák szappanok, mosószerek és légfrissítők esetében is. A DID jegyzék alapján a 3-hexadekanol és az 1-hexadekanol nemionos felületaktív anyagok. A cetilalkohol (1-hexadekanol) kozmetikumokban konzisztencianövelőként, enyhe emulgeáló, illetve nedvességmegkötő tulajdonsága miatt használják. Az emulziókhöz adagolt csekély mennyiségű cetilalkohol segíti a

krémek jobb beszívódását, csökkenti a zsíros utóérzetet a bőrön, bőrpuhító hatású. A két alkohol bioakkumulációja vízi élőlényekben mérsékelt, szennyvízben könnyen adszorbeálódnak az iszaphoz. A kommunális szennyvíztisztító telep aktivált iszapjának felhasználásával végzett 5 napos inkubációs vizsgálat során 28,0% -os volt a biológiai lebomlás mértéke (*TOXNET*). Az 1-hexadekanolt kimutatták textilipari és szerves vegyipari szennyvízmintákból, utakról elfolyó vizekben *Burse* és *mtsa* (1983). *Eriksson és mtsai* (2003) kommunális szennyvízben 63,1 µg/l mennyiséget mértek 1-hexadekanolból. Az 1-butoxi-2 propanolt nagy hatékonyságú ipari és háztartási tisztítószerekben (fém-tisztítók, ablaktisztítók, fürdőszobai és konyhai tisztítószerek, mosodai tisztítószerek) használják oldószerként. Biológiailag könnyen lebomló, a táplálékláncban nem halmozódik fel, a halakra és a vízi élőlényekre gyakorlatilag nem mérgező a gyártó biztonsági adatlapja alapján (*Dow Chemical Company*). Az n-butil-alkohol nem kötődik a szuszpendált szilárd részecskékhez a szennyvízben és vízi szervezetekben nem akkumulálódik, nem hidrolizál. Az n-butil-alkohol alkoholos italokban lévő szénhidrátok fermentációjának eredményeként jön létre, és különböző élelmiszerek illóanyagaiban is kimutatható. Egy folyóvízi tesztben az n-butil-alkohol biológia bomlása 5 nap alatt 33% -ot mutatott. *Yasuhara és mtsai* (1981) Japánban 318 ppb mértékben észleltek felszíni vízben n-butil alkoholt. A 2-etil-hexanol egy természetesen előforduló növényi illékony anyag, amelyet számos gyümölcsben azonosítottak (pl.: szőlő, áfonya). A szennyvízben nem kötődik a szuszpendált szilárd részecskékhez és bioakkumulációra sem hajlamos. A 2-etil-hexanol 135 óra alatt 100% -osan lebomlott a kommunális szennyvíz modellkísérletében. Ananerob körülmények között 90%-os bomlási eredményeket értek el 35-100 napos inkubációs idővel, változó hőmérsékleti viszonyok mellett. *Shackelford és mtsai* (1983) az Egyesült Államokban 4000 ipari szennyvíztisztító telep átfogó felmérésében 2-etil-hexanolt azonosítottak az alábbi ipari kategóriákban: gépipar (56,9 ppm); szerves vegyipar (11,1 ppm); gumifeldolgozás (6,1 ppm); festékgyártás (4,4 ppm); gyógyszeripar (3,5 ppm); növényvédőszer gyártás (2,1 ppm); ércbányászat (1,8 ppm); autósosók (1,0 ppm). A 2-etil-hexanolt kimutatták rendszeresen több kommunális szennyvíztisztító rendszerben (Lake Tahoe, Blue Plains plant in Washington) az Egyesült Államokban (*Lucas* 1985).



15. ábra: Nyári minták illékony szerves szennyezőinek vegyületcsoportonkénti megoszlása a csúcsalatti területek aránya alapján



16. ábra: Az illékony szerves vegyületek relatív mennyisége a befolyóban (a), előüleptetőben (b), biológiai medencében (c), és elfolyó szennyvízben (d)

A befolyó szennyvízmintában az illékony szerves szennyezők legnagyobb hányadát az etoxi származékok teszik ki (15. ábra). Ezek közül is a tetrapropilén- glikol-



monometil-éter, a tripropilén-glikol és a 2-propanol, 1-[1-metil-2-(2-propeniloxi)-etoxi] (16. ábra). Bomlásuk a nyári melegben gyors, az előülepítő után már nem mutathatók ki. *Traczyk és mtsai (2005)* szerint a nemionos felületaktív anyagokat (rövid és hosszú szénláncú etoxilátok és poli-etilén-glikolok) 85% hatékonysággal távolítják el az általuk vizsgált kommunális szennyvíztisztító telepek. Tapasztalataik szerint a biológiai lebomlás már megindult a csatornarendszerben. A nemionos felületaktív anyagok közül az alkohol etoxilátok eltávolítási hatékonysága közel 97,5% volt. Az alkohol-etoxilátok napjainkban a nemionos detergenszeknek a második fő csoportját alkotják a gyártás szempontjából, a lineáris alkil-benzol-szulfonátok után. *Szymanski és mtsai (2000)* szennyvíztelepen az alkohol-etoxilátok esetén 99,6 és 99,9% közötti eltávolítási hatékonyságot mértek, mely még a biológiai modell által megállapított értéknél (96,8%) is magasabb volt. A szombathelyi telepen az eltávolítási hatékonyságuk 100% a nyári melegben. Az alkoholok közül a 3-hexadekanol van jelentősebb mennyiségben a befolyó szennyvízben, de már az előülepítő mintájában sem voltak kimutathatóak a továbbiakban. A kis szénatomszámú alkoholok a biológiai bontásban résztvevő mikroorganizmusok elsődleges szubsztrátjai. A koffein és a dihidro mircenol az alkoholokhoz hasonlóan csak a bejövő mintában mutathatók ki, biológiai bomlásuk gyors folyamat a nyári melegben illetve a szennyvízben is megkötődhetnek a szuszpendált szilárd részecskéken. Az aromás szénhidrogének, az észterek és az acetálok a telepen végig kimutathatóak minden mintából. A toluol, az észterek, a kis szénatomszámú alkoholok, az etoxi származékok és az acetálok a talaj szerves szén-víz megoszlási hányados alapján (Koc: a vízdoldhatóság és oktanol-víz megoszlási koefficiens által becsülhető érték) a szennyvízben a vízfázisban maradnak. A toluol mennyisége csekély változásokat mutat a tisztítótelepen végighaladva. Az acetálok mennyisége a biológiai medencéig folyamatosan csökken, az elfolyóban azonban ismét a befolyó mennyiségével azonos mértékben mutattuk ki az 1,1-dietoxi-etánt. Az észterek folyamatosan csökkenő mennyiségben vannak jelen a befolyótól az elfolyóig (15. ábra). Az észtercsoportot tartalmazó szerves vegyületek viszonylag könnyen bothatóak biológiai úton (izopropil-acetát, n-etilpropionát, n-propilacetát, szek-butil-acetát, izo-butil-acetát, butil-acetát). A nyári melegben az illékony szerves szennyezők mennyisége már az előülepítőben közel ötödére csökken, a biológiai medencében is tovább fogy a mennyiségük (15. ábra). A nagy felületű műtárgyakon az illékony szerves vegyületek kipárolgási folyamata is növekedik a hőmérséklet emelkedésével. A kipárolgással eltávozott vegyületek a légkörben fotokémiai folyamatok során pár nap

alatt elbomlanak. Azok a vegyületek, amelyek minden mintában jelen vannak és a vízben nem adszorbeálódnak az iszaphoz, a telepen való tartózkodási időnél hosszabb biodegradálási folyamatokkal bomlanak. A befolyó toxikus szennyvíz (EC50=38) a nyári melegben, már az előüleptetőtől (EC50=215) folytatódóan egyik műtárgynál sem toxikus a baktérium számára (biológiai medence: EC50=361; elfolyó víz: EC50=375).

#### **4.3.2. Csapadékos időben vett minták eredményeinek értékelése**

A csapadékos időjárásnál előző napon 43 mm csapadék hullott le, az átlaghőmérséklet 6 °C, a biológiai medence hőmérséklete 14,5 °C volt. A záportározó 90%-osan feltelt a hirtelen lezúduló zápor és a félig egyesített csatornarendszer hatására. A befogadóba ezen keresztül közel annyi szennyvíz jutott ki aznap (15270m<sup>3</sup>), mint amennyit a telepre fel tudtak adni tisztításra (20347 m<sup>3</sup>). A mintákban 26 különféle vegyületet találtunk. Ebben a mintaciklusban találtuk a legszélesebb körű vegyülettípusokat: acetálok, aldehid, alkoholok, aromás szénhidrogének, észterek, etoxi származékok, ftalátok, éter, halogénezett szénhidrogén, oxigén tartalmú heterociklusos és szerves foszforvegyület (9. táblázat). A felhasználás és származás alapján detergens, oldószerek, íz és illatanyagok, tartósítószer, lágyítók, adalékanyagok és különféle metabolitok. A táblázat alapján elemeztük a kimutatott illékony szerves vegyületeket felhasználásuk és bomlásuk alapján. Ahol lehetőség volt rá szakirodalmi adatok alapján megadtuk kimutatási koncentrációjukat szennyvizekben. Ezt követően ábrák segítségével elemeztük a vegyületek és vegyületcsoportok bomlási sémáját.

9. táblázat: Csapadékos időszakban vett szennyvízminták illékony összetevői

Csoport	Név	CAS
acetál	1,1-dietoxi-etán	105-57-7
	dietoximetán	462-95-3
aldehid	dodekanal (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O)	112-54-9
alkohol	1-dodekanol (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O)	112-53-8
	dihidro-mircenol	18479-58-8
	mirisztillalkohol (C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O)	112-72-1
aromás szénhidrogén	toluol	108-88-3
	para-krezol (CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH))	106-44-5
	biszfénol A	80-05-7
észter	n-etilpropionát	105-37-3
	n-propilacetát	109-60-4
	szek-butil-acetát	105-46-4
	izo-butil-acetát	110-19-0
	butil-acetát	123-86-4
	etil-acetát	141-78-6
éter	butil-etil -éter	628-81-9
etoxi származék (alkohol-etoxilátok és metabolitjai)	2-(hexiloxi)-etanol	112-25-4
	2-(2-butoxi-etoxi)-etil acetát	124-17-4
	2-butoxi-etanol	111-76-2
	1-butoxi-2propanol	5131-66-8
	2-[(2-etil-hexil)-oxi]-etanol (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> )	1559-35-9
ftalát	diizobutil-ftalát (DIBP)	84-69-5
	dibutil-ftalát (DBP)	84-74-2
halogénezett szénhidrogén	triklór-etilén	79-01-6
O tartalmú heterociklusos	2-metil-2,3-dihidrobenzofurán	1746-11-8
szerves foszforvegyület	tributil-foszfát ((C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	126-73-8

A dodekanal a citrusfélékben található friss, citrus illatú anyag. A lauril-aldehid a citrusfélék és kumkvat héj illóolajában fordul elő, de megtalálható a gyömbérben, a korianderben, és a turbolyában is. Széles körben használják parfümökben és kozmetikai szerekben, szappanokban, mosószerekben, és háztartási termékekben (*Pubchem*).

Szennyvízben az 1-dodekanol könnyen adszorbeálódik a szuszpendált szilárd anyagokra. Biokoncentrációs potenciálja mérsékelt, nem hidrolizál. Biológiai bomlása szennyvízben 20-29,7% -os értéket mutatott 5 nap után. *Bursej és mtsa (1982)* textilipari szennyvízben detektálta az alkoholt. *Eriksson és mtsai (2003)* kommunális szennyvízben mutatták ki a dodekanolt 11,3 µg/l mennyiségben. Az 1-tetradekanolt

vagy más néven mirisztil-alkoholt kozmetikai termékek, szappanok, tisztítószer, kenőcsök és kúpok, samponok, fogkrémek előállításához használják. Biológiailag jól bontható, nem hidrolizál, a szennyvízben várhatóan adszorbeálódik a szuszpendált szilárd anyagokra, biokoncentrációja a vízi élőlényekben magas. Mindkét alkohol egyben nemionos felületaktív anyag a DID jegyzék alapján.

A kozmetikumok majdnem mindegyikében megtalálhatók a tartósítószer, melyek megelőzik a baktériummal, penésszel vagy egyéb gombával történő szennyeződést és meggátolják ezek szaporodását, elterjedését. A p-krezol erős antiszeptikus hatású fertőtlenítőszer, toxikus hatású (Andersen 2006). Vízi szervezetekben a biokoncentrációs potenciálja alacsony, nem hidrolizál, a szennyvízben nem adszorbeál a szuszpendált szilárd részecskékre. Aerob körülmények között biológiailag könnyen lebontható. A p-krezol teljes lebomlása felszíni vizekben 4-6 nap. Modellkísérletekkel szimulált, aerob biológiai tisztítóberendezésben 16-74 óra alatt lebomlott (TOXNET). Oregon 52 legnagyobb települési szennyvíztisztító telepét vizsgálta Hope és mtsai (2012) és a mintákban átlagosan 985 ng/l, maximum 2610,0 ng/l p-krezol koncentrációt találtak.

A biszfenol A (BpA) nem perzisztens, gyorsan biodegradáló 2,5-4 napos felezési idejű vegyület, enyhén - közepesen mérgező, vízi élőlényekben a bioakkumulációja alacsony. Szennyvízben könnyen adszorbeálódik a szuszpendált szilárd anyagokra. A vegyület xenoösztrogén hatású. Melegítés, meleg folyadék, mikrohullámok, UV-sugárzás, illetve bizonyos anyagok, például savak, lúgok hatására nagyobb mennyiségű BpA kerülhet ki a műanyagból és juthat be az abban tartott ételbe (TOXNET). Folyékony közegben kioldódását a hidroxil-csoportok által katalizált hidrolízis okozza. Kimutatták, hogy mosogatás után a cumisüveg felszínén maradó bázikus detergens szintén növelhetik a biszfenol-A kioldódását (Staples és mtsai. 1998). Vizsgálták az összefüggést a polikarbonát üvegben tárolt folyadék fogyasztás és a vizelet biszfenol A koncentrációja között. A kísérletben 1 héten keresztül polikarbonát üvegből ivó egyetemisták vizeletében az anyag koncentrációja 65%-kal növekedett meg (Carwile és mtsai. 2009). 2010-ben egy kanadai kutatás megállapította, hogy hormonszerű vegyi anyagokkal - beleértve a BpA-t - erősen szennyezett folyókban, egyes halak populációinak 85 százalékát tették ki a nőstények, míg a kevésbé szennyezett területeken ez az arány csak 55 százalék volt (Jeffries és mtsai. 2010). Különböző ipari

és kommunális szennyvíztisztító telep elfolyó vizében az alábbi BpA koncentrációk fordultak elő: fém/fa feldolgozás 17  $\mu\text{g/l}$ , vegyipar 18  $\mu\text{g/l}$ , papírgyártás 41  $\mu\text{g/l}$ , ruhatisztító üzemek 5,2  $\mu\text{g/l}$ , élelmiszeripar 2,1  $\mu\text{g/l}$ , háztartási szennyvíz 2,3  $\mu\text{g/l}$  (Deblondea és mtsai. 2011). Sánchez-Avila és mtsai. (2009) szennyvíztisztító befolyóban 2,40  $\mu\text{g/l}$ , elfolyóban 0,62  $\mu\text{g/l}$  koncentrációban mérték a BpA-t.

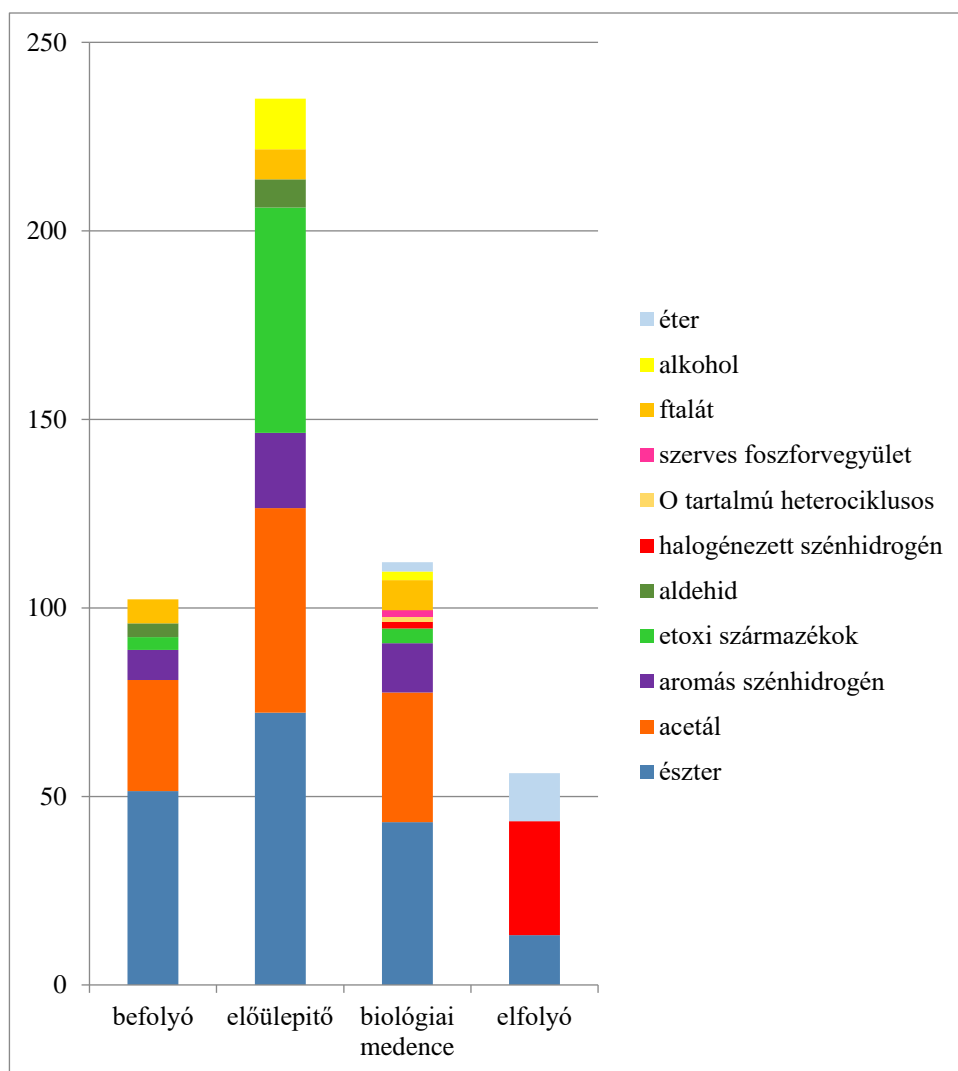
Az előülepitett mintában mutattuk ki a 2-(hexiloxi)-etanolt, mely molekulában éter és alkohol funkciós csoport egyaránt található, ennek eredményeképpen egyedülálló tisztítási hatást biztosít. A kereskedelemben Hexyl CELLOSOLVE™ néven forgalmazott oldószert háztartási és ipari tisztítószerben, fertőtlenítőszerben alkalmazzák (Dow Chemical Company). A 2-butoxi etanolt kimutatták folyékony szappanok összetevői között (Steinmann 2009)

A dibutil-ftalát (DBP) műanyagokhoz használt lágyító adalékanyag, megtalálható még ragasztókban, nyomtatópatronokban is, hasonló tulajdonságokkal rendelkezik, mint az, diizobuti-ftalát (DIBP), felhasználható helyettesítőjeként is. A DBP és DIBP vízi környezetben biotikus és abiotikus útvonalon (hidrolízis, fotolízis, fotoxidáció) keresztül is bontható. Felezési ideje pár nap, melyet erősen befolyásolnak a külső körülmények. Ananerob környezetben, hideg időben a bomlás ideje jelentősen megnövekedik, 4°C alatt a biológiai bomlás már elhanyagolható mértékű. A ftalátok könnyen adszorbeálódnak szuszpendált szilárd üledékanyagra, ekkor a bomlási idő több hónapra is növekedhet (TOXNET). Vízi ökoszisztémára gyakorolt hatása akut ökotoxikológiai tesztekben *Vibrio fischeri* baktériumra nagyon toxikus (15min EC50: 7,4mg/l) (Jonsson & Baun 2003). Kutatók széles körű elemzésben szinte minden környezeti elemből kimutatták ezt az anyagcsoportot. Az egyik fő áram a szennyvíz, ahonnan az iszap révén a talajba kerül, illetve az elfolyó tisztított szennyvízzel a befogadókba és azokon keresztül a tengerekbe jut a szennyezőanyag (Net és mtsai. 2015). Spanyolországban egy szennyvíztisztító telep befolyó vizében 46,8  $\mu\text{g/l}$  dibutil-ftalát koncentrációt mértek, az elfolyó vízben a szennyező anyag már nem volt kimutatható (Sánchez-Avila és mtsai. 2009). Eriksson és mtsai (2003) kommunális szennyvízben mutatták ki a dibutil-ftalátot 3,1  $\mu\text{g/l}$  mennyiségben. Berset és mtsai (2001) kommunális szennyvíziszapban mutatták ki a dibutil-ftalátot 193- 1257  $\mu\text{g/kg}$  és diiozobutil-ftalátot 80-346  $\mu\text{g/kg}$  koncentráció tartományok között.

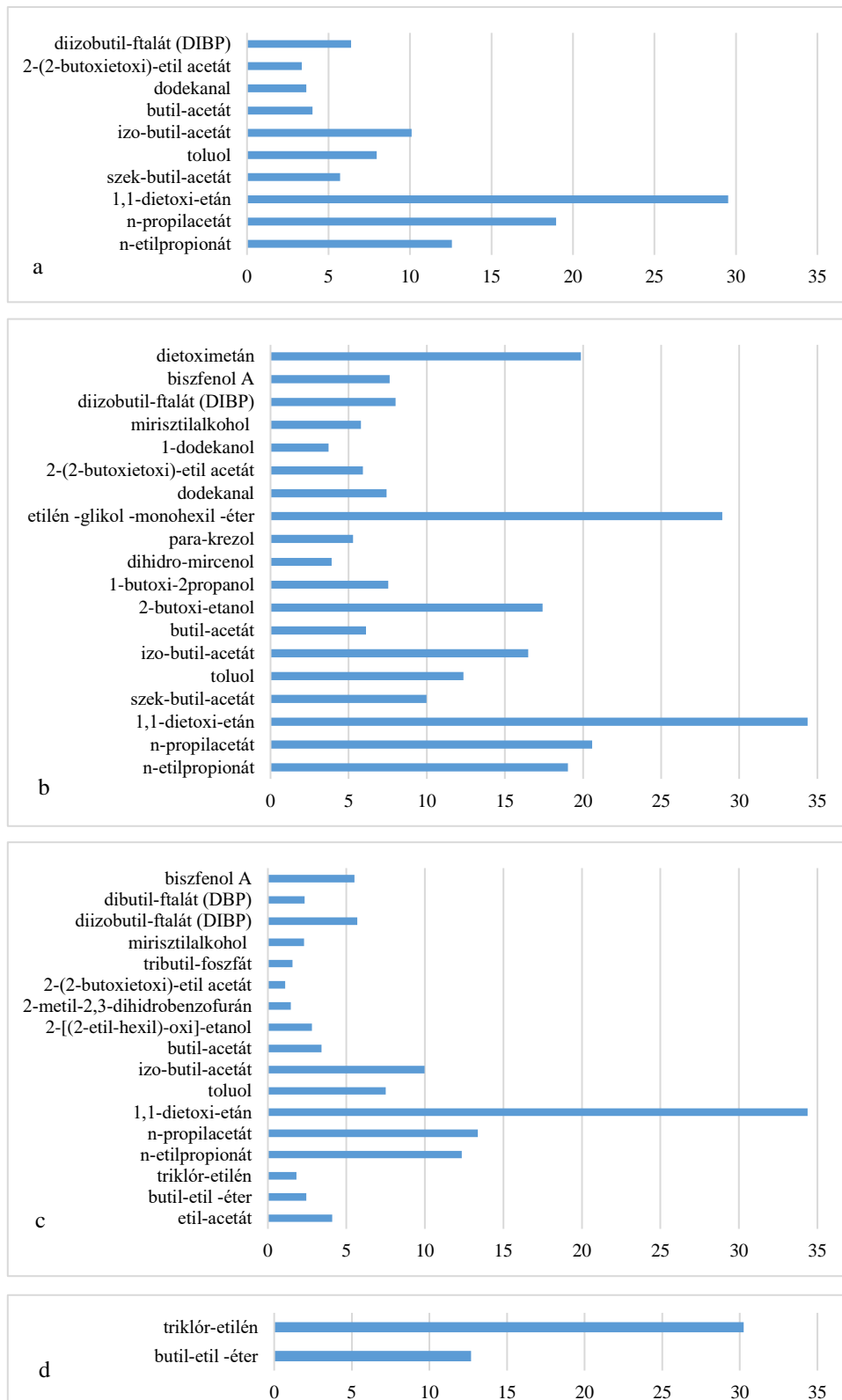
A triklór-etilént felhasználják a ruhatisztító szalonok vegytisztításra, illetve fémfelületek zsírtalanító anyagaként ipari vállalatok. Biodegradációra való hajlama a környezeti tényezőktől erősen függ: aerob környezetben szinte lebonthatatlan, anaerob körülmények között a triklór-etilén lassan biodegradálódik redukzív klórozással. Vízben a szuszpendált szilárd anyagokhoz adszorbeálódik. Biológiai koncentrációja közepes a vízi élőlényekben (*Little és mtsai. 1988*). USA Karolina államában 4 szennyvíztisztító telepen mintáztak szennyvizet illékony szerves szennyezőket keresve, a triklór-etilént 1 ppb koncentráció alatt mérték (*Michael és mtsai. 1999*), a szennyvíziszapban pedig 1-10 mg/kg között mennyiségben mutatták ki (*O'Connor 1996*).

A 2-metil-2,3-dihidrobenezofurán a BPA elsődleges bomlásterméke oxigén jelenlétében (*Kitajimaet és mtsai. 2006*). A levegőztetett biológiai medencéből vett mintában mutattuk ki, így az oxigén biztosítva volt az aerob bontási folyamathoz.

A tributil-foszfát égésgátló anyag. Szennyvízben várhatóan a szuszpendált szilárd anyagokra adszorbeálódik, biokoncentrációja a vízi élőlényekben alacsony és mérsékelt. A tributil-foszfát biológiai lebomlása erősen hőmérséklet és oxigénfüggő folyamat. Felszíni folyóvízben, melegebb hónapokban (15 °C felett) a biológiai lebomlás 4-7 nap alatt 30-50% volt (*TOXNET*). A tributil-foszfát koncentrációja egy svéd kommunális szennyvíztelep befolyó mintáiban 6600-52000 ng/l, az elfolyó mintákban és 360-6100 ng/l között változott (*Marklund és mtsai. 2005*).



17. ábra: Csapadékos időszakban vett minták illékony szerves szennyezőinek vegyületcsoportonkénti megoszlása a csúcsalatti területek aránya alapján



18. ábra: Az illékony szerves vegyületek relatív mennyisége a befolyóban (a), előleplepítőben (b), biológiai medencében (c), és elfolyó szennyvízben (d)



A novemberi hidegben (átlaghőmérséklet 6 °C) egy hirtelen lezúduló zivatar már jelentős terhelést ró a szennyvíztelep működésére. A 17-18.-ábrák alapján megállapítható, hogy a nagy mennyiségű csapadék a befolyó szennyvízmintát jelentősen felhígította, a beérkező szennyvízben csak 10 vegyület található, viszonylag alacsony mennyiségben a következő mintákhoz viszonyítva (észterek, acetál, aromás, ftalát és etoxi származék). A mintában az 1,1-dietoxi-etán/acetál mutatható ki a legnagyobb mennyiségben. Az előülepítőből és a biológiai medencéből vett minták tartalmazzák a legváltozatosabb illékony szerves vegyületeket a legnagyobb mennyiségben. Az észterek mennyiségét a csapadék a befolyó mintában felhígította, az előülepítőből az elfolyóig fokozatosan csökken a kimutatható mennyiségük, biodegradálódnak. Az egyetlen aldehid vegyület a mintákban dodekanal. A befolyó, hígított mintát követően az előülepítőben a mennyisége növekedik, majd a további mintákban már nincs jelen. Az etoxi származékokból is az előülepített minta tartalmazza a legnagyobb mennyiséget, az eltávolításuk hatékonysága 100%-os extrém időjárási viszonyok mellett is a telepen. A halogénezett szénhidrogén, a triklór-etilén jól mutatja egy nehezen biodegradálható vegyület szennyezésének levonulási dinamikáját a telepen. A biológiai medencében viszonylag kis mennyiségben volt kimutatható, az elfolyóban nagyságrendileg magasabb a csúcsalatti területe. Az alkoholok is teljesen elbomlanak az elfolyóig, a biológiai medence végén vett mintából a mirisztil-alkohol volt már csak kimutatható. A kis szénatomszámú alkohol nagyon jól bomlanak a telepen, a mikroorganizmusok elsőrendű szubsztrátjainak tekinthetők. A nagy szénatomszámú alkoholok, ftalátok, biszfenol A, koffein, tributil-foszfát a Koc - talaj szerves szén-víz megoszlási hányados - alapján adszorbeálódhatnak az iszaphoz is. A szakirodalmi adatokban nagyságrendi eltérés található a szennyvíz és az iszap triklór-etilén koncentrációja között az iszap javára (*Michael és mtsai. 1999 ;O'Connor 1996*). Kis mennyiségben szerves foszforvegyületet (tributil-foszfát) és oxigéntartalmú heterociklusos vegyületet (2-metil-2,3-dihidrobenzofurán) is kimutattunk a biológiai medence mintájában. A ftalátok mennyisége közel azonos az első három mintában, az elfolyóban nem jelennek már meg, bomlanak illetve az iszaphoz kötődnek. Az aromás szénhidrogének mennyiségénél is érzékelhető a befolyóban csapadékvíz hatása, mennyiségük az előülepítőben megugrik, majd fokozatosan elbomlanak. A para-krezol nem adszorbeálódik az iszaphoz, ezért a bomlási folyamat az elsődleges oka annak, hogy a biológiai medencétől már nem mutatható ki a mintákból. Az aerob medencében a műtárgy tartózkodási idején belül bomlik modellkísérletek alapján (*TOXNET*). Az

elfolyó szennyvízben már csak az etil-acetát, butil-etil -éter és a triklór-etilén volt kimutatható. Mindhárom vegyület a biológiai medencében mutatható ki először. Az elfolyó, tisztított szennyvízben a mennyiségük jelentős növekedést mutat. A levett mintákat a *Vibrio fischeri* baktérium egyik esetben sem találta toxikusnak. A befolyótól az elfolyóig folyamatosan csökken a toxicitás (EC<sub>0</sub> értékek változása: 122, 182, 570, 670). Az adatok alapján megállapíthatjuk, hogy az extrém időjárási körülmény a befolyó szennyvízben jelentős hígítást eredményezett a kimutatható szennyezőanyagok számában és mennyiségében, valamint a vegyületek bomlási folyamatát eltolta a műtárgyaknál a biológiai medence irányába. A telep tisztítási hatásfoka a toxicitási adatok alapján azonban megfelelő hatékonyságú.

#### **4.3.3. Téli időszakban vett minták eredményeinek értékelése**

A téli mintavételnél az átlaghőmérséklet -5 °C a biológiai medence hőmérséklete pedig 14,9 °C volt (1. táblázat). A mintákban 31 különféle kimutatható és beazonosítható vegyületet találtunk (7. melléklet). Az alacsony hőmérséklet mellett ez is hozzájárult a megemelkedett számú kimutatható illékony szerves szennyezőkhöz. A felhasználás és származás alapján detergenssek, metabolitok, íz és illatanyagok, oldószerek, tartósítószerke, és anyagcseretermékek. A 10. táblázatban vegyületcsoportonkénti felbontásban ismertetjük őket. A táblázat alapján elemeztük a kimutatott illékony szerves vegyületeket felhasználásuk és bomlásuk alapján. Ahol lehetőség volt rá szakirodalmi adatok alapján megadtuk kimutatási koncentrációjukat szennyvizekben. Ezt követően ábrák segítségével elemeztük a vegyületek és vegyületcsoportok bomlási sémáját.

## 10. táblázat: Télen vett mintákban azonosított illékony vegyületek

Csoport	Név	CAS
acetál	dietoximetán	462-95-3
	1,1-dietoxi-etán	105-57-7
alkaloid	koffein	58-08-2
alkohol	2-etil-hexanol (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O)	104-76-7
	2-propil-heptanol (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O)	10042-59-8
	1-hexadekanol	29354-98-1
	2-heptadekanol (C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O)	16813-18-6
	1-heptadekanol (C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O)	1454-85-9
	1-dodekanol	112-53-8
	metanol	67-56-1
	dihidro-mircenol (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O)	18479-58-8
	3,7-dimetil-3-oktanol	78-69-3
	fenetil-alkohol (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O)	1960.12.08
	para-krezol	106-44-5
toluol	108-88-3	
észter	n-etilpropionát	105-37-3
	n-propilacetát	109-60-4
	szek-butyl-acetát	105-46-4
	izo-butyl-acetát	110-19-0
	butyl-acetát	123-86-4
etoxi származékok	2-butoxi-etanol	111-76-2
	2-fenoxi-etanol	122-99-6
	2-(dodeciloxi)-etanol	4536-30-5
	2-[2-[2-(2-butoxi-etoxi)-etoxi]-etoxi]-etanol	1559-34-8
	2-(hexiloxi)-etanol	112-25-4
	1-butoxi-2-propanol	5131-66-8
ftalát	dibutyl-ftalát (DBP)	84-74-2
	diizobutyl-ftalát (DIBP)	84-69-5
N tartalmú heterociklusos vegyület	2,3-dihidroindol-2-on (oxindol)	59-48-3
	szkatol	83-34-1
szteránvázis vegyület	koleszterin	57-88-5

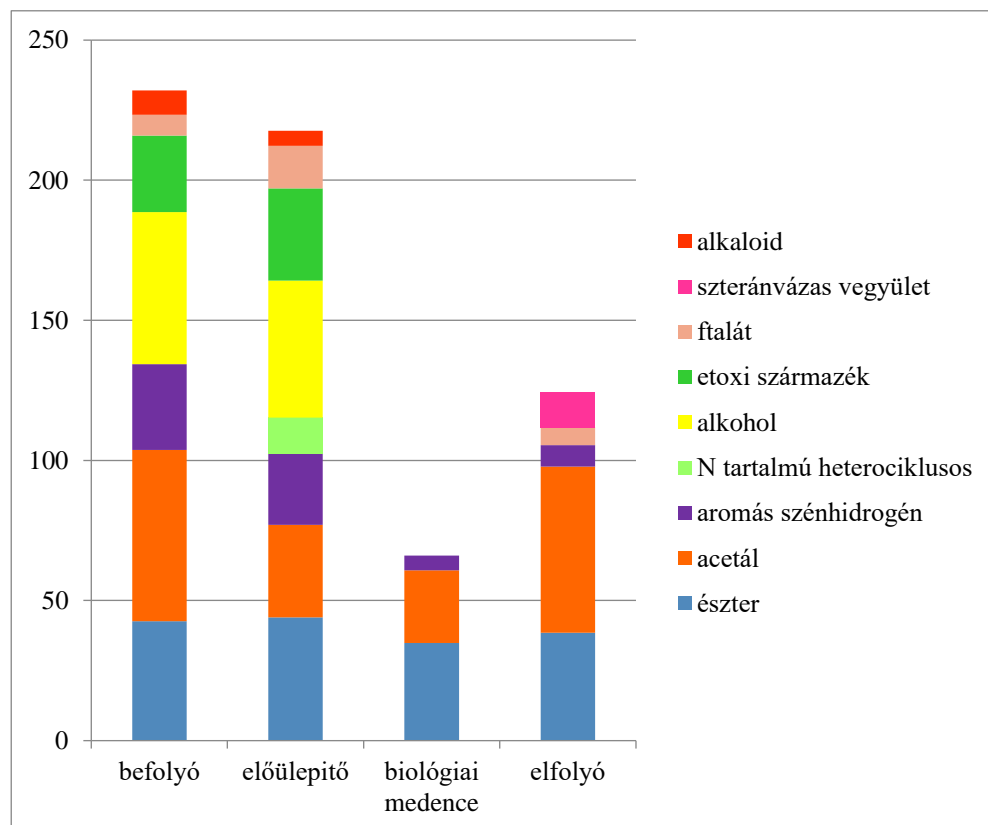
A mintában az alkoholok közé soroltam a dihidro-mircenolt és fenetil-alkoholt a bomlási dinamikájuk alapján. Az 1-heptadekanol és 2-heptadekanol nem ionos felületaktív anyag, de prekursora az alkil-poliglikozidos felületaktív anyagoknak is. A metanolt nagy mennyiségben találtuk az előlepitőből vett mintában, a szennyvíz anaerob biológiai bomlástermékének tekinthető. Aerob lebomlása modellkísérletekben 5 nap alatt 88,7%, anaerob viszonyok között 3 napos intervallumban 83-91%

volt.(*TOXNET*). Sok esetben a szennyvíztisztító telepeken szubsztrátként alkalmazzák utódenitrifikációs folyamatoknál (*Kárpáti 2014*). *Shackelford (1983)* vegyi üzem, papír- és textilgyár elfolyó szennyvizéből mutatott ki metanolt. A 3,7-dimetil-3-oktanol egy friss virágitató illatanyag, a monoterpének családjához tartozik. Felhasználják kozmetikai és tisztítószer, hajlakk, dezodor, testápoló, sampon és szappan készítéséhez. Fenetil-alkohol a természetben kimutatható a rózsában, szegfűben, jácintban, narancsvirágban, muskátliban. Illatanyagként használják testápoló, izzadásgátló, mosószer, öblítőszer, hajlakk és sampon gyártásánál. Antimikrobiális tulajdonságokkal is rendelkezik, ezért tartósítószerként is funkcionál a termékekben (*PubChem*).

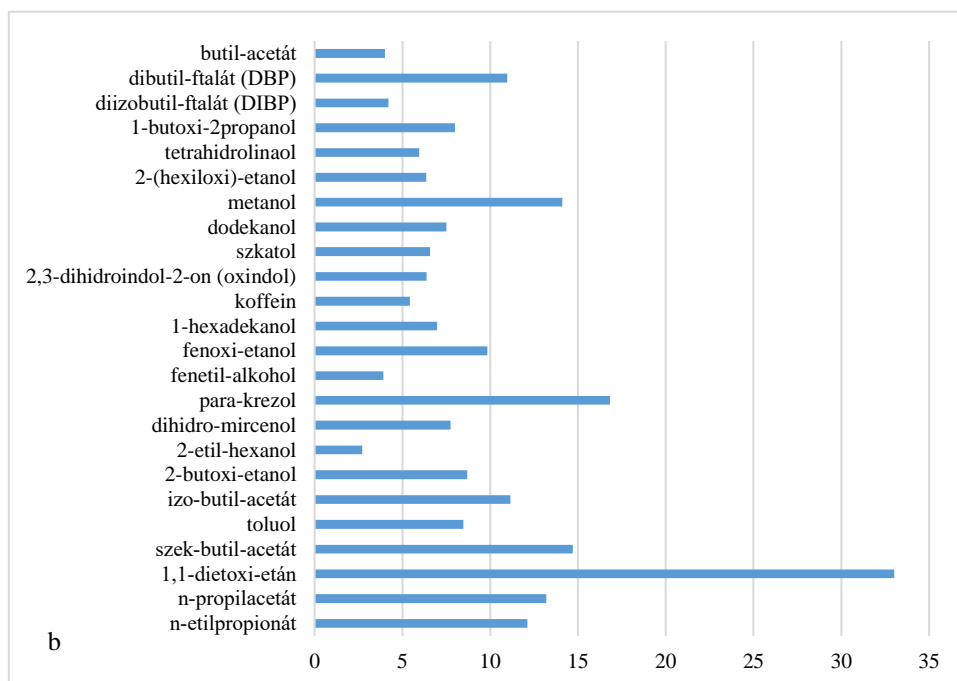
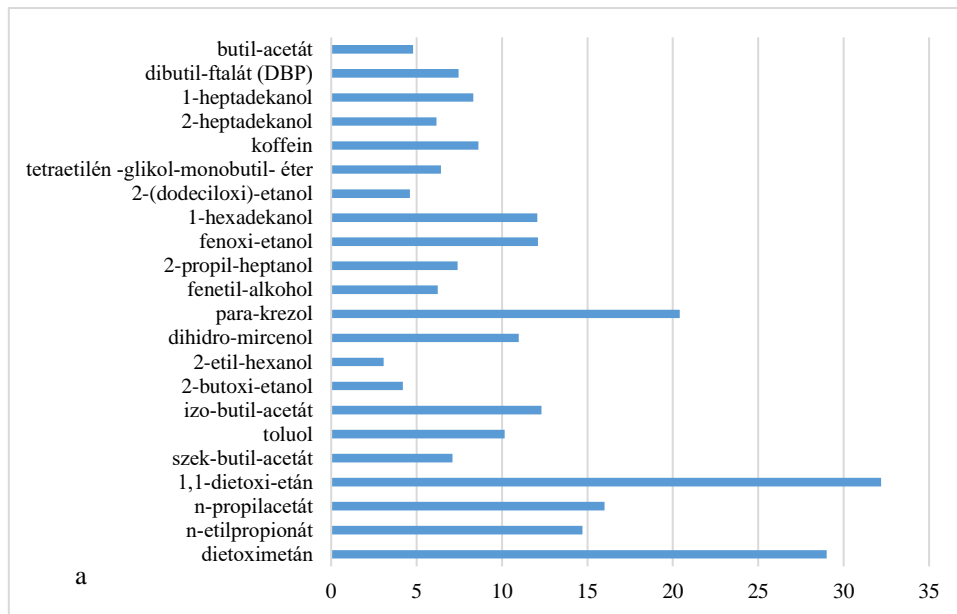
A felsorolt etoxi származékok nem adszorbeáló az iszaphoz a szennyvízben, biokoncentrációjuk a vízi élőlényekben mérsékelt és alacsony. 2-(dodeciloxi)-etanol modellkísérletek alapján eleveniszapos kísérletekben a biodegradációja 4 hét alatt 74% volt. Aktivált iszap-inokulum alkalmazásával végzett modellkísérletben (*TOXNET*). *Eriksson és mtsai (2003)* 37,3 µg/l mennyiségben mutatták ki kommunális szennyvízben. A 2-butoxi-etanol 14 nap alatt 96%-os biodegradációt mutatott modellkísérletekben. A 2-fenoxi-etanol esetében 2% (5 nap), 71% (10 nap) és 80% (20 nap) biodegradációs értékeket mértek kommunális szennyvíz kezelése során. *Eriksson és mtsai (2003)* 37,3 µg/l mennyiségben mutatták ki kommunális szennyvízben.

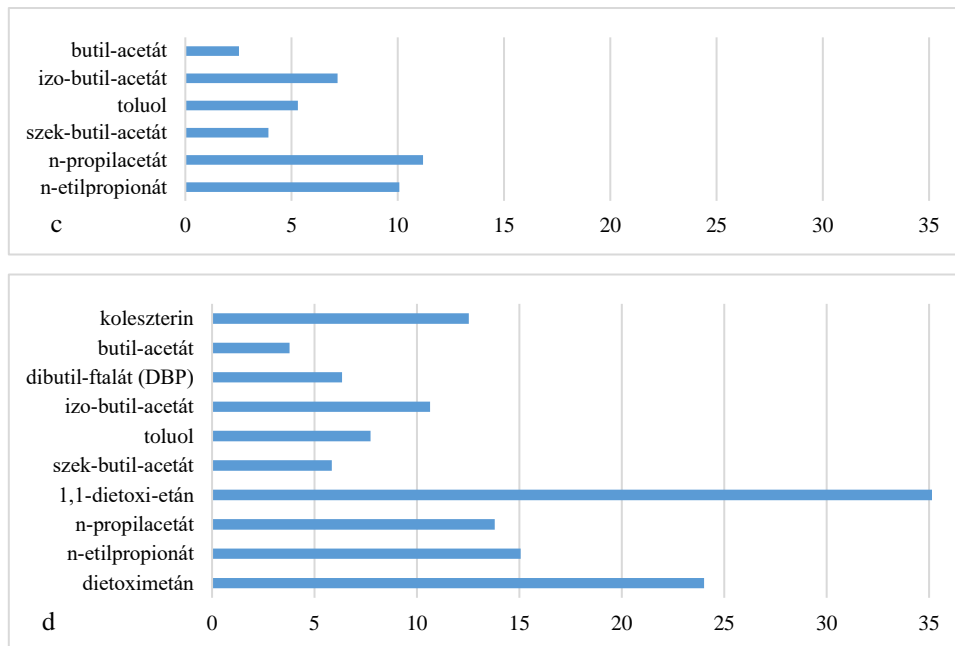
Az oxindol nevű metabolit egy nemszteroid gyulladáscsökkentő és antireumatikus gyógyszer bomlásterméke, melyet egyedül csak az előülepített mintából tudunk kimutatni (*Porcs-Makkay 2001*). A szkatol emberi anyagcsere végterméke, ürülékben található szénvegyület, amely a fehérjeanyagok rothadásakor képződik. Alacsony koncentrációban virágitató, megtalálható a narancsvirág és a jázmin illatában is, illatanyagként is alkalmazzák parfümökben és egyéb aromákban. Szennyvízben a 3-metil-indol a lebegő szilárd részecskékre adszorbeálódik. Biokoncentrációs potenciálja a vízi élőlényekben mérsékeltnek tekinthető. Modellkísérletekben végzett mérések alapján folyóvízben 20 nap alatt biodegradálódott (*PubChem*). Kommunális szennyvíztisztító befolyó mintájában mutattak ki szkatolt 0,8µg/l koncentrációban, az elfolyó vízben már kimutatási határ alatt volt a mennyisége (*Schüssler & Nitschke 1999*).

A koleszterin döntően humán ürüléken keresztül jut a szennyvízbe. A szennyvízben előreláthatólag a szuszpendált szilárd anyagokra adszorbeálódik. A vízi élőlényekben magas a biokoncentrációs potenciálja. A koleszterint Horvátországban, Zágrábban 10-100 ng/l közötti koncentrációban detektálta a szennyvízben *Ahel* (1991).



19. ábra: Télen vett minták illékony szerves szennyezőinek vegyületcsoportonkénti megoszlása a csúcsalatti területek aránya alapján





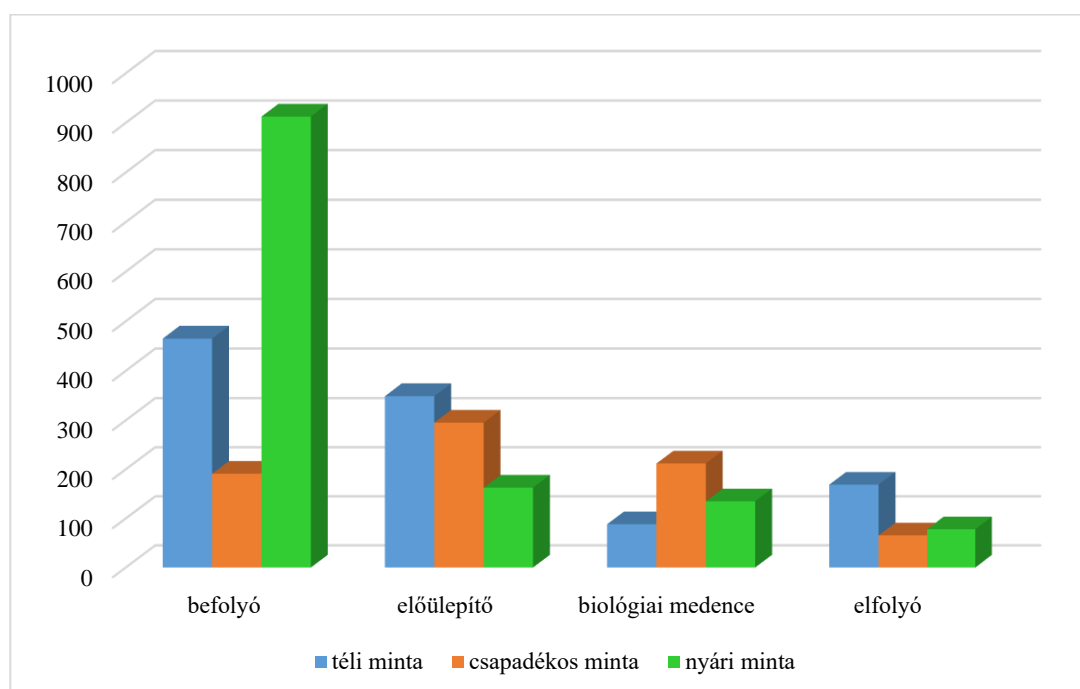
20. ábra: Az illékony szerves vegyületek relatív mennyisége a befolyóban (a), előülepítőben (b), biológiai medencében (c), és elfolyó szennyvízben (d)

A beérkező szennyvízben 21 vegyület található: acetálok, aromás szénhidrogének, alkoholok, etoxi származékok, ftalát és alkaloid (19. ábra). Az 1,1-dietoxi-etán, a dietoxi metán és a para-krezol mennyisége a legmagasabb a mintában (20. ábra). Az acetálok végig kimutathatóak a telep műtárgyain. Biológiai bomlása több mint 7 nap alatt mutatott 50%-os értéket (*TOXNET*). A telepen való tartózkodási idő így kevés a teljes eltávolításukhoz. A koffein a biológiai medencéből már nem volt kimutatható. A téli és nyári mintákban volt kimutatható, nyáron csak a befolyóból, télen az előülepített mintából is, majd elbomlott, illetve az iszaphoz kötődött. A kis szénatomszámú alkoholok, etoxi származékok, észterek, acetálok, para-krezol és a toluol a talaj szerves szén-víz megoszlási hányados alapján a szennyvízben a vízfázisban maradnak. Az alkoholokat és etoxi származékokat a biológiai medence aerob részéből vett mintában már nem tudtuk kimutatni, eltávolítási hatékonyságuk a téli hidegben is 100%. Az aromás szénhidrogének közül a para-krezolt csak az első két műtárgynál mutattuk ki, az aerob medencében elbomlik. A toluol végig jelen van a mintákban. Biodegradációjához a tartózkodási idő a telepen rövid (7-22 nap az 50% bomlás aerob körülmények között). A ftalátok a biológiai medence kivételével mindhárom mintában jelen vannak, mennyiségük a befolyó után emelkedik, majd az elfolyóban enyhe csökkenést mutat. Bontásuk erősen hőmérsékletfüggő, a téli hidegben valószínűleg az

iszapban koncentrálnak. Két nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületet mutattunk ki közel azonos mennyiségben a biológiai medencéből az oxindolt és a szkatolt. A *Vibrio fischeri* tesztszervezettel mért toxicitási adatok a következőképpen változnak a négy műtárgyon a befolyótól az elfolyóig: 22,13; 73,21; 197; 267. A bejövő toxikus szennyvíznek a műtárgyakon áthaladva folyamatosan csökken a toxicitása. Az elfolyó, tisztított szennyvíz már nem toxikus a baktériumteszt számára. A tesztszervezettel mért tisztítási hatékonyság télen is megfelelő a telepen.

#### 4.3.4. Szerves szennyezők elemzése

A nyári befolyó szennyvízben a viszonylag kevesebb kimutatható szennyező anyag össz mennyisége jóval nagyobb a másik két mintavételnél (csapadékos és téli időszak befolyó szennyvíz) kapott értékeknél (21. ábra). A legnagyobb mennyiségben a nyári befolyó mintában az etoxi származékok és alkoholok játszanak szerepet. A csapadékos minta esetén a csökkent bejövő mennyiséget a csapadékvíz hígító hatása okozza.



21. ábra: A minták szerves anyag tartalmának megoszlása a különböző műtárgyakon a kimutatott illékony szerves vegyületek összcsúcsterületének aránya alapján



A csapadékos és téli időszakban a megnövekedett szennyező anyagok számát a hőmérséklet csökkenése okozza, az átlaghőmérséklet az előbbi esetben 6 °C az utóbbi esetben -5 °C volt. A csatornarendszer magában is egy biológiai reaktornak tekinthető, ahol még a telepre történő beérkezés előtt lejátszódhatnak különféle bomlási folyamatok. Aerob körülmények esetén a csatornarendszerben a biológiailag könnyen bontható komponensek még a szennyvíztisztító telepre érkezés előtt átalakításra, immobilizálásra kerülnek (iszappá alakulnak). Az aerob respiráció során a szerves molekulák az oxigénnel víz, széndioxid és szervesanyagok keletkezése közben lebomlanak. Anaerob körülmények között a respiráció és a fermentáció szimultán folyamat. A szerves anyag fermentációval történő részleges lebontása során kis molekulatömegű illó savak és széndioxid keletkezik. A szulfátredukáló baktériumok lassú szaporodásúak, ezért elsősorban a biofilmben és az üledékben dominálnak. A szennyvízcsatornában jelentősebb üledékréteg hiányában az anaerob folyamatok általában csak az illó savak és széndioxid termelésig jutnak el, miközben a szulfát redukció révén kénhidrogén termelés indul be (*Kárpáti 2014*). A különféle komplex molekulák, mind gyógyszerek, emulgeálószeresek és detergensok a hidrolízis és a degradáció révén kisebb struktúrákká alakulnak át, nehezítve ezzel a beazonosíthatóságát a vegyületeknek (*Eriksson és mtsai. 2003*).

Közvetlenül összevetni a mintákat egy sorozaton belül nem lehetséges, mivel közel egy időpontban történt a mintavétel, a telepen pedig a szennyvíz a tisztítás folyamatában napokig tartózkodik. A telep tisztítási hatásfoka az illékony szerves szennyezőket tekintve jó, a befolyó mintákhoz viszonyítva mindig jelentősen lecsökken az elfolyó mintában lévő szerves szennyezőanyagok száma és mennyisége is. A befogadóba kikerülő illékony szerves vegyületek többségében jól biodegradálódhatnak és pár napon belül elbomlanak. Az elfolyó mintában az illékony szerves vegyületek koncentrációja egy alkalommal sem érte el a *Vibrio fischeri* tesztszervezet számára hatásos koncentrációt.

11. táblázat: A minta  $KOI_d$  értéke és a csúcs alatti összterületek

	<b>Időpont</b>	<b>Összterület</b>	<b><math>KOI_d</math> (mg/l)</b>	<b><math>BOI_5</math> (mg/l)</b>
nyári minta befolyó	2012.07.10.	499.999.009	792	501
nyári előülepített minta	2012.07.10.	95.760.703	320	200
nyári minta elfolyó	2012.07.10	67.804.773	30	5
csapadékos minta befolyó	2012.11.06.	102.257.369	201	127
csapadékos előülepített minta	2012.11.06.	235.062.270	372	208
csapadékos minta elfolyó	2012.11.06.	56.131.912	30	5
téli minta befolyó	2012.12.07.	232.001.727	450	258
téli előülepített minta	2012.12.07.	217.683.140	470	288
téli minta elfolyó	2012.12.07.	124.392.470	30	5

A mintavételezések alkalmával a szombathelyi szennyvíztisztító telep akkreditált laboratóriumától megkaptuk az aznapi befolyó, az előülepítőben vett minta és elfolyó átlagmintájának kémiai dikromátos oxigénigényét ( $KOI_d$ ) és az 5 napos biológiai oxigénigényét ( $BOI_5$ ) (11. táblázat). Mennyiségi meghatározásra standardok hiányában nem volt lehetőségünk, azonban a kromatogramok csúcs alatti területei felhasználhatók mennyiségi értékelésre. Összevetettük a befolyó, előülepítőből vett minta és elfolyó szennyvíz minták illékony szerves szennyezőinek összcsúcsterületeit a kapott  $KOI_d$  és  $BOI_5$  adatokkal. A biológiai oxigénigény és az összcsúcsterület között ( $r=0,90$ ;  $p=0,81$ ), valamint a dikromátos oxigénigény és az összcsúcsterület között ( $r=0,91$ ;  $p=0,81$ ) szignifikáns korrelációt találtunk a Pearson- és Spearman- féle korreláció vizsgálat segítségével. Minél magasabb a szennyvízmintákban lévő szerves anyagok mennyisége az összcsúcsterület alapján, annál magasabb a teljes szerves szennyezőanyagok mutatói ( $KOI$  és  $BOI_5$ ). A szombathelyi szennyvíztelep egy 100000 lakosegyenértéknél nagyobb regionális tisztítótelep. A beérkező szennyezőanyagok térbeli és időbeli mintázata így viszonylag kiegyenlített. Így lehetséges, hogy a napi átlagminta szerves szennyező mutatói jól korrelálnak az általunk levett egyedi pontminta feldolgozott adataival.

Megvizsgáltuk a csúcsterületek alatti összterület és a Microtox illetve Ascent gépek által mért  $EC_{50}$  értékek közötti kapcsolatokat. Az Ascent készülékkel mért paraméterekkel nem találtunk kapcsolatot ( $r=-0,22$ ;  $p=-0,46$ ). A Microtox készülék adataival negatív korreláció tapasztalható ( $r=-0,59$ ;  $p=-0,64$ ). A negatív korreláció abból

adódik, hogy a magas EC50 értékek alacsony toxicitást jelentenek. Az illékony szerves szennyezőanyagok magasabb mennyisége kisebb EC50 értékkel kapcsolódik össze. Azonban a toxicitásban szerepet játszanak még további szerves vegyületek is, az összes szerves szennyezők mutatói alapján.

A kémiai és biológiai oxigénigény adatokat a telepen a befolyóból, az elülepítőből és az elfolyóból határozzák meg, így csak ezekkel a mintavételi adatokkal vizsgáltam a toxicitással fennálló kapcsolatukat (12. melléklet). A KOI és a BOI<sub>5</sub> értékek az Ascent készüléken mért toxicitási adatokkal nem korrelálnak (KOI:  $r=-0,21$ ;  $\rho=-0,48$ ; BOI<sub>5</sub>:  $r=-0,22$ ;  $\rho=-0,23$ ). A KOI és a BOI értékek a Microtox EC50 adatokkal erős negatív kapcsolatot mutatnak (KOI:  $r=-0,75$ ;  $\rho=-0,81$  és BOI<sub>5</sub>:  $r=-0,80$ ;  $\rho=-0,78$ ). A szerves vegyületek a tisztítás folyamatában gyorsan elbomlanak vagy adszorbeálódnak az iszaphoz. A csökkenő mennyiségük arányában drasztikusan növekednek az EC50 értékek, azaz csökken a toxicitás. A nagyobb mennyiségben jelen lévő, változatos összetételű szerves vegyületek között a szinergikus kapcsolatok felerősödnek. Az elfolyó szennyvíz kis mennyiségben tartalmaz már szerves szennyezőanyagokat a teljes szerves mutatók alapján, és a toxicitása sem kimutatható egy esetben sem.

A szennyvízminta komplexitása abból adódik, hogy változatos mennyiségben tartalmaz sokféle szerves és szerves szennyezőanyagot. A szennyezőanyagok között fennálló kölcsönhatások (szinergikus, antagonista) tovább árnyalják a minták toxicitását. Az elfolyó szennyvíz egyik esetben sem tartalmaz olyan koncentrációban toxikus xenobiotikumokat, amelyeket a tesztbaktérium hatásosan értékelhető fénykibocsátás csökkenéssel jelezne. Összefüggést találtam az illékony szerves szennyezők összterülete és az teljes szerves anyagokat jelző adatok között (KOI, BOI), illetve a toxicitás és az összterület valamint a toxicitás és KOI BOI között. Az adatsorok alapján megállapítható, hogy a szennyvízminták toxicitását elsősorban a szerves szennyezőkhöz lehet kötni. Az illékony szerves vegyületek mennyisége és a toxicitás között gyengébb kapcsolatot találtam, mint a teljes szerves mutatók és toxicitás között. Így feltételezhető, hogy a mintákban még további toxikus szerves vegyületek vannak jelen, melyeket a C18 –as oszlopon előkészített GC-MS mérésekkel nem tudunk detektálni. A szilárd fázisú extrakciót poláros oszloppal előkészítve, GC-MS vizsgálattal, illetve HPLC-MS mérésekkel a szennyvízből további toxikus vegyületeket

lehetne még kimutatni, mint például gyógyszermaradványok és növényvédőszer maradványok.

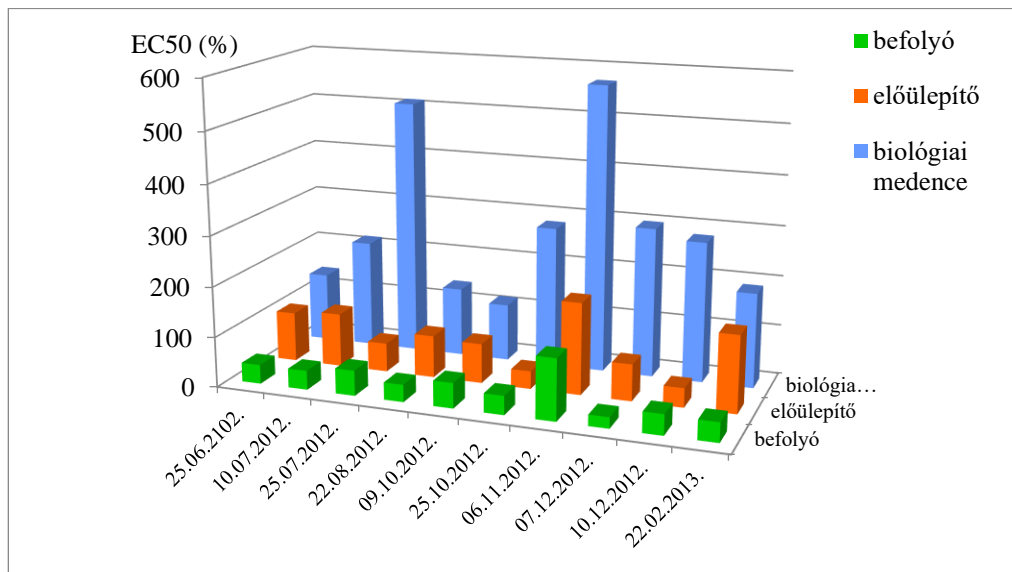
#### 4.4. Abiotikus tényezők hatása az ökotoxikológiai paraméterekre

Kutatásomban vizsgáltam a szombathelyi szennyvíztelepre bekerülő szennyvíz, a tisztítás folyamatában lévő szennyvíz és, az elfolyó víz ökotoxikológiai változóit *Vibrio fischeri* tesztorganizmussal. A kémiai és biológiai folyamatok alakulására a mindenkori abiotikus faktoroknak jelentős hatása van. Az ökotoxikológiai mérésekkel párhuzamosan ezért a folyamatra ható abiotikus ökológiai faktorok mérése is szükséges. Így az abiotikus faktorokkal össze lehet kapcsolni a tisztítóban lezajló kémiai és biológiai degradációs folyamatok által bekövetkező toxicitás változást.

- pH: elsősorban a nehézfémek mobilitásában és biológiai felvehetőségében van szerepe, másrészt lúgos kémhatás esetén az ammónia mérgező hatása lép fel.
- Csapadék: a vegyes kialakítású csatornarendszer révén egy zápor komoly hidraulikai terhelést okoz a tisztító rendszeren. Csökken a tisztítási hatékonyság, az útfelületekről különféle szennyezőanyagok mosódnak be.
- Hőmérséklet: a kémiai és biológiai folyamatok sebességét befolyásolja.

A szennyvízminták pH értékei 6,7-7,9 között változtak. A neutrálishoz közeli pH közvetlenül nem okozott közvetlen toxicitást a mintákban. Közvetve befolyásolja a nehézfémek oldhatóságát. A nehézfémekre általánosságban jellemző, hogy kicsapatás tartománya szűk, főként neutrális tartományban van. Amennyiben egyszerre több nehézfém van jelen a vízben a kicsapatás pH tartománya eltolódik, legtöbb esetben a legmagasabb kicsapatási pH a semleges pH érték felé mozdul el (*Takács 2012*). Így valószínűsíthető, hogy a pH a toxicitás csökkenésében játszott szerepet. Az ammónia mérgező hatásával, mely magasabb pH tartományban jelentkezne, nem kell számolni. A kutatók szerint csekély mértékű pH változás is hatással van a toxicitás változására. *Fulladosa és mtsai. (2004)* nehézfémek EC20 értékét határozták meg 6-7 közötti pH tartományban *Vibrio fischeri* baktériummal. Kísérleteik során a Zn(II) és Pb(II) kis

mértékben toxikusabb volt pH=6-nál, mint a neutrális pH-án. A mintákban jelenlévő fémkoncentráció azonban nem érte el a tesztszervezetenél a kimutatható hatást.



22. ábra: A szennyvíz minták EC50 értékei műtárgyanként bemutatva

A minták EC50 értékei láthatóak műtárgyanként az 22. ábrán. Műtárgyanként elemeztem a minták toxicitását *Vibrio fischeri* tesztbaktériummal Microtox készüléken végzett mérések alapján. A befolyó EC50 értékei 22-50 között változtak, azaz toxikusnak mondhatók. Egy alkalommal találtuk a befolyó mintát enyhén toxikusnak (EC50=122), amikor a régióban hirtelen nagy zápor hullott le. Az előülepített minták EC50 értékei 35-182 között változtak, toxikusnak illetve enyhén toxikusnak tekinthetők. A 182-es értéket szintén a novemberi nagy zápor idején mértem a műtárgynál. A biológiai medence végén vett minták már csak enyhén, vagy egyáltalán nem toxikusak (EC=114-570). A kifolyó mintái egy alkalommal sem voltak toxikusak (EC50= 445-925). Az értékelésnél figyelembe kell venni, hogy a magas EC50 értékek alacsony toxicitást jelentenek. A befolyótól az elfolyóig folyamatosan csökken a toxicitás. Az elfolyó tisztított szennyvíz már nem toxikus, ezért az ábrán nem szerepelnek az adatai. A telep üzemelése a toxikus szennyező anyagok eltávolítása szempontjából megfelelő.

Vizsgáltam a nagy intenzitású csapadék hatását a különböző műtárgyaknál vett minták toxicitására. A mintázás előtt két alkalommal volt jelentős mennyiségű és nagy intenzitású csapadék: 2012 július 25-én és november 6-án. A nyári mintavételnél 24mm, míg az őszi alkalomnál 43 mm csapadék hullott le a mintázást megelőző napon. A

júliusban leesett eső hatására a záportározó csak 65%-ban telt fel, így közvetlenül nem került szennyvíz a Perint-patakba. A telepre aznap 28.712m<sup>3</sup> szennyvizet adtak fel. A lehullott csapadéknak már nem volt hatása a befolyó szennyvíz toxicitására, a mintázás idejére már levonult a csatornában a hidraulikai terhelés. A novemberi mintavételnél majdnem dupla mennyiségű csapadék hullott le a júliushoz képest. Ekkor a telepet szinte átmosta a hirtelen lezúduló csapadék, a záportározó feltelt és közvetlenül is jutott ki csapadékkal felhígított szennyvíz a telepről a befogadóba. Az EC50 értékek egyértelműen magasak a befolyónál (135%), az előülepítőnél (182%) és a biológiai medencénél is (570%). A hígító hatás elérte a mintavételezés idején már a pár órás tartózkodási idejű előülepítőt és a nagy térfogatú, több napos tartózkodási idejű biológiai medencét is. Következő év februárjában (2013.02.22.) a téli havazás okozta lassú olvadás érte el a telepet. A záportározó 54%-ban feltelt a bejövő nagy mennyiségű szennyvíz hatására, de közvetlen nem vezettek el belőle a befogadóba szennyvizet. A telepre a vizsgált időszakban ekkor adták fel a második legnagyobb mennyiségű tisztítandó szennyvizet: 24.854m<sup>3</sup> (1. táblázat). Az olvadó hó hatása az előülepítőből (EC50=153,3) és biológiai medencéből (EC50=189) vett mintákon érezhető (22. ábra). A kifolyónál toxikusság már egyik esetben sem volt kimutatható.

A hőmérséklet hatása a toxicitásra kettős. Egyrészt felgyorsítja a bomlási folyamatokat, másrészt a telep nagy felületű műtárgyain az illékony szerves vegyületek kipárolgását is fokozza. A bomlási folyamatok gyorsítása révén a toxicitás csökkenése nem mindig egyértelmű, sok esetben a lányszerű termék toxicitása nagyobb a kiindulási termékénél (*Refaey és mtsai. 2009*). A téli időszakban alacsony hőmérséklet mellett nagyobb számban mutattunk ki illékony szerves szennyezőket. A csatornarendszer biológiai reaktorként működik, még a telepre érkezés előtt különféle bomlási folyamatok játszódnak le benne. Az illékony szerves vegyületek bomlási folyamatait jelentősen felgyorsítja az aerob, meleg környezet. Az alacsony téli átlaghőmérséklet (-5 – 6°C között) a fémeknél az oldhatóságot csökkentette.

#### 4.5. Ascent és Microtox készüléken mért EC50 értékek összevetése

Szennyvízminták ökototoxicitását a *Vibrio fischeri* lumineszcens baktériumteszt segítségével határoztam meg az ISO 11348 szabvány alapján Microtox Luminométeren. A kutatások szerint a szennyvíz toxikológiai értékelésének ez a legelterjedtebb eszköze (Ren, 2004). Ugyanakkor felismerték, hogy ez a protokoll túlbecsülheti a zavaros és / vagy színes minták toxicitását. A Tyndall-hatás révén csökkenhet a luminométer által mért fénykibocsátás (Campisi és mtsai. 2005). Az ISO 11348-3 szabvány előírja, hogy a zavaros mintákat mérés előtt szűrni kell. A vizsgálatot megelőző szűréssel azonban eltávolíthatjuk a szilárd részecskékhez kötött toxicitást okozó anyagokat is a mintából. Szűrés nélkül a zavaros és elszíneződött mintákban a turbiditás miatt magasabb értékű, hamis toxicitást kapunk (Harkey and Young, 2000). Lappalainen és mtsai. (1999) a szilárd és / vagy színes minták toxicitásának tesztelésére kidolgozta a kinetikus protokollt (Flash eljárás). A protokollra épül az ISO 21338: 2010 szabvány (Water quality - Kinetic determination of the inhibitory effects of sediment, other solids and coloured samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (kinetic luminescent bacteria test)). Ezt alkalmazza a finn Aboatox Co. által forgalmazott Ascent luminométer. A vizsgálat során a baktérium szuszpenzióhoz adjuk a mintát, majd az ezt követő 30 másodperces időszakban a készülék folyamatosan rögzíti a fénykibocsátás jellegét és lefutását. A kontrollban a baktériumok felvillannak, a fénykibocsátás pedig közel állandó szinten marad. Toxikus közegben a baktériumok felvillannak, majd a minta gátló hatására gyakorlatilag azonnal fénykibocsátás gátlás következik be. A minta toxikus jellege már 30 másodperces expozíció során becsülhető, számszerűsíthető. A Flash-módszert hatékonyan alkalmazták szilárd minták, például szennyezett talajok vagy üledékek toxicitásának mérésére (Pollumaa és mtsai., 2000; Karlsson és mtsai., 2010; Kanarbik és mtsai., 2014; Jarque és mtsai., 2016), szennyvíziszapokra (Kapanen és mtsai., 2013), szennyvízre (Yuan és mtsai., 2014). Masner és mtsai. (2016) egy hordozható luminométert tervezett a szennyvíz toxicitásának vizsgálatához a kinetikus protokoll használatával. Ugyanakkor nagyon kevés vizsgálatot végeztek a két különböző *Vibrio fischeri* teszt protokoll (hagyományos és kinetikus) összehasonlítására (Kováts és mtsai. 2012). Yuan és mtsai. (2016) végzett összehasonlító elemzést ivóvízkezelési maradék és a tóüledék ökototoxicitására a két rendszer alkalmazásával, de nem észlelt toxicitást egyik esetben sem. Települési szennyvízminták esetében Kováts és mtsai. (2012) összehasonlította a hagyományos és

a kinetikus protokollokat, a hagyományos vizsgálatot a Merck által forgalmazott ToxAlert rendszerrel végezték, mely szintén az ISO 11348-3 szabványt alkalmazza. A ToxAlert által mért értékek magasabbak voltak a kinetikus mérés adatainál a legtöbb minta esetében. A minták elszíneződése és zavarossága okozta ezt a szűretlen minták esetében, a szűrt minták esetében a minták elszíneződése volt az oka a téves, felülreprezentált toxikológiai adatoknak. Azonban analitikai mérésekkel a következtetéseket nem tudták igazolni.

A kutatás egyik célja a két protokoll érzékenységének összehasonlító elemzése volt a szennyvíz tesztelésével, analitikai paraméterekkel való korreláció alapján. Vizsgáltuk, hogy a települési szennyvíz zavarossága és / vagy színe valóban virtuális toxicitási értéket eredményez-e az ISO 11348-3 protokoll esetében, illetve, hogy a szűrés hogyan befolyásolja a toxicitást mindkét vizsgálati rendszer esetében.

A szennyvíztisztító telepen 5 mintavétel során a levett minták toxicitását teszteltük szűrve és szűrés nélkül a Microtox® 100 készüléken az ISO 11348-3 protokoll szerint, az Ascent Luminométeren az ISO 21338: 2010 szabványnak megfelelően (12. táblázat). 4 mintavételi alkalom esetében a 16 mintára mértük a toxicitást szűrve Microtox készüléken és szűretlenül Ascent luminométeren (8. melléklet).



12. táblázat: Az 5 mintavétel során mért toxicitás Microtox és Ascent gépeken

Mintavételi alkalmak	Mintázás időpontja	Mintavételi helyek	Ascent EC50 szűretlen	Ascent EC50 szűrt	Microtox EC50 szűretlen	Microtox EC50 szűrt
5.	2012.10.09. 12h	befolyó	65,36	55,42	7,16	50,28
		előülepítő	53,82	92,21	29,86	79,02
		biológiai medence	53,83	41,80	10,96	114,2
		elfolyó	67876,98	178730,28	810	708,1
6.	2012.10.25. 12h	befolyó	54,77	72,46	6,281	37,77
		előülepítő	56,46	97,26	11,22	35,55
		biológiai medence	26,80	39,45	39,01	281
		elfolyó	193,85	106,49	197,1	445,54
7.	2012.11.06. 11h	befolyó	43,61	421,24	50,93	122
		előülepítő	1250,85	349,37	17,77	182,6
		biológiai medence	917,14	123,38	12,67	170
		elfolyó	67,98	101,15	563	670
8.	2012.12.07.11h	befolyó	60,25	1595,23	14,58	22,13
		előülepítő	448,51	3455422839	19,43	73,21
		biológiai medence	357,19	928,90	36,33	298
		elfolyó	63,09	129,82	498	427
9.	2012.12.10.11h	befolyó	30,87	1384,38	5,501	41,01
		előülepítő	124,68	10155,74	8,47	38,57
		biológiai medence	320,00	918,00	26,09	279,88
		elfolyó	70,64	275,76	652	731

Összehasonlítottuk a két előírás szerint alkalmazott protokoll (Microtox szűrt mintákon és Ascent szűretlen mintákon) toxicitás értékeit. Az eredmények értékelésekor az elfolyó tisztított szennyvíz adatait nem vettük figyelembe, mivel a kifolyó szennyvíz gyakorlatilag nem toxikus. Gyenge kapcsolatot találtunk ( $r=0,51$ ;  $\rho=0,36$ ) a szűrt Microtox és a szűretlen Ascent EC50 értékek között.

Nem találtunk összefüggést az Ascent gépen mért szűrt és szűretlen minták toxicitása között, illetve az Ascent és Microtox készülékeken mért szűretlen minták adatai között.

Erős korrelációt találtunk a Microtox készüléken mért szűrt és szűretlen minták EC50 értékei között ( $r=0,913$ ;  $p=0,85$ ). A szűretlen minták EC50 értékei alacsonyabbak az iszap által okozott turbiditás miatt. A zavarosság a négy műtárgyon eltérő mértékű, de mintavételi alkalmanként azonos mintázatú. A befolyótól a biológiai medencében vett mintákig a zavarosság mértéke az egyre nagyobb mennyiségben jelen levő eleveniszap miatt folyamatosan növekedik. Az elfolyó minta az utóülepítést követően szinte teljesen tiszta, nem tartalmaz lebegőanyagot. A Microtox készülék virtuális toxicitást mért a szűretlen mintákon. Másrészt a szűréssel eltávolított szilárd részekkel együtt az azokhoz kötődő esetlegesen toxikus hatást okozó anyagokat is eltávolítottuk. Az erős korreláció azonban azt mutatja, hogy a zavarosság által okozott virtuális toxicitás az elsődleges oka a mintapárok közötti szoros kapcsolatnak.

## 4.6. Következtetések

A vizsgált szennyvízkezelő rendszerben az oldott fémtartalom nem érte el a szakirodalom által mutatott hatásos koncentrációt a tesztszervezetre. Az alkalmazott ökotoxikológiai módszerekkel közvetlen összefüggés nem volt kimutatható az összes fémkoncentráció és toxicitás között. A nem oldott fémformák nagy része biológiailag inaktív állapotban volt.

A Microtox Luminométer által kapott adatok elemzésével nyomon követhető, hogy a telep tisztítási hatásfoka jól működik, következetesen hozza a befolyótól az elfolyóig a folyamatosan csökkenő toxicitást. A hirtelen nagy mennyiségben lezúduló zápor hígító hatása jól érzékelhető a mért adatokon. Az Ascent készülék adatai alapján nem találunk egyértelműen felismerhető tisztítási mintázatot.

Az adott rendszerben az illékony anyagok bomlása és eltávolítása az abiotikus tényezőktől – a hőmérsékletet kivéve - függetlenül akár szélsőséges időjárási viszonyok mellett is nagy hatékonysággal lezajlott. Az alkohol-etoxilátok teljesen elbomlottak mindhárom vizsgált időszakban. Szakfolyóiratokban a vizsgált vegyületre 96-99%-os eltávolítási hatékonyságot mértek.

A Microtox értékek jól korreláltak az összesített szerves szennyezők mutatóival ( $BOI_5$  és  $KOI_d$ ) és közepesen korreláltak az illékony szerves szennyezők mennyiségi adataival. Az illékony szerves szennyezőkön kívül a szennyvízben még további ki nem mutatott szerves vegyületek vannak jelen. Ezeket HPLC-MS készüléken lehet tovább analizálni. A hagyományos rendszer megfelelő érzékenységet mutat a szerves szennyező anyagokra. Ascent készüléken mért adatok nem korreláltak a szerves szennyezőkkel. Célszerű lenne a kutatást tovább szélesíteni a szerves szennyezők teljes körű kimutatása felé, mivel egyértelműen ehhez volt köthető a toxicitás.

A hagyományos protokoll jobb teljesítményt mutatott a kinetikus protokollhoz képest, amely az ökotoxicitás szerves szennyezőanyagokkal való szoros korrelációján és a meteorológiai viszonyokat jól tükröző dinamikus mintán alapult. Ezen okok alapján a szennyvíz minták toxicitásának értékelésére a hagyományos protokollt (*ISO 11348-3: 2010*) célszerűbb alkalmazni. További vizsgálatokat kell végezni a két készülék

összehasonlító elemzésére környezeti vizes mintákon, modellkísérletekkel melyeket standardra is visszamérnek, hogy pontosabb képet kapjunk mindkét rendszer alkalmazhatóságának előnyeiről és hátrányairól.

## 5. Összefoglalás

Kutatásomban egy regionális szennyvíztisztító telep tisztítási hatékonyságának ökotoxikológiai vizsgálata volt az elsődleges cél. Az ökotoxikológiai vizsgálatokhoz *Vibrio fischeri* lumineszcens tesztorganizmust használtam, mely napjainkban a legelterjedtebb kellően érzékeny teszt szennyvizekre. A fénykibocsátás csökkenését egyrészt Microtox készüléken mértem az ISO 11348-3 szabvány szerint. Másrésztől összehasonlító elemzést is végeztünk Ascent Luminométeren az újabb típusú kinetikus protokoll (*ISO 21338: 2010 szabvány*) alapján. A kinetikus protokoll közvetlenül tudja mérni a zavaros és/vagy színes minták toxicitását, kikerülve ezzel a turbiditás miatt történő virtuális toxicitás megjelenítését (azaz a toxicitás felülmérését). A hagyományos eljárásban ilyen esetben a mintákat mérés előtt leszűrjük, amellyel így sok esetben alulértékeljük a toxicitást, mivel eltávolítjuk a rendszerből a szűréssel a szilárd szemcsékhez kötődő szennyezőket is. Az összehasonlító elemzést analitikai mérésekkel igyekeztünk alátámasztani, a nehézfémek és az illékony szerves szennyezők kimutatásával. Figyelemmel kísértem, hogy az abiotikus paraméterek (pH, csapadék, hőmérséklet) milyen hatással vannak az ökototoxicitásra és az analitikai eredményekre. A mintavételezést 2012 júniusától 2013 februárjáig végeztem el 10 alkalommal. Minden esetben mintát vettem a telepen a befolyó szennyvízből, az előülepítő medencéből, a biológiai medence aerob részéből és a tisztított elfolyó szennyvízből. A mintákat közel azonos időben vettem le a négy műtárgynál, így azok közvetlen összevetése nem lehetséges, mivel a szennyvíztisztítás egy dinamikusan működő rendszer. A beérkező szennyvíz az előülepítőben pár órát, a biológiai medencékben napokat tartózkodik, majd tisztítva távozik a telepről. A különböző évszakokban eltérő csapadék- és hőmérsékleti viszonyok mellett vett mintákkal a szennyvíztisztító működését, tisztítási hatásfokát a telep hossz-szelvényén keresztül tudom elemezni.

Az oldott fémtartalom koncentrációkat a Microtox készüléken mért adatokkal, az összes fémtartalom koncentrációkat pedig az Ascent Luminométeren mért EC50 értékekkel elemeztem. Az oldott fémtartalmat tekintve az alumínium és a cink mennyisége a meghatározó, a többi fém csak nyomnyi mennyiségekben van jelen. A szakirodalmi adatok alapján a hatásos koncentráció értékeket a szennyvíz mintákban lévő oldott fémkoncentrációk nem érik el. A szennyvízben az összes fémtartalom a bejövő szennyvíztől a biológiai medencéig növekszik. Az összes fémtartalom és a

toxicitás között összefüggést nem találtam. Ez alapján feltételezhető, hogy az összes fémtartalomban a biológiailag kötött rész van nagyobb arányban. További kutatásunkban az iszap fémtartalmát vizsgálva igazoltuk, hogy a fémek a szennyvíztisztítás során az eleveniszapban halmozódnak fel és a kezelt iszappal jutnak ki újra a biológiai körforgásba.

Három különböző alkalommal vett, összetartozó mintasorozatot választottam ki, az illékony szerves szennyezők minőségi analízisére. A kiválasztásnál fontos szempont volt az abiotikus faktorok hatása a szennyezők előfordulására és bomlására, ezért egy nyári melegben, egy erősen csapadékos időben és egy téli alkalommal vett minták kerültek feldolgozásra. Mennyiségi információt a csúcsok (elúciós görbék) idő szerinti integrálja által megadott csúcs alatti területből kaptam. A nyári mintákban volt a legkevesebb kimutatható vegyület, azonban a befolyó szennyvízben nagy mennyiségben jelentek meg a mosó és tisztítószerbomlástermékei. A kedvező hőmérsékletben a degradációs folyamatok felgyorsultak, és már a csatornában elkezdődtek. A csapadékos és téli időszakban vett mintákban több szennyező anyagot tudtam kimutatni, kisebb mennyiségben. A csapadék hígító hatása egyértelműen kimutatható az adott befolyó mintában. A bomlási folyamatok a hidegebb időszakban lelassulnak. A telep jó tisztítási hatásfokkal működik az illékony szerves szennyezőket tekintve. Az elfolyó mintában az illékony szerves vegyületek koncentrációja egy alkalommal sem érte el a *Vibrio fischeri* tesztszervezet számára hatásos koncentrációt. A csúcsalatti összterületek jól korrelálnak az összes szerves anyag mutatókkal (KOI<sub>d</sub>, BOI<sub>5</sub>). A befogadóba kikerülő illékony szerves vegyületek jól biodegradálódnak, pár napon belül elbomlanak.

Az abiotikus faktorok közül a pH végig neutrális tartományban mozgott, így közvetlenül nem játszott jelentős szerepet a minták toxicitásának alakulásában. Közvetve befolyásolja a nehézfémek oldhatóságát. A nehézfémekre általánosságban jellemző, hogy kicsapódás tartománya szűk, főként neutrális tartományban van. Így a pH a toxicitás csökkenésében kapott szerepet. A csapadék hígító hatása jól érzékelhető a Microtox készüléken mért adatokon, sőt az összes fémtartalom és illékony szerves szennyezők mennyiségének változásában is kimutatható. A hőmérséklet felgyorsítja a biológiai és kémiai bomlási folyamatokat illetve párolgást is. Az alacsony téli átlaghőmérséklet a fémeknél az oldhatóságot kis mértékben csökkentette. Az illékony

szerves szennyezők télen nagyobb számban voltak kimutathatóak, mivel a biodegradációs folyamatokra az aerob és meleg környezet van jó hatással.

A Microtox Luminométer által kapott adatok alapján a telep tisztítási hatásfoka jól működik, következetesen hozza a befolyótól az elfolyóig a folyamatosan csökkenő toxicitási adatokat. A hirtelen nagy mennyiségben lezúduló zápor hígító hatása jól érzékelhető a mért adatokon. A Microtox értékek jól korreláltak az illékony szerves szennyezők mennyiségi adataival, és az összesített szerves szennyezők mutatóival (BOI<sub>5</sub> és KOI<sub>d</sub>). A hagyományos protokoll (*ISO 11348-3 szabvány*) megfelelő érzékenységet mutatott a szerves szennyező anyagokra. Ezért kutatásunk alapján a szennyvíz minták toxicitásának értékelésére a hagyományos protokollt (*ISO 11348-3: 2010*) célszerűbb alkalmazni.

A szakirodalomban jelenleg nagyon kevés információ áll rendelkezésünkre a hagyományos és kinetikus protokoll által végzett mérések összehasonlítását tekintve. További kutatásokat kell végezni a két készülék összehasonlító elemzésére.

## Az értekezés legfontosabb eredményeit összefoglaló tézisek

1. A vizsgált szennyvízkezelő rendszerben az alkalmazott ökotoxikológiai módszerekkel közvetlen összefüggés nem volt kimutatható az összes fémkoncentráció és toxicitás között. A nem oldott fémformák nagy része biológiailag inaktív állapotban volt. Az oldott fémek mennyisége a tesztszervezet számára hatásos koncentráció alatt volt.
2. A szennyvízminták illékony szerves szennyezői, valamint az oxidálható szerves szennyezők mennyisége és a Microtox EC50 értékek között szignifikáns korrelációt találtam. A komplex szennyezőket tartalmazó szennyvízmintákban a tesztszervezet kellően érzékenynek mutatkozott a szerves vegyületekre.
3. A szennyvíztisztító telep jó tisztítási hatásfokkal működött az illékony szerves szennyezők bomlását tekintve. Az alkohol-etoxilátoknak és metabolitjainak a szélsőséges időjárási viszonyok mellett is 100% volt az eltávolítási hatékonysága.
4. A szombathelyi regionális szennyvíztelepen a csapadék hígító hatása jól kimutatható a Microtox készüléken mért adatokon, az összes fémtartalom koncentrációiban, és az illékony szerves szennyezők mennyiségének változásában is. A zivatar a telep megfelelő tisztítási hatékonyságát nem csökkentette le.
5. A vizsgált szennyvíztelep tisztítási hatásfoka jó a Microtox Luminométer által mért adatok alapján. A befolyótól az elfolyóig folyamatosan csökken a toxicitás szélsőséges időjárási viszonyok mellett is.
6. A szombathelyi regionális szennyvíztelep mintái esetében az Ascent készüléken kinetikus eljárással mért toxicitás és a Microtox eljárás közül a hagyományos protokoll jobb teljesítményt mutatott, amely az ökotoxicitás szerves szennyezőanyagokkal való szoros korrelációján és a meteorológiai viszonyokat jól tükröző dinamikus mintáján alapult. Ezen okok alapján a szennyvíz minták toxicitásának értékelésére a hagyományos protokollt (*ISO 11348-3: 2010*) célszerűbb alkalmazni.



## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. habil. Rétfalvi Tamás egyetemi docensnek és Dr. habil. Béres Csilla főiskolai tanárnak a hasznos szakmai tanácsaikért, türelmükért és támogatásukért. Köszönöm, hogy a szennyvízmintáim illékony szerves szennyezőkre való feldolgozása a témavezetőm Dr. habil. Rétfalvi Tamás segítségével Sopronban megvalósulhatott.

Köszönöm Dr. Kováts Nóra egyetemi docensnek, volt tanáromnak a folyamatos támogatását és segítségét a munkám során. Köszönöm, hogy lehetővé tette az ökotoxikológiai mérések egy részének kivitelezését a laborjában. Köszönöm, hogy végigvezetett egy szakfolyóiratban megjelenő cikk írásának nehézségein.

Szeretnék köszönetet mondani a Vasivíz Zrt. dolgozói közül Imre Mária laborvezetőnek, Nagy Istvánnak a mintavételezéseknél nyújtott segítségéért és Kiss Gábornak a szombathelyi regionális szennyvíztelepről nyújtott információkért.

Köszönöm kollégáimnak, hogy a kezdetektől támogattak és a dolgozat elkészítése során értékes javaslataikkal segítették munkámat.

Végül köszönettel tartozom családomnak és barátaimnak, akik biztatása, anyagi és lelki támogatása nélkül e doktori munka nem valósulhatott volna meg.

## Irodalomjegyzék

- 220/2004. (VII. 21.) Kormányrendelet a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól.
- 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól.
- 50/2001. (IV. 3.) Kormányrendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól.
- Abbondanzi, F., Cachada, A., Campisi, T., Guerra, R., Raccagni, M. & Lacondini, A. (2003): Optimisation of a microbial bioassay for contaminated soil monitoring: bacterial inoculum standardisation and comparison with Microtox assay. *Chemosphere*. 53(8): 889–897.
- Ahel, M. (1991): Infiltration of Organic Pollutants into Groundwater: Field Studies in the Alluvial Aquifer of the Sava River. *Organic Micropollutants in the Aquatic Environment*. 423-427.
- Ahluwalia, S.S., Goyal, D. (2007): Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. 98 (12):2243-57.
- Andersen, A. (2006): Final report on the safety assessment of sodium p-chloro-m-cresol, p-chloro-m-cresol, chlorothymol, mixed cresols, m-cresol, o-cresol, p-cresol, isopropyl cresols, thymol, o-cymen-5-ol, and carvacrol. *International Journal of Toxicology*. 25 (1): 29-127.
- Atkins, P., Jones, L. (1999): *Chemistry-Molecules, Matter and Change*. W.H. Freeman and Company. New York, pp. 700.
- Ayenimo, J. G., Yusuf, A. M., Adekunle, A. S., Makinde, O. W. (2010): Heavy Metal Exposure from Personal Care Products. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 84 (1): 8–14.
- Barótfi, I. (2003) *Környezettechnika*. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.

- Bauda, P., Block, J.C., (1990): Role of envelopes of Gramnegative bacteria in cadmium binding and toxicity. *Toxicity Assess.* 5 (1): 47–60.
- Berset, J.D., Etter-Holzer, R. (2001): Determination of Phthalates in Crude Extracts of Sewage Sludges by High-Resolution Capillary Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection. *Journal of AOAC International.* 84 (2): 383-391.
- Bester, K. (2005). Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* 49 (2005): 9–17.
- Blaise, C., Forghani, R., Legault, R., Guzzo, J., Dubow, M.S. (1994): A bacteria toxicity assay performed with microplates, microluminometry and Microtox reagent. *Biotechniques* 16:932–937.
- Blaise, C., Van Collie, R., Bermingham, N., Coulombe, G. (1987): Comparaison des réponses toxiques de trois indicateurs biologiques (bactéries, algues, poissons) exposés à des effluents de fabriques de pâtes et papiers. *Revue internationale des séries de l'eau.* 3:9-17.
- Boros T.-né (2002): Mosószerék és alkotóik a környezetben. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem - Országos Műszaki Információs Központ és Könyvtár. *Környezetvédelmi Füzetek.* 2114.
- Britton, L., N. (1998): Surfactants and the environment. *Journal of Surfactants and Detergents.* 1 (1):109-117.
- Burse, J. T; Pellizzari, E. D. (1983): Analysis of industrial wastewater for organic pollutants in consent decree survey. Contract no. 68-03-2867. Athens, Georgia. U.S. EPA Environmental Research Laboratory. 79-100.
- Calow, P. (1993): *Handbook of Ecotoxicology.* Blackwel Science Ltd.
- Campisi T., Abbondanzi F., Casado-Martinez C., DelValls T.A., Guerra R., Iacondini A., (2005): Effect of sediment turbidity and color on light output measurement for Microtox Basic Solid-PhaseTest. *Chemosphere,* 60: 9–15.

- Carwile, J.L., Luu, H.T., Bassett, L.S., Driscoll, D.A., Yuan, C., Chang, J.Y., Ye, X., Calafat, A.M., Michels, K.B. (2009): Use of Polycarbonate Bottles and Urinary Bisphenol A Concentrations. *Environmental Health Perspectives*. 117(9): 1368–1372.
- Chipasa, K.B. (2003): Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Management*. 23 (2):135-43.
- Commission of the European Communities (2001). White Paper. Brussels
- Cuderman, P. (2007): Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 387 (4): 1343-1350.
- Czakó L., Miháltz P. (1993) Trendek és szemléletváltás a szennyvíztisztításban. *Magyar Kémikusok Lapja*, XLVIII, (10-11) 453-462.
- Czech, B.,n, Joško, I., Oleszczuk, P. (2014): Ecotoxicological evaluation of selected pharmaceuticals to *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* before and after photooxidation process. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 104: 247-253.
- Dalzell, D.J.B., Alte, S., Aspichueta, E., de la Sota, A., Etxebarria, J., Gutierrez, M., Hoffmann, C.C., Sales, D., Obst, U., Christofi, N. (2002), A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge, *Chemosphere*, 47 (5):535-45.
- Darbre, P.D (2006): Environmental oestrogens, cosmetics and breast cancer. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*. 20 (1): 121–143.
- Deblondea, T., Cossu-Leguillieb, C., Hartemanna, P. (2011): Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 214 (6): 442–448.
- DID-jegyzék. (2014): Mosó- és tisztítószer-összetevők adatbázisa. [http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/did\\_list/didlist\\_part\\_a\\_hu.pdf](http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/did_list/didlist_part_a_hu.pdf)

Dow Chemical Company <http://www.dow.com/>

Eriksson, E., Auffarth, K., Eilersen, A-M., Henze, M., Ledin A.(2003): Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. *Water SA*. 29 (2):135-146.

Farré, M., García, M.J., Tirapuc, L., Ginebreda, A., Barcelo, D. (2001a): Wastewater toxicity screening of non-ionic surfactants by Toxalert® and Microtox® bioluminescence inhibition assays. *Analytica Chimica Acta* 427: 181–189.

Farré, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapuc, L., Vilanovac, M., Barcelo, D. (2001): Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *Journal of Chromatography A*. 938 (1-2): 187-197.

Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D.(2008): Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*. 27 (11): 991–1007.

Fernández-Alba, A. R., Guil, L.H., López, G.D., Chisti, Y. (2001): Toxicity of pesticides in wastewater: a comparative assessment of rapid bioassays. *Analytica Chimica Acta* 426 (22) 289–301.

Fulladosa, E., Murat, J.C., Martinez, M. Villaescusa, I. (2005a):Patterns of metals and arsenic poisoning in *Vibrio fischeri* bacteria. *Chemosphere*. 60(1): 43–48.

Fulladosa, E., Murat, J.C., Villaescusa, I. (2005): Study on the toxicity of binary equitoxic mixtures of metals using the luminescent bacteria *Vibrio fischeri* as a biological target. *Chemosphere*. 58(5): 551-557.

Garric, J., Vindimian, E. F., Crard, J.F. (1993): Ecotoxicology and wastewater: some practical applications. *Science of the Total Environmental*. 2:1085-1103.

Gatidou, G., Stasinakis, A. S., Iatrou, E. I.(2015): Assessing single and joint toxicity of three phenylurea herbicides using *Lemna minor* and *Vibrio fischeri* bioassays. *Chemosphere*. 119: 569-574.

- Giger, W., Schaffner, C., Kohler, E. H. (2006): Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. *Environmental Science & Technology*. 40 (23): 7168-7192.
- Golfinopoulos, S.K. Nikolaou, A.D. (2005): Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination*. 176 (1-3.):13-24.
- Guéguen, C., Gilbin, R., Pardos, M., Dominik, J. (2004):Water toxicity and metal contamination assessment of a polluted river: The Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*. 19:153–162.
- Hao, O.J., Shin, C.J., Lin, C.F., Jeng, F.T., Chen, Z.C. (1996): Microtox tests for screening industrial wastewater toxicity. *Water Science & Technology*. 34:43-50.
- Harkey G.A., Young T.M., (2000): Effect of soil contaminant extraction method in determining toxicity using the Microtox® assay. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 19: 276–282.
- Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, HC. & Kahru, A. (2008):Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*. 71 (7): 1308–1316.
- Hope, B.K., Pillsbury, L., Boling, B. (2012): A state-wide survey in Oregon (USA) of trace metals and organic chemicals in municipal effluent. *Science of The Total Environment*. 417–418 (15): 263–272.
- Hsieha, C.-Y., Tsaib, M.-H., Ryanc, D. K., Pancorbo, O. C. (2004). Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio f ischeri* in the Microtox® chronic toxicity test. *The Science of the Total Environment*. 320: 37–50.
- Hua W.Y., Bennett, E.R., Maio X.S., Metcalfe, C. D., Letche, R. J. (2006): Seasonality effects on pharmaceuticals and s-triazine herbicides in wastewater effluent and surface water from the Canadian side of the upper Detroit River. *Environmental Toxicology & Chemistry*. 25: 2356-2365.

- ISO 11348-3:2007 szabvány (Vízminőség. Vízminták gátló hatásának meghatározása a *Vibrio fischeri* fénykibocsátására (lumineszcensbaktérium-teszt). 3. rész: Vizsgálat fagyasztva szárított baktériumokkal)
- ISO 21338:2010 Water quality — Kinetic determination of the inhibitory effects of sediment, other solids and coloured samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (kinetic luminescent bacteria test)
- Jarque, S., Masner, P., Klánová, J., Prokeš, R., Bláha, L. (2016): Bioluminescent *Vibrio fischeri* Assays in the Assessment of Seasonal and Spatial Patterns in Toxicity of Contaminated River Sediments. *Frontiers in Microbiology*. 7: 738.
- Jeffries, K. M., Jackson, L.J., Ikonou, M.G., Munkittrick, K.R., Habibi, H.R.: (2010): Presence of natural and anthropogenic organic contaminants and potential fish health impacts along two river gradients in Alberta, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 29 (10): 2379-87.
- Jennings, V. L.K., Rayner-Brandes, M.H., Bird, D. J. (2001): Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems. *Water Research*. 35 (14): 3448–3456.
- Jonsson, S., Baun, A. (2003): Toxicity of mono- and diesters of o-phthalic esters to a crustacean, a green alga, and a bacterium. *Environmental Toxicology*. 22 (12): 3037–3043.
- Jüttner, F.(1992): Flavour Compounds in Weakly Polluted Rivers as a Means to Differentiate Pollution Sources. *Water Science and Technology*. 25 (2) 155-164.
- Kaiser, K. L. E. (1998): Correlation of *Vibrio fischeri* Bacteria Test with Bioassay Data for Other Organisms. *Environmental Health Perspectives*. 106 (52): 583-591.
- Kanarbik, L., Blinova, I., Sihtmäe, M., Künnis-Beres, K., Kahru, A., (2014): Environmental effects of soil contamination by shale fuel oils. *Environmental Science and Pollution Research International*. 21 (19):11320-30.

- Kapanen, A., Vikman, M., Rajasärkkä, J., Virta, M., Itävaara, M., (2013): Biotests for environmental quality assessment of composted sewage sludge. *Waste Management*. 33:1451–1460.
- Karlsson, K., Viklander, M., Scholes, L., Revitt, M. (2010): Heavy metal concentrations and toxicity in water and sediment from stormwater ponds and sedimentation tanks. *Journal of Hazardous Materials*. 178:612–618.
- Kárpáti Á. (szerk.), 2011. *Vízgazdálkodás – Szennyvíztisztítás*. Pannon Egyetem <http://mkweb.uni-pannon.hu/tudastar/anyagok/10-szennyviz-2011.pdf>
- Kárpáti Á. (szerk.) 2014. *Szennyvíztisztítás korszerű módszerei*. Pannon Egyetem <http://mkweb.uni-pannon.hu/tudastar/anyagok/32-szennyviztisztitas-2014.pdf>
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R., M., Guwy, A., J.(2008): The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*. 42 (13): 3498-3518.
- Kaur, I., Bhatnagar, A.K., (2002): Algae-dependent bioremediation of hazardous wastes. *Biotransformations: Bioremediation Technology for Health and Environmental Protection*. 36: 461-516.
- Keresztényi I. (2008): *Kőolajipari termékek és előállításuk során képződő szennyvizek biológiai tisztításának ökotoxikológiai jellemzése*, Gödöllő, Szent István Egyetem, *Biológiai Tudományi Doktori Iskola, Doktori (PhD) értekezés* 56.
- Kitajima, M., Hatanaka, S., Hayashi, S. (2006): Mechanism of O<sub>2</sub>-accelerated sonolysis of bisphenol A. *Ultrasonics*. 44 (22): e371–e373.
- Kokkali, V., van Delft, W. (2014), Overview of commercially available bioassays for assessing chemical toxicity in aqueous samples, *Trends in Analytical Chemistry* 61:133–155.
- Koppe, P., Stozek, A., Neitzel, V.(2008): *Biotechnology V. 11a.*, Edited by: Rehm, H. J. and Reed G. *Municipal Wastewater and Sewage Sludge*. 159-189.



- Kováts N., Ács A., Kovács T. Vasas G., Hiripi, L., Paulovits G. (2007). Screening potential of *Vibrio fischeri* bioluminescence-inhibition bioassay for assessing cyanobacterial toxicity. *Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 13 (3-4): 335-344.
- Kováts, N., Refaey, M., Varanka, B., Reich, K., Ferincz, Á., Ács, A., (2012). Comparison of conventional and *Vibrio fischeri* bioassays for the assessment of municipal wastewater toxicity. *Environmental Engineering and Management Journal*. 11 (11):2073-2076.
- König - Péter A. (2014): Nehézfémm adszorpció jellemzése különböző bioszorbenseken. Pécsi Tudományegyetem. Kémia Doktori Iskola. PhD értekezés.
- Kungolos, A., Hadjispyrou, S., Petala, M., Tsiridis, V., Samaras, P.G., Sakellariopoulos, P. (2004): Toxic Properties of Metals and Organotin Compounds and Their Interactions on *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*. 4 (4): pp 101–110.
- Kurvet, K., Ivask A., Bondarenko, oO., Sihtmäe, M., Kahru, A. (2011): LuxCDABE—Transformed Constitutively Bioluminescent *Escherichia coli* for Toxicity Screening: Comparison with Naturally Luminous *Vibrio fischeri*. *Sensors*. 11: 7865-7878.
- Lappalainen J., Juvonen R., Vaajasaari K., Karp M., (1999): A new flash method for measuring the toxicity of solid and colored samples. *Chemosphere*. 38:1069-1083.
- Lappalainen, J., Juvonen, R., Nurmi, J., Karp, M. (2001): Automated color correction method for *Vibrio fischeri* toxicity test. Comparison of standard and kinetic assays. *Chemosphere*. 45 (4-5): 635-641.
- Little, C.D., Palumbo, A.V., Herbes, S.E., Lidstrom, M.E., Tyndall, R.L., Gilmer, P.J. (1998): Trichloroethylene Biodegradation by a Methane-Oxidizing Bacterium. *Applied Environmental Microbiology*. 54 (4): 951–956.

- Lopes, I., Ribeiro, R., Antunes, F. E., Rocha-Santos, T. A. P., Rasteiro, M. G., Soares, A. M. V. M., Goncalves, F., Pereira, R. (2012): Toxicity and genotoxicity of organic and inorganic nanoparticles to the bacteria *Vibrio fischeri* and *Salmonella typhimurium*. *Ecotoxicology*. 21:637–648.
- Lucas, S. V. (1985): *GC/MS Analysis of Organics in Drinking Water Concentrates and Advanced Waste Treatment Concentrates*. U.S. Environmental Protection Agency, Health Effects Research Laboratory.
- Ma, X.Y., Wang, X.C., Ngo, H.H., Guo, W., Wu, M.N. and Wang, N., (2014), Bioassay based luminescent bacteria: Interferences, improvements, and applications, *Science of the Total Environment*, 468–469: 1–11.
- Malliarou E., Collins C., Graham N., Nieuwenhuijsen M.J. (2005): Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom. *Water Research*. 39 (12):2722-30.
- Marklund, A., Andersson B., Haglund P. (2005): Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. *Environmental science & Technology*. 39 (19): 7423–7429.
- Masner, P., Javůrková, B., Bláha, L., (2016): Rapid in situ toxicity testing with luminescent bacteria *Photobacterium luminescens* and *Vibrio fischeri* adapted to a small portable luminometer. *Environmental Science and Pollution Research*. 15 (103):133-40.
- Mendonça, E., Picado, A., Paixão, S.M., Silva, L., (2009), Ecotoxicity tests in the environmental analysis of wastewater treatment plants: Case study in Portugal, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3):665-670
- Michael, L. C., Pellizzari, E. D., Norwood, D. L. (1999): Application of the master analytical scheme to the determination of volatile organics in wastewater influents and effluents. *Environmental Science & Technology*. 25 (1):150–155.
- Microtox 500 analizátor kézikönyv
- Miyashiro T. & Ruby E. G. (2012): Shedding light on bioluminescence regulation in *Vibrio fischeri*. *Molecular Microbiology*. 84 (5): 795–806.

- Moriarty, F. (1983): Ecotoxicology. Second Edition. Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publisher.
- Mortimer M., Kasemets K., Heinlaan M., Kurvet, I., Kahru A. (2008): High throughput kinetic *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for study of toxic effects of nanoparticles. *Toxicology in Vitro*. 22: 1412–1417.
- Munkittrick, K.R., Power, E.A., Sergy, G.A. (1991): The relative sensitivity of Microtox, daphnid, rainbow trout, and fathead minnow acute lethality tests. *Environmental Toxicology and Water Quality*. 6:35-62.
- Net, S., Semperé, R., Delmont, A., Paluselli, A., Ouddane, B. (2016): Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices. *Environmental Science & Technology*. 49 (7), 4019–4035.
- Nitschke, L., Schüssler, W. (1998): Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. *Chemosphere*. 36 (1):35-41.
- Ochmański, W., Barabasz, W. (2000): Aluminum-occurrence and toxicity for organisms. *Przegl Lek*. 57 (11):665-668.
- O'Connor, G. A. (1996): Organic compounds in sludge-amended soils and their potential for uptake by crop plants. *Science of The Total Environment*. 185 (1–3): 71-81.
- Papa, M., Ceretti, E., Viola, G.C.V., Feretti, D., Zerbini, I., Mazzoleni, G., (2016): The assessment of WWTP performance: Towards a jigsaw puzzle evaluation?. *Chemosphere*. 145:291-300.
- Pardos, M., Benninghoff, M., Guéguena, C., Thomasa, R., Dobrowolski, J., Dominika, J. (1999): Acute toxicity assessment of Polish (waste) water with a microplate-based *Hydra attenuata* assay: a comparison with the Microtox test. *The Science of the Total Environment*. 243/244: 141-148.
- Parvez, S., Venkataraman, C., Suparna Mukherji, S. (2006): A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environment International*. 32 (2) 265-268.

- Pollumaa L., Kahru A., Eisentrager A., Reiman R., Maloveryan A., Ratsep A., (2000): Toxicological investigations of soils with the solid-phase Flash assay: comparison with other ecotoxicological tests. *Alternatives to Laboratory Animals*. 28: 461-472.
- Porcs Makkay M. (2001): Oxindol-1-karboxamid-származékok új szintézise. BME, PhD értekezés.
- Pubchem (Chemistry Database): <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Qureshi, A.A., Flood, K.W., Thompson, S.R., Janhurst, S.M., Innis, C.S., Rokosh, D.A. (1982): Comparison of a luminescent bacterial test with other bioassays for determining toxicity of pure compounds and complex effluents. *Aquatic toxicology and hazard assessment: Fifth Conference*. ASTM STP 766, Philadelphia PA, 179-195.
- Refaey M, Kováts N, Kárpáti Á, Thury P. (2009): Whole effluent risk estimation for a small recipient watercourse. *Acta Biologica Hungarica* 60:(3) pp. 293-299.
- Reinke, C. M., Breitzkreutz, J., Leuenberger, H.(2003): Aluminium in Over-the-Counter Drugs. *Drug Safety*. 26 (14): 1011–1025.
- Ren, S., (2004): Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments. *Environment International*. 30:1151– 1164.
- Sánchez-Avila, J., Bonet, J., Velasco, G., Lacorte, S. (2009): Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of Total Environment*. 407 (13, 15): 4157–4167.
- Schüssler, W., Nitschke, L. (1999): Death of fish due to surface water pollution by liquid manure or untreated wastewater: analytical preservation of evidence by HPLC. *Water Research*. 33 (12):2884–2887.
- Schultz, M.M., Furlong, E.T. (2008): Trace analysis of antidepressant pharmaceuticals and their select degradates in aquatic matrixes by LC/ESI/MS/MS. *Analytical Chemistry*. 80 (5):1756-62.

- Shackelford, W.M., Cline, D.M. (1983): An evaluation of automated spectrum matching for survey identification of wastewater components by gas chromatography—mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 146: 15-27.
- Sim, W.J., Lee, J.W., Lee, E.S., Shin, S.K., Hwang, S.R., Oh J.E.(2011): Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere*. 82 (2): 179–186.
- Simándi P. (2011): Szennyvíztisztítási technológiák I. Szent István Egyetem  
<http://www.tankonyvtar.hu/hu/>
- Sorme, L., Lagerkvist, R. (2002):Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Science of the Total Environment*. 298:131–145.
- Sui Q., Huang J., Deng S., Chen W., Yu G. (2011): Seasonal Variation in the Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Different Biological Wastewater Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*. 45 (8): 3341–3348.
- Staples, C., Dome, P.B., Klecka, G.M., Oblock, S. T., Harris, L. R.(1998): A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*. 36 (10): 2149-2173.
- Steinemann, A. (2009): Fragranced consumer products and undisclosed ingredients. *Environmental Impact Assessment Review*. 29 : 32–38.
- Szymanski, A., Wyrwas, B., Swit, Z., Jaroszynski, T., Lukaszewski, Z. (2000): Biodegradation of fatty alcohol ethoxylates in the continuous flow activated sludge test. *Water Research*. 34 (16): 4101–4109.
- Takács J. (2013): Kommunális szennyvizek tápanyagtartalmának csökkentési lehetősége. *Vízminőségvédelmi kérdések. Hulladék Online*. 4:1.
- Takács J. (2012): Savas, nehézfém tartalmú bányavizek környezeti hatásai és kezelése. *HulladékOnline*. 3. (2):1-15.

- Teodorovic, I., Planojevic, I., Knezevic, P., Radak, S., Nemet, I. (2009): Sensitivity of bacterial vs. acute *Daphnia magna* toxicity tests to metals. *Central European Journal of Biology*. 4 (4) : 482–492.
- Traczyk, L., Szymanski, A., Wyrwas, B., Jaroszynski, T., Lukaszewski, Z. (2005): Efficiency of Non-Ionic Surfactant Removal in Biological Sewage Treatment Plants. *Polish Journal of Environmental Studies*. 15 (3): 493-499.
- TOXNET (Toxicology Data Network): <https://toxnet.nlm.nih.gov/>
- Urbanczyk, H., Ast, J. C., Higgins, M. J., Carson, J. & Dunlap, P. V. (2007): Reclassification of *Vibrio fischeri*, *Vibrio logei*, *Vibrio salmonicida* and *Vibrio wodanis* as *Aliivibrio fischeri* gen. nov., comb. nov., *Aliivibrio logei* comb. nov., *Aliivibrio salmonicida* comb. nov. and *Aliivibrio wodanis* comb. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 57 (12): 2823-2829.
- Villa, S., Vighi, M., Finizio, A. (2014): Experimental and predicted acute toxicity of antibacterial compounds and their mixtures using the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*. 108: 239-244.
- Williams, R., Wilbur, S., Taylor, J., Fay, M., McClure, P., Zaccaria, K., Johnson, H. D., Citra, M., (2000): Daft Toxicological Profile for Toluene. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Wium-Andersen, T., Nielsen, H. A., Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J. (2009): Reduction of stormwater runoff toxicity by wet detention ponds. *Highway and Urban Environment*. 169-176.
- Yasuhara A., Shiraishi H., Tsuji M., Okuno T. (1981): Analysis of organic substances in highly polluted river water by mass spectrometry. *Environmental science & Technology*. 15: 570-573.
- Yu X., Zuo J., Tang X., Li R., Li Z., Zhang F. (2014): Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewaters using the alga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vibrio fischeri*. *Journal of Hazardous Materials*. 266: 68-74.

Yuan, N., Wang, C., Pei, Y., (2016): Bacterial toxicity assessment of drinking water treatment residue (DWTR) and lake sediment amended with DWTR. *Journal of Environmental Management*. 182:21-28.

Zoeteman, B.C.J., Harmsen. K., Linders, J.B.H.J., Morra, C.F.H., Slooff, W. (1980): Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands. *Chemosphere*. 9 (4): 231-249.

## Mellékletek

1. melléklet: Szombathely regionális szennyvíztisztító telep vízvonala
2. melléklet: Szombathely, regionális szennyvíztisztító telep iszapvonala
3. melléklet: Összes és oldott fémtartalom I.
4. melléklet: Összes és oldott fémtartalom II.
5. melléklet: Nyári mintázás illékony szerves anyagai
6. melléklet: Csapadékos minták illékony szerves anyag tartalma
7. melléklet: Téli minták illékony szerves anyag tartalma
8. melléklet: Nyári minták kromatogramjai
9. melléklet: Csapadékos időszak mintáinak kromatogramjai
10. melléklet: Téli minták kromatogramjai
11. melléklet Minták fizikai és ökotoxikológiai adatai
12. melléklet Minták ökotoxikológiai paramétereit és szerves anyag mutatóit







		Összes fémtartalom (µg/l)											Oldott fémtartalom (µg/l)										
Minta-szám	Mintázás időpontja	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn	Mo	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn	Mo
1	2012.06.25	335	0	0	0	11	10	6	10	26	124	5	139	5	7	10	7	17	14	25	28	51	7
5	2012.07.10	1272	0	0	13	70	63	25	118	53	320	17	218	0	0	46	24	24	4	8	4	57	5
9	2012.07.25	599	0	0	13	24	42	26	118	43	245	14	45	24	6	8	12	20	16	16	19	27	5
13	2012.08.22	1690	17	0	57	112	71	44	146	61	320	19	119	5	9	13	9	13	18	43	33	56	8
17	2012.10.09	1115	0	0	22	90	92	31	143	63	408	21	51	9	14	18	20	12	24	71	41	124	11
21	2012.10.25	1070	27	31	115	77	104	37	151	63	16141	22	24	4	11	11	7	11	13	16	19	0	5
25	2012.11.06	7984	17	14	38	34	294	61	173	74	113	23	35	0	3	5	3	7	6	0	7	0	2
29	2012.12.07	932	14	28	38	89	68	59	269	92	417	34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	2012.12.10	2282	16	33	44	151	99	69	316	108	441	41	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
37	2013.02.22	1251	0	0	9	68	67	13	76	35	255	11	34	0	0	0	23	10	2	10	1	42	0
2	2012.06.25	16962,5	7,5	15	65	233,75	206,25	36,25	117,5	56,25	2440	25	230	3	5	6	6	19	11	13	20	30	5
6	2012.07.10	1478,75	21,25	0	11,25	28,75	55	18,75	18,75	21,25	195	0	218	0	0	46	24	24	4	8	4	57	5
10	2012.07.25	2632,5	0	0	43,75	41,25	95	65	40	18,75	463,75	0	63	8	7	7	7	15	15	19	22	28	6
14	2012.08.22	1016,25	0	0	122,5	41,25	75	30	43,75	25	270	0	150	8	20	23	13	18	34	52	34	38	9
18	2012.10.09	340	0	0	8,75	16,25	100	17,5	46,25	30	193,75	0	57	7	11	11	8	13	17	41	28	53	7
22	2012.10.25	415	12,5	0	17,5	35	65	16,25	32,5	25	758,75	0	26	4	4	4	3	4	6	0	8	22	2
26	2012.11.06	8100	7,5	0	23,75	21,25	226,25	32,5	57,5	37,5	178,75	13,75	38	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
30	2012.12.07	5681,25	12,5	0	33,75	93,75	157,5	22,5	137,5	51,25	1106,25	17,5	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
34	2012.12.10	1773,75	0	0	11,25	41,25	77,5	15	38,75	27,5	291,25	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
38	2013.02.22	1456,25	15	0	16,25	61,25	68,75	22,5	43,75	31,25	498,75	12,5	23	0	0	0	23	10	2	10	1	45	0

3. melléklet: Összes és oldott fémtartalom I.

Minta- szám	Mintázás időpontja	Összes fém tartalom (µg/l)											Oldott fém tartalom (µg/l)										
		Al	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn	Mo	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn	Mo
3	2012.06.25	145463	0	0	0	1325	1150	0	262,5	150	16537,5	100	168	4	10	13	9	42	27	27	28	64	7
7	2012.07.10	100850	0	0	337,5	950	962,5	225	200	112,5	12500	75	123	24	20	21	28	25	57	28	44	204	10
11	2012.07.25	108825	0	0	312,5	1225	1025	0	175	275	13250	87,5	55	5	11	11	14	27	27	63	29	54	9
15	2012.08.22	108075	0	0	625	1437,5	1575	175	275	312,5	13512,5	100	65	7	14	17	10	47	29	60	39	20	11
19	2012.10.09	102100	0	0	800	2412,5	2600	200	350	287,5	31812,5	112,5	381	0	4	2	58	87	16	24	9	345	5
23	2012.10.25	70600	0	0	637,5	1525	1787,5	150	237,5	312,5	20700	112,5	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0
27	2012.11.06	136975	0	200	1075	2625	2687,5	275	587,5	425	34587,5	187,5	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
31	2012.12.07	125413	175	0	487,5	1237,5	1687,5	162,5	687,5	337,5	14150	125	0	0	0	0	1	6	0	0	0	15	0
35	2012.12.10	141813	137,5	162,5	575	1475	1750	237,5	737,5	425	16300	187,5	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
39	2013.02.22	138188	0	0	0	1012,5	650	0	0	225	11362,5	0	33	0	4	1	52	44	31	20	10	58	7
4	2012.06.25	122	9	9	12	21	39	34	32	33	74	7	216	4	10	10	10	6	13	31	0	30	6
8	2012.07.10	102	6	11	72	14	90	114	28	32	48	10	69	12	10	10	10	0	20	41	30	21	10
12	2012.07.25	74	9	10	19	20	39	26	26	29	63	10	65	7	10	14	10	14	21	0	34	60	10
16	2012.08.22	56	13	12	16	20	38	22	34	34	31	12	71	5	10	13	10	5	20	55	30	16	10
20	2012.10.09	62	7	12	24	16	36	18	34	34	108	11	0	0	2	1	44	51	6	23	8	317	4
24	2012.10.25	56	6	11	14	21	25	17	23	29	68	10	0	0	0	0	0	6	0	0	0	17	0
28	2012.11.06	118	6	10	25	21	24	16	21	28	105	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32	2012.12.07	93	7	11	13	16	95	16	28	33	96	12	0	0	0	0	0	7	0	0	0	15	0
36	2012.12.10	102	6	10	14	16	73	17	23	33	57	10	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0
40	2013.02.22	126	7	10	14	14	56	18	25	31	85	11	0	0	0	7	18	17	2	7	5	55	3

4. melléklet: Összes és oldott fém tartalom II.

		<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>CAS</b>	<b>Név</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>
108-21-4	Izopropil-acetát	12 790 153			7 699 173
71-36-3	1-butanol	3 589 228			
462-95-3	dietoximetán	19 782 152			14 424 281
105-37-3	n-etilpropionát	15 927 127	11 936 595	11 519 521	
109-60-4	n-propilacetát	15 811 310	12 188 831	12 423 622	
105-57-7	1,1-dietoxi-etán	32 632 252	33 647 205	28 476 917	31 012 561
105-46-4	szek-butyl-acetát	7 169 811	5 348 806	4 496 152	6 876 188
108-88-3	toluol	10 030 955	7 565 198	6 366 913	8 819 093
110-19-0	izo-butyl-acetát	12 571 912	9 345 515	8 149 312	11 785 862
123-86-4	butyl-acetát	5 520 077	4 064 622	2 989 403	4 147 532
5131-66-8	1-butoxi-2propanol	2 656 763			
104-76-7	2-etyl-hexanol	2 939 445			
18479-58-8	dihidro-mircenol	4 443 391			
112-34-5	2-(2-butoetoxi)-etanol	15 307 631	6 974 028		
124-17-4	2-(2-Butoxi-etoxi)-etyl acetát	7 454 971	4 689 897		
593-03-3	3-hexadekanol	63 480 861			
29354-98-1	1-hexadekanol	7 515 071			
1638-16-0	tripropilén-glikol	73 498 589			
58-08-2	koffein	7 979 122			
20324-34-9	Tetrapropilén- glikol- monometil-éter	140 642 308			
55956-25-7	2-Propanol, 1-[1-metil-2-(2-propeniloxi)-etoxi]	38 255 875			

5. melléklet: Nyári mintázás illékony szerves anyagai

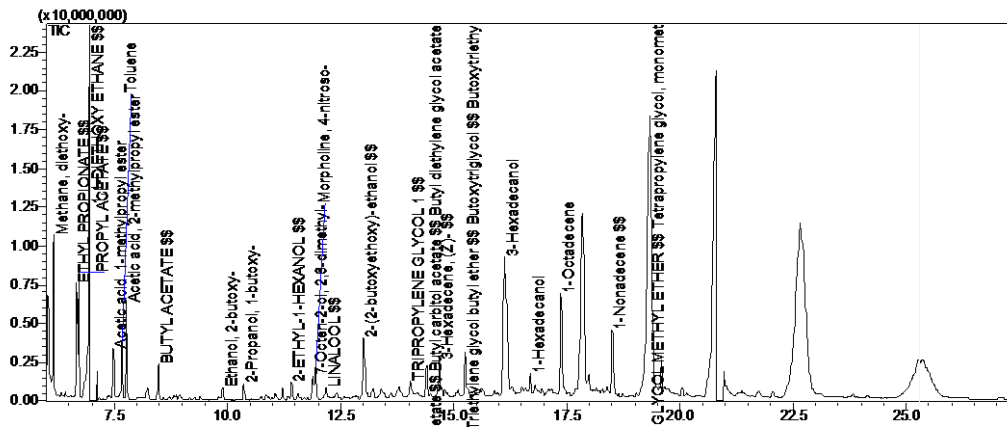
		<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
<b>CAS</b>	<b>Név</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>
141-78-6	etil-acetát			4 100 423	
628-81-9	butil-etil -éter			2 445 602	12 681 778
79-01-6	triklór-etilén			1 820 268	30 239 729
105-37-3	n-etilpropionát	12 578 467	19 026 882	12 352 936	
109-60-4	n-propilacetát	18 966 824	20 580 379	13 374 741	
105-57-7	1,1-dietoxi-etán	29 531 191	34 379 199	34 379 199	
105-46-4	szek-butyl-acetát	5 717 130	9 990 206		
108-88-3	toluol	7 949 000	12 353 091	7 499 057	
110-19-0	izo-butyl-acetát	10 093 685	16 493 184	9 977 854	
123-86-4	butyl-acetát	4 024 499	6 118 958	3 409 818	
111-76-2	2-butoxi-etanol		17 408 881		
5131-66-8	1-butoxi-2propanol		7 538 524		
1559-35-9	2-[(2-etyl-hexil)-oxi]-etanol			2 812 916	
18479-58-8	dihidro-mircenol		3 915 835		
106-44-5	para-krezol		5 275 647		
112-25-4	2-(hexiloxi)-etanol		28 912 459		
112-54-9	dodekanal	3 641 187	7 427 653		
1746-11-8	2-metil-2,3-dihidrobenezofurán			1 455 763	
124-17-4	2-(2-Butoxi-etyl)-etyl acetát	3 363 504	5 911 393	1 093 745	
112-53-8	1-dodekanol		3 706 103		
126-73-8	tributyl-foszfát			1 573 284	
112-72-1	mirisztalalkohol		5 790 993	2 306 094	
84-69-5	diizobutyl-ftalát (DIBP)	6 391 882	8 008 687	5 686 415	
84-74-2	dibutyl-ftalát (DBP)			2 344 861	
80-05-7	biszfenol A		7 630 412	5 510 676	
462-95-3	dietoximetán		19 869 431		

6. melléklet: Csapadékos minták illékony szerves anyag tartalma

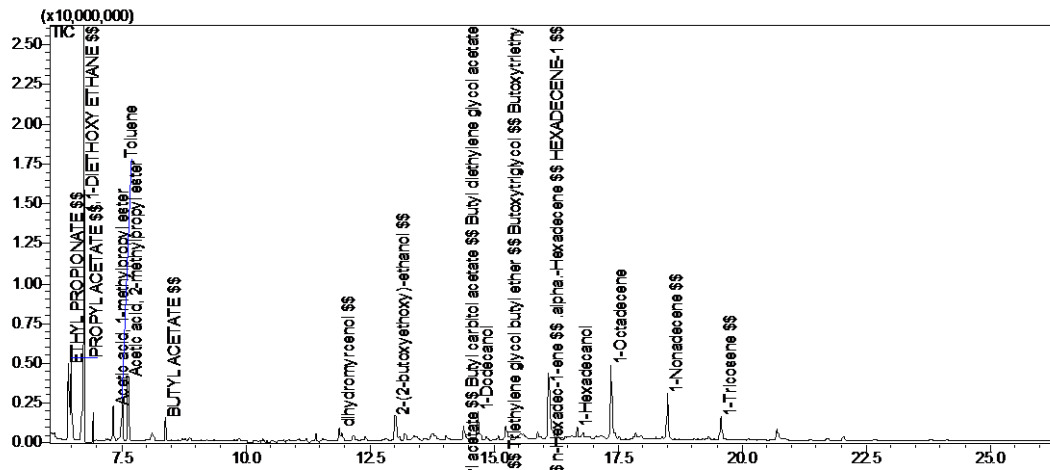
		<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
<b>CAS</b>	<b>Név</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>	<b>Terület</b>
462-95-3	dietoximetán	29 012 145			24 020 816
105-37-3	n-etilpropionát	14 709 033	12 116 012	10 072 842	15 068 305
109-60-4	n-propilacetát	15 994 316	13 191 308	11 186 095	13 805 345
105-57-7	1,1-dietoxi-etán	32 193 829	33 009 909		35 253 506
105-46-4	szek-butyl-acetát	7 096 693	14 709 033	3 912 546	5 845 691
108-88-3	toluol	10 154 209	8 472 450	5 297 562	7 738 001
110-19-0	izo-butyl-acetát	12 314 042	11 154 249	7 167 542	10 640 433
111-76-2	2-butoxi-etanol	4 188 261	8 685 833		
104-76-7	2-etyl-hexanol	3 076 897	2 717 834		
18479-58-8	dihidro-mircenol	10 987 907	7 744 758		
106-44-5	para-krezol	20 407 413	16 828 768		
1960.12.08	fenetyl-alkohol	6 241 680	3 912 122		
10042-59-8	2-propil-heptanol	7 395 518			
122-99-6	fenoxi-etanol	12 096 420	9 836 466		
29354-98-1	1-hexadekanol	12 065 464	6 979 865		
4536-30-5	2-(dodeciloxi)-etanol	4 616 659			
1559-34-8	tetraetylén -glikol-monobutyl- éter	6 424 899			
58-08-2	koffein	8 609 506	5 419 928		
16813-18-6	2-heptadekanol	6 169 036			
1454-85-9	1-heptadekanol	8 320 388			
59-48-3	2,3-dihidroindol-2-on (oxindol)		6 380 213		
83-34-1	Szkatol		6 580 671		
112-53-8	dodekanol		7 500 690		
67-56-1	metanol		14 100 353		
112-25-4	2-(hexiloxi)-etanol		6 351 933		
78-69-3	tetrahidrolinaol		5 956 717		
5131-66-8	1-butoxi-2propanol		8 004 090		
84-69-5	diizobutyl-ftalát (DIBP)		4 201 959		
84-74-2	dibutyl-ftalát (DBP)	7 447 505	10 970 711		6 342 520
123-86-4	butyl-acetát	4 793 920	4 011 487	2 519 436	3 779 585
57-88-5	koleszterin				12 538 701

7. melléklet: Téli minták illékony szerves anyag tartalma

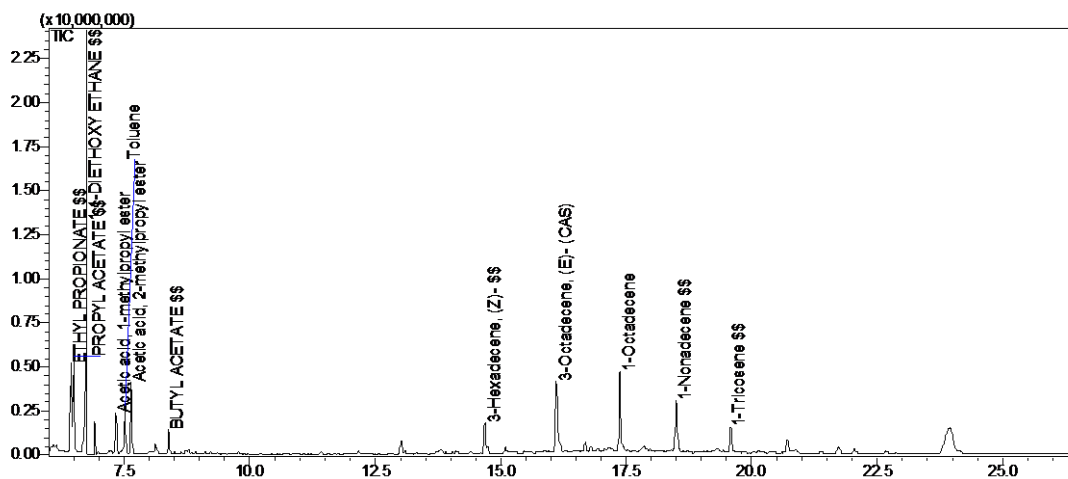
## 8. melléklet: A nyári mintavétel kromatogramjai



1. ábra: A nyári mintavétel befolyó szennyvizének kromatogramja

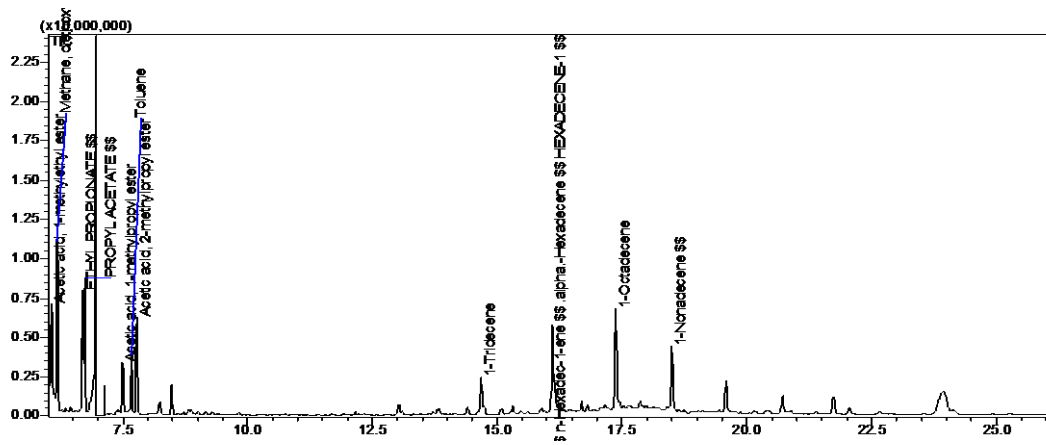


2. ábra: A nyári mintavétel előlepleitőből vett mintájának kromatogramja



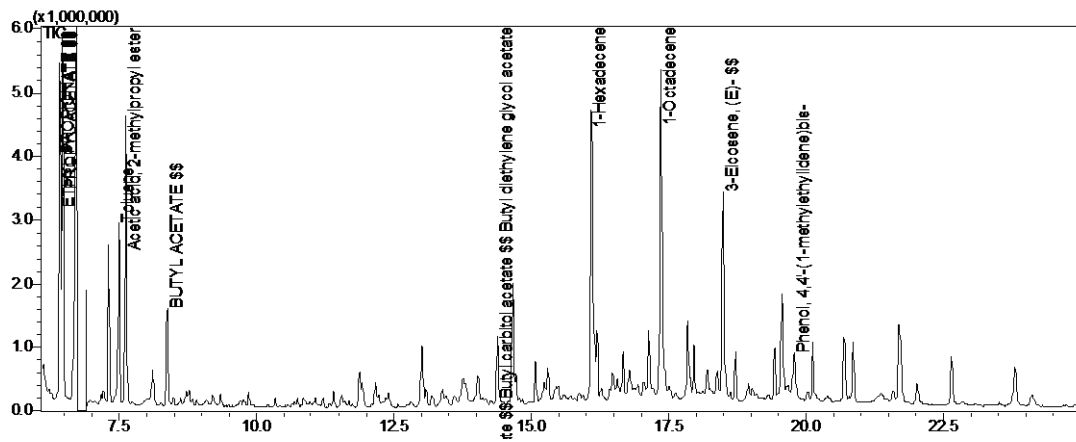
3. ábra: A nyári mintavétel biológiai medencéjéből vett minta kromatogramja



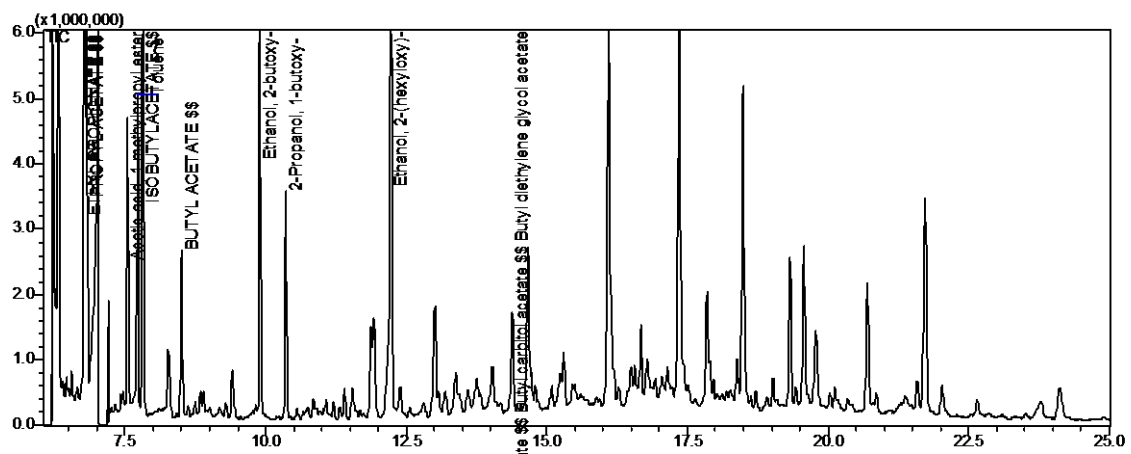


4. ábra: A nyári mintavétel elfolyó vizének kromatogramja

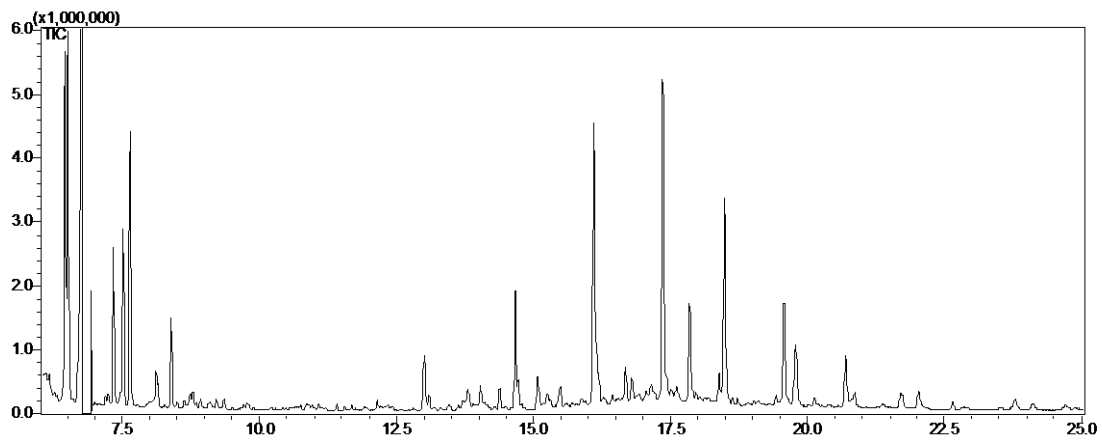
## 9. melléklet: Csapadékos időben vett minták kromatogramjai



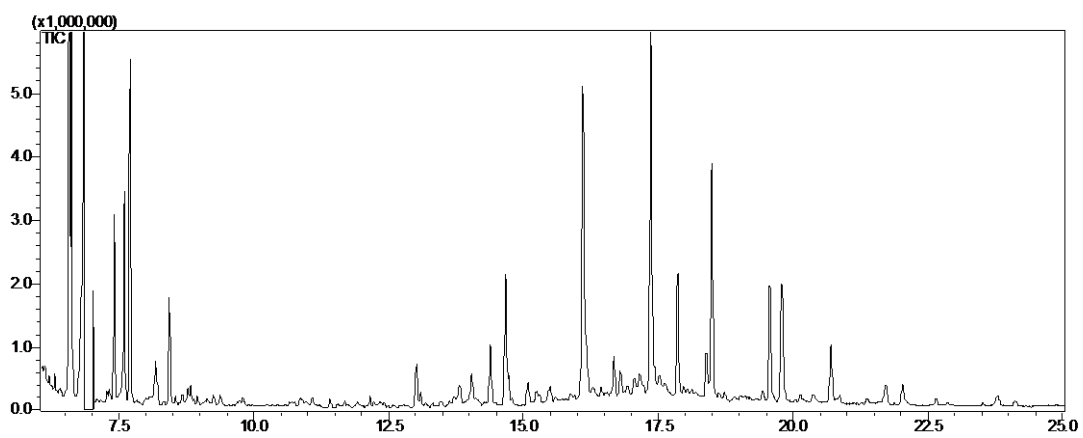
1. ábra: Csapadékos időszakban vett befolyó szennyvíz minta kromatogramja



2. ábra: Csapadékos időszakban vett előülepített szennyvíz minta kromatogramja

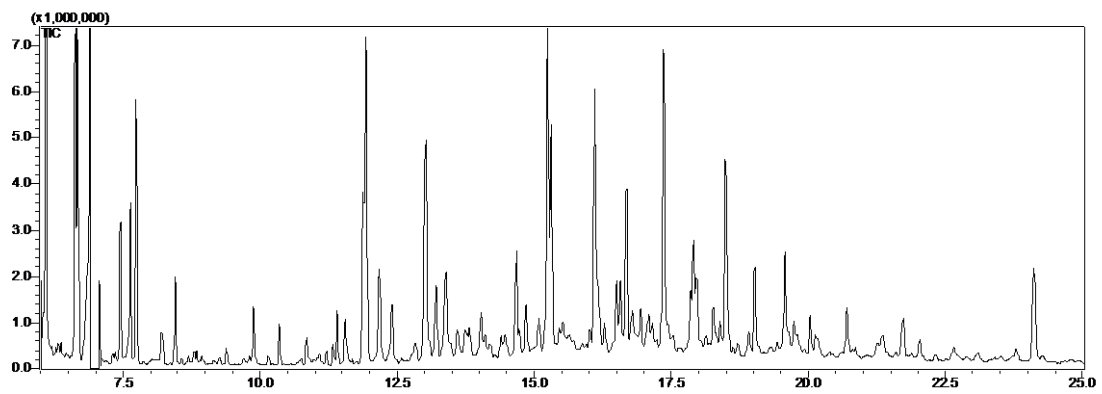


3. ábra: Csapadékos időszakban a biológiai medencéből vett szennyvíz minta kromatogramja

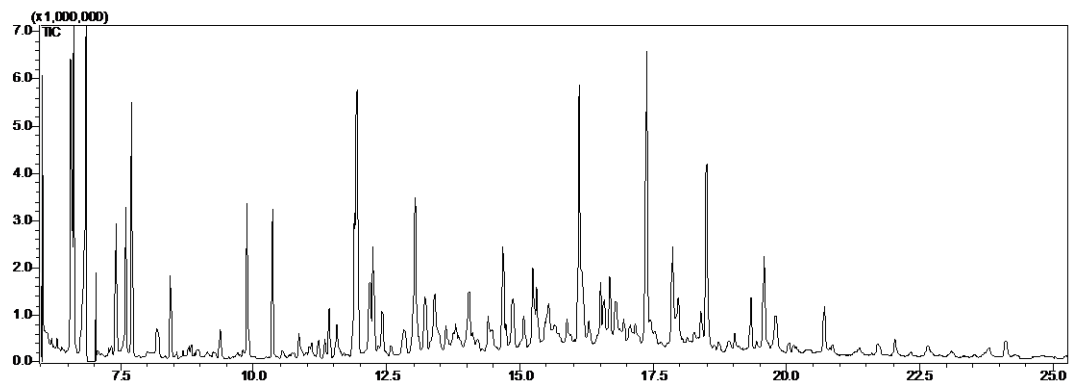


4. ábra: Csapadékos időszakban az elfolyó szennyvíz minta kromatogramja

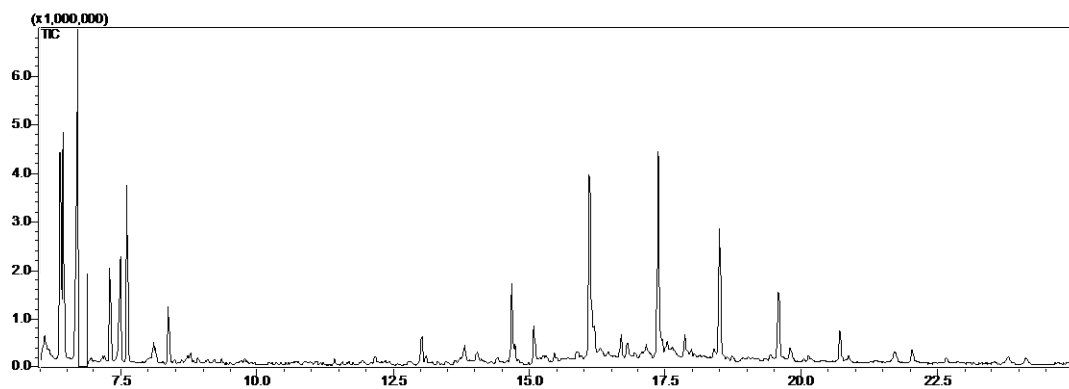
## 10. melléklet: Téli minták kromatogramjai



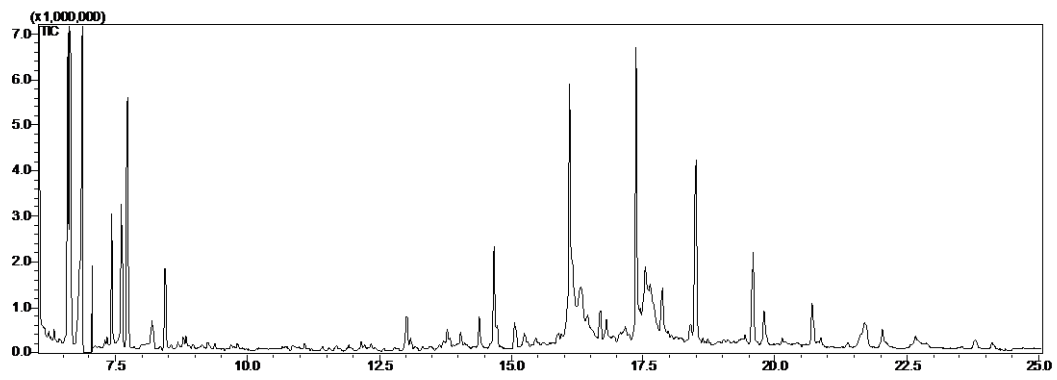
1. ábra: Téli minta befolyójának kromatogramja



2. ábra: Az előülepítőből vett téli minta kromatogramja



3. ábra: A biológia medencéből vett téli minta kromatogramja



4. ábra: Téli minta elfolyójának kromatogramja

Mintavételi alkalmak	Mintavételi helyek	Mintázás időpontja	Minta- szám	pH	vezető- képesség µS/cm	Ascent EC50	Microtox EC50
1.	befolyó	2012.06.25. 12h	1	7,61	1379	5,88	38,07
	előülepítő		2	7,29	1521	21,91	98,88
	biológiai medence		3	7,15	944	241,06	137,77
	elfolyó		4	7,25	851	113900,28	925
2.	befolyó	2012.07.10 12h	5	7,49	597	6,26	38
	előülepítő		6	7,56	792	80,05	215
	biológiai medence		7	6,83	1084	149,23	361
	elfolyó		8	7,38	997	1,95337E+1 2	375
3.	befolyó	2012.07.25. 12h	9	7,83	451	48,57	50,32
	előülepítő		10	7,33	711	63,02	57,48
	biológiai medence		11	6,74	924	46,68	510,1
	elfolyó		12	7,33	819	101746,33	720
4.	befolyó	2012.08.22. 12h	13	6,76	1324	12,15	34,36
	előülepítő		14	7,37	1307	44,19	83,95
	biológiai medence		15	6,94	1189	42,55	137,31
	elfolyó		16	7,24	680	0	987
5.	befolyó	2012.10.09. 12h	17	7,81	1435	65,36	50,28
	előülepítő		18	7,43	1645	53,82	79,02
	biológiai medence		19	6,66	1215	53,83	114,2
	elfolyó		20	7,27	932	67876,98	708,1
6.	befolyó	2012.10.25. 12h	21	7,77	1724	54,77	37,77
	előülepítő		22	7,77	1593	56,46	35,55
	biológiai medence		23	7,99	1250	26,80	281
	elfolyó		24	7,99	971	193,85	445,54
7.	befolyó	21012.11.06. 11h	25	7,02	513	43,61	122
	előülepítő		26	7,15	655	1250,85	182,6
	biológiai medence		27	7,65	870	917,14	570
	elfolyó		28	7,76	761	67,98	670
8.	befolyó	2012.12.07.11h	29	7,84	1613	60,25	22,13
	előülepítő		30	7,65	1682	448,51	73,21
	biológiai medence		31	7,4	1274	357,19	298
	elfolyó		32	7,6	1247	63,09	427
9.	befolyó	2012.12.10.11h	33	8,03	1646	30,87	41,01
	előülepítő		34	7,91	1642	124,68	38,57
	biológiai medence		35	6,96	1267	320,00	279,88
	elfolyó		36	7,32	1198	70,64	731
10.	befolyó	2013.02.22. 11h	37	7,87	1755	-	38,91
	előülepítő		38	7,44	1587	-	153,3
	biológiai medence		39	7,27	1194	-	189
	elfolyó		40	7,26	1190	-	657

11. melléklet Minták fizikai és ökotoxikológiai adatai

Mintavételi alkalmak	Mintavételi helyek	Mintázás időpontja	Mintaszám	Microtox EC50	BOI <sub>5</sub> (mg/)	KOI (mg/)
1.	befolyó	2012.06.25. 12h	1	38,07	432	870
	előülepítő		2	98,88	220	800
	elfolyó		4	925	5	30
2.	befolyó	2012.07.10. 12h	5	38	501	792
	előülepítő		6	215	200	320
	elfolyó		8	375	5	30
3.	befolyó	2012.07.25. 12h	9	50,32	69	109
	előülepítő		10	57,48	148	230
	elfolyó		12	720	5	30
4.	befolyó	2012.08.22. 12h	13	34,36	222	350
	előülepítő		14	83,95	284	430
	elfolyó		16	987	5	30
5.	befolyó	2012.10.09. 12h	17	50,28	310	460
	előülepítő		18	79,02	380	770
	elfolyó		20	708,1	5	31
6.	befolyó	2012.10.25. 12h	21	37,77	279	490
	előülepítő		22	35,55	238	460
	elfolyó		24	445,54	5	30
7.	befolyó	21012.11.06. 11h	25	122	127	201
	előülepítő		26	182,6	208	372
	elfolyó		28	670	5	30
8.	befolyó	2012.12.07.11h	29	22,13	258	450
	előülepítő		30	73,21	288	470
	elfolyó		32	493	5	30
9.	befolyó	2012.12.10.11h	33	41,01	310	490
	előülepítő		34	38,57	380	550
	elfolyó		36	731	5	30
10.	befolyó	2013.02.22. 11h	37	38,91	320	510
	előülepítő		38	153,3	203	310
	elfolyó		40	657	5	30

12. melléklet: A minták ökotoxikológiai adatai és szerves anyag mutatói