

SZENT ISTVÁN EGYETEM

**KŐOLAJIPARI TERMÉKEK ÉS ELŐÁLLÍTÁSUK SORÁN
KÉPZŐDŐ SZENNYVIZEK BIOLÓGIAI TISZTÍTÁSÁNAK
ÖKOTOXIKOLÓGIAI JELLEMZÉSE**

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Készítette:

Keresztényi István

2008

Gödöllő

A doktori iskola

megnevezése: Biológiai Tudományi Doktori Iskola

tudományága: Biológia

vezetője: Dr. Tuba Zoltán
tanszékvezető egyetemi tanár, az MTA doktora
Szent István Egyetem, Mezőgazdasági- és Környezettudományi Kar
Növénytani és Növényélettani Intézet

témavezető Dr. Dobolyi Csaba
tudományos főmunkatárs, a biológiai tudományok kandidátusa
Szent István Egyetem, Környezetipari Regionális Egyetemi Tudásközpont

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

BEVEZETÉS

A jogi szabályozás és a társadalmi elvárások a gazdaság szereplőit környezetkímélő technológiák alkalmazására, a természeti elemek védelmére, a természetes erőforrások takarékos használatára és a károsító hatások enyhítésére, megszüntetésére ösztönzik. Annak megítélésére, hogy a kőolaj-feldolgozás termékei és hulladékai milyen mértékű terhelést jelentenek az élővilágra, csak megközelítőleg vállalkozhatunk. A környezetvédelmi kutatás-fejlesztéshez rendszerint több tudományág együttes alkalmazása szükséges. Napjainkban ez az összetett tudomány környezettoxikológia vagy ökotoxikológia néven került be a műszaki kifejezések közé. Módszerei leggyakrabban a szerves kémia, biokémia, (mikro)biológia és ökológia területéről származnak, de újabban a molekuláris genetikai vizsgálatok és a számítástechnikai modellezés, kockázatbecslés is szerepet kapnak (GRUIZ 2001).

A környezet-toxicológia két területen került a finomítók homlokterébe. A kőolajiparban előállított termékek környezeti veszélyességének megállapításánál a legnagyobb problémát ezeknek az anyagoknak vizes közegben történő vizsgálata jelentette. Megoldására az ágazat környezetvédelmi tanácsadó szervezete, a CONCAWE ajánlást is készített (CONCAWE 1992). Jelenleg is található hiányosság a meglévő anyagok ökotoxikológiai tulajdonságaira vonatkozó, nyilvánosan hozzáférhető adatbázisokban. Az Európai Bizottság becslései szerint pedig, az 1981 előtt forgalomba került anyagok biztonságosságával kapcsolatos információk mintegy 99 százaléka nem megbízható. A 2007. június 1-én életbe lépett új, a vegyi anyagok regisztrálásáról, értékeléséről és engedélyezéséről szóló jogszabály (REACH) ezért minden olyan terméknel kötelező biztonságossági értékelést követelne meg, amelyet évi egy tonnánál nagyobb mennyiségben állítanak elő vagy importálnak (EP 2006).

A másik alkalmazási terület a hulladékok környezet-veszélyességének meghatározása. A hazai finomítók igényét az effajta vizsgálatokra a jogi szabályozás mellett a hulladékcsökkentő és hulladékkezelő technológiák célkitűzésében megfigyelhető alapvető változás indokolja. A tendencia leginkább a vízi környezet állapotát érintő szennyvíz kibocsátásban jelenik meg. A keletkező szennyvizek tisztításáról a hangsúly eltolódott a nagy mennyiségben történő képződés megelőzése, illetve csökkentése irányába. A vízhasználat lecsökkentése – a szennyvízben lévő szennyező anyagok koncentrációjának növelésével – hatással van a szennyező anyagok végső kibocsátásának csökkentésére. A kisebb mennyiségű, de nagyobb szennyező anyag-tartalmú szennyvíz kezelése hatékonyabb technológiát igényel, mellyel nemcsak a kémiai paraméterekre vonatkozó kibocsátási határértékek teljesíthetők, hanem a biológiai minőség is javítható.

MOL Nyrt. Termék-előállítás és Kereskedelem Divízió DS Fejlesztés Környezetvédelmi Vizsgálólaboratóriumában a biológiai lebonthatóság, a mérgezőképesség és a biológiai felhalmozódás vizsgálatával finomítóink vízgazdálkodásának javítását célzó fejlesztésekhez járulunk hozzá. Laboratóriumunkban e vizsgálatokra épülő méretnövelési kísérletek elvégzése, a próbaüzemi eredmények kiértékelése és az üzemeltetésre vonatkozó javaslattevél jelenti a legfontosabb feladatokat. A termékek környezet-veszélyességi jellemzéséhez ugyancsak szükség van ezekre a vizsgálatokra.

CÉLKITŰZÉSEK

Értekezésemben a fent ismertetett feladatok megoldásához végzett vizsgálatokról és kísérletekről számolok be. A kőolaj-feldolgozás szennyvizeinek ökotoxikológiai jellemzéséhez célul tűztem ki – a szennyező komponensek mérésével és akut víztoxikológiai tesztekkel – a Dunai Finomító üzemében képződő szennyvizek kémiai szennyezettségének és mérgezőképességének felmérését. Céлом volt továbbá a mérgezőképesség és a kémiai szennyezettség közötti összefüggések vizsgálata lineáris regresszióelemzéssel.

Előző célokhoz kapcsolódóan, új, az olajipari hulladékok környezetveszélyességének felméréséhez még nem használt, növény-gomba szimbiózis vizsgálatán alapuló tesztrendszer alkalmazhatóságának megállapítására és érzékenységének meghatározására is kísérletet tettem.

A Dunai Finomítóban rendelkezésre álló szennyvízkezelési technológia által nehezen eltávolítható szervesanyagok mennyiségének becsléséhez célul tűztem ki a különféle szennyvizek biológiai lebonthatóságának meghatározását.

Laboratóriumunkban lehetőségem nyílt egy membránszűréssel kombinált, eleveniszapos rendszer (membrán-bioreaktor) tesztelésére. Többféle finomítói szennyvízzel ártalmatlanítási kísérleteket végeztem, azzal a céllal, hogy a tesztüzemelésben szerzett tapasztalatok felhasználhatók lehessenek az olajiparban működő biológiai tisztítók intenzifikálásánál. Céлом volt a membrán-bioreaktoros technológia megismerése és a működő hagyományos, eleveniszapos rendszer főbb üzemelési mutatóival való összehasonlítása, valamint a kémiai szennyezettség és az ökotoxicitás változásának vizsgálata is. A zalaegerszegi finomító ipari szennyvíztisztítójának korszerűsítéséhez szükséges kísérleteket szintén ezzel, a hazai olajiparban még nem alkalmazott technológiával terveztem. E kísérletekben a tisztítás hatékonyságának további növelését célozva, az eleveniszapos reaktorba – rövidebb időszakokban – aktívszénport adagoltam.

Célul tűztem ki a Dunai Finomító új szennyvíztisztító telepének a szennyvíz ökotoxicitására vonatkozó hatékonyságának megállapítását, mellyel a szennyvízkibocsátás ökológiai terheléséről és a szennyvizek biológiai kezelhetőségéről egyaránt szerezhető információ.

Az alapvetően hidrofób tulajdonságokkal rendelkező kőolajipari termékek ökotoxikológiai vizsgálatához a vizes közegben zajló tesztek minta-előkészítési problémáját kellett megoldanom. Ehhez célul tűztem ki a termékekből olyan vizes kivonatok készítését, melyek szervesanyag tartalma csoportparaméterrel meghatározható, a tesztidőszak alatt ellenőrizhető és fenntartható. A termékek vizes fázisú tesztközegének ökotoxikológiai vizsgálatát a hazai kőolaj-feldolgozás legnagyobb volumenben értékesített termékmintáiból végeztem el.

A gázolajba kevert biodízel komponens biológiai felhalmozódási képességének meghatározását a természetes vizeket érő környezeti kockázat felméréséhez tartom szükségesnek. A vizes közegben könnyen lebomló zsírsav–metil-észtereket és a biodegradáció során képződő bomlástermékek bioakkumulációs potenciálját bioszimulációs szilárdfázisú mikroextrakciós módszerrel vizsgáltam.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A vizsgálatokhoz felhasznált szennyvizek

A vizsgált szennyvíz minták a Dunai Finomítóban a kőolaj-finomítás különböző technológiai szakaszait képviselő üzemekből származtak. A kőolajdesztillálás, az aromás- és motorbenzinyártás (benzinreformálás, izomerizálás), a motorhajtóanyag-gyártás (krakkolás, alkilálás) és a maradék-feldolgozás (bitumengyártás, koksizálás, maleinsavgyártás) műveletei során képződő szennyvizek ökotoxikológiai vizsgálataihoz két időszakban – 2000. márciustól 2001. júniusig, illetve 2003. februártól októberig – vettem mintákat, egy-egy mintavételi pontról legalább két időpontban.

A szennyvízkezelés technológiai szakaszairól (gravitációs olajleválasztás, oldott levegős flotálás, aerob eleveniszapos oxidáció és utóülepítés) az említett időszakokon kívül a 2006. február–április közötti időszakban további 12-15 alkalommal történt mintavétel. A kiegészítő mintavételt és az újabb vizsgálatokat azért tartottam szükségesnek, mert 2004. elejétől egy nagyszabású technológiai fejlesztéssel már egy új szennyvízkezelő telepen történik a szennyvizek tisztítása.

Kőolajtermékek vizes fázisú tesztközeg készítéséhez

Az ökotoxikológiai vizsgálatokhoz felhasznált vizes fázisú tesztközegek a következő kőolajipari termékekből készültek:

1. táblázat. Ökotoxikológiai módszerekkel vizsgált termékcsoportok és képviselőik

Üzemanyagok	Kenőanyagok	Oldószerek
<ul style="list-style-type: none">• Kénes gázolaj, 500 ppm S• Ólmozott motorbenzin• Ólmozatlan motorbenzin• Repceolaj metil észter (RME) biodízel keverőkomponens	<ul style="list-style-type: none">• Kenőanyag alapolaj (SN 150/A hidrogénezett közepolaj finomítvány)• Vizes bázisú kis biocid-tartalmú hűtő-kenő folyadék fémmegmunkáláshoz• Vizes bázisú nagy biocid-tartalmú hűtő-kenő folyadék fémmegmunkáláshoz	<ul style="list-style-type: none">• Aromás szintetikus hígító• Lakkbenzin, aromásmentes

A tesztközegek szervesanyag-tartalmának vizsgálatait a kénes gázolaj és egy orosz eredetű kőolaj mintából végeztem el.

Vizes tesztközeg előállítása

A vizes közegben zajló ökotoxikológiai vizsgálatokhoz a termékminták minta-előkészítése és a kivonat készítése az ISO 10634:1995 szabvány szerint történt. A CONCAWE (1992) ajánlását figyelembe véve, a termékek vízzel kivonható frakcióját tartalmazó vizes fázist választótölcsérrel elkülönítettem a hidrofób, 'olajos' rétegtől.

A szennyvizek kémiai szennyezettségét vizsgáló módszerek

A szennyvizek kémiai tulajdonságainak mennyiségi jellemzéséhez a **2. táblázat**ban bemutatott, szabványosított vagy szabványra visszavezethető módszereket alkalmaztam.

2. táblázat. Szennyvízminták kémiai jellemzésének módszerei

Vizsgált jellemző	Mértékegység	Módszer elve
Kémiai oxigénigény (KOI)	mg O ₂ ·l ⁻¹	Spektrofotometria, küvettás teszt
5 napos Biokémiai oxigénigény (BOI ₅)	mg O ₂ ·l ⁻¹	Manometria
Szénhidrogén (TPH)-tartalom	mg·l ⁻¹	IR spektrofotometria
összes szerves széntartalom (TOC)	mg·l ⁻¹	IR spektrofotometria
Fenol-index	mg·l ⁻¹	Spektrofotometria
Szulfidtartalom	mg·l ⁻¹	Spektrofotometria
Lebegőanyag-tartalom	mg·l ⁻¹	Mikroszűrés, gravimetria
Oldott oxigén koncentráció	mg·l ⁻¹	Elektrokémia
Eleveniszap oxigénfogyasztás és fajlagos oxigénfelvétel	mg·l ⁻¹ ·min ⁻¹ mg O ₂ ·mg ⁻¹ e.iszap·min ⁻¹	Elektrokémia, mikroszűrés, gravimetria

Akut ökototoxicitást vizsgáló módszerek

Lumineszcensbaktérium-teszt (MSZ EN ISO 11348-1:2000)

A módszer az URBANCZYK és munkatársai (2007) nyomán a *Vibrio* nemzetségnev megváltoztatásával már *Aliivibrio fischeri*-ként nyilvántartott tengeri baktérium tenyészetek fénykibocsátás-gátlásának meghatározásán alapul. A lumineszcenciát egy ToxAlert 10 típusú (gyártó: Merck, Darmstadt, Németo.) luminométerrel mértem. A toxicitási értékekből a 10, illetve 50 %-os fénykibocsátás-csökkenést okozó EC₁₀ és EC₅₀ értékeket grafikus elemzéssel, ml/l egységben, illetve toxicitási egységben (TU) adtam meg.

Édesvízi alga növekedésgátlás vizsgálata (MSZ EN ISO 8692:2005)

A *Selenastrum capricornutum* egysejtű zöldalga logaritmusos szaporodási szakaszban lévő tenyészetét néhány nemzedéken át a szennyvízmintákat különböző koncentrációban tartalmazó közegben tenyésztettem. A sejtszám meghatározásához Universal típusú fénymikroszkópot (gyártó: Opton, Jena, Németo.) és Bürker- kamrás tárgylemezt használtam. 72 óra után meghatároztam a tenyészetek növekedési sebességét, és a kontroll tenyészethez viszonyítva a szaporodásgátlást. A növekedés gátlására vonatkozó eredményekből grafikus analízissel megadtam E_rC₁₀ és E_rC₅₀ értékeket, ml/l egységben, illetve TU-ban kifejezve, továbbá a termékek vizes tesztközegének vizsgálatánál az 50 %-os gátlást okozó terhelési szintre vonatkozó E_rL₅₀ értékeket mg·l⁻¹ egységben kifejezve.

Daphnia magna immobilizációs vizsgálat

Az MSZ EN ISO 6341:1998 szabvány szerinti vizsgálatához a *Daphnia magna* (vízibolha, ágascsapú rák) ellenőrzött érzékenységi, 24 órás egyedeket használtam fel. A 24 órás expozíciót követően megállapítottam az elpusztult, illetve mozgásképtelen egyedek számát és meghatároztam a legkisebb, még nem gátló hígítás értékét, TU-ban kifejezve, illetve a termékek vizes tesztközegének vizsgálatánál az IL₅₀ értékeket mg·l⁻¹ egységben.

Statikus halteszt

Az MSZ 22902-3:1990 szabványban leírt vizsgálat zárt medencében, vízcserre nélkül, 96 órán keresztül végzett tesztelés. A vizsgálatához előnevelt, 4-6 hetes zebra-dániók (*Brachydanio rerio*) 2±1 cm-es egyedeket használtam. Az elpusztult halak számát a vizsgálatához felhasznált halak számához viszonyítva a letális hatás mértékét százalékban fejeztem ki, és megadtam az LC₅₀ és a TU értékét, továbbá a termékek vizes tesztközegének vizsgálatánál az LL₅₀ értékeket mg·l⁻¹ egységben kifejezve.

Pseudomonas fluorescens talajtoxicitási teszt

A *P. fluorescens* telepeire gyakorolt szaporodásgátló hatást az MSZ 21470-88:1993 szabvány szerint határoztam meg. A módszer elsősorban a szilárd hulladékok, illetve szennyezett talajok vizes kivonatának vizsgálatára alkalmas, de a kivonatkészítésre vonatkozó előírásokat követve folyékony hulladékok is vizsgálhatók. A vizsgálat félkvantitatív meghatározást tett lehetővé, mert eredményként a hulladékkivonatból készített koncentrációsor legnagyobb még nem gátló elemét kell megadni.

Paradicsom-mikorrhiza teszt

A vizsgálat a paradicsom (*Lycopersicon esculentum*) és gyökérzetének szöveteiben élő gombafaj, a *Glomus intraradices* szimbiózisának mennyiségi meghatározásán alapult, BARNA és munkatársai (2006), valamint KERESZTÉNYI és munkatársai (2008) közleményeiben leírt módon.

A tenyészetek beállításához először sterilizált tőzeget és perlitet kevertem össze 9:1 arányban, majd légszárzóra szárítottam. Ezután tenyészedénybe töltöttem, majd telített nedvességet alakítottam ki ún. Knop-oldattal, amely egyben a megfelelő végkoncentráció beállításához szükséges térfogatú, 1 %-os

dimetil-szulfoxid (DMSO) oldat és a vizsgált minta 9:1 tömegarányú vizes kivonatát is tartalmazta. Az oltóanyag paradicsom felaprított gyökérzetével elkevert talaj volt, amelyben az AM gomba törzseket előzőleg felszaporítottam. Így a gyökéren a fertőzés infektív propagulumokról (intraradikális és extramatrikális micélium, arbuszkulum, vezikulum, spóra) történt. Ennek előnye az egyszerűbb kivitelezhetőség (nem kell újból spórákat izolálni), illetve az infekció. Ebbe a talajba kerültek a magról nevelt és garantáltan mikorrhizamentes paradicsom palánták. A nedvességet az 1 hónapos expozíció alatt ioncserélt vízzel pótoltam.

A sejtekben képződött gombaképletek fénymikroszkópos vizsgálatához a gyökérminták megfestése 90 °C-on, 30 percig, tripánkék oldattal történt. A kiértékelést a gyökérszövetben látható gombafonalak aránya, mely a mikorhizáltság intenzitására utal (M%), illetve az arbuszkularitás, a kifejlődött arbuszkulumokat tartalmazó gyökérsejtek aránya (A%) meghatározásával végeztem. Az 50 %-os gátlást okozó hatást a kezeletlen kontroll tenyészetek értékeihez viszonyítva határoztam meg, és fejeztem ki ml·l⁻¹ egységben.

A potenciálisan bioakkumulálódó szervesanyag meghatározása szilárdfázisú mikroextrakció (SPME) módszerrel

A szennyvizekben lévő szerves vegyületek biokoncentrációjának becslésére kidolgozott (LESLIE és LEONARDS 2005) bioszimulációs, szelektív extrakciós módszer egy hidrofób abszorpciós fázist használ. Az állati szövetek lipidjeihez hasonlóan, ez a megosztó fázis a mintába merítve a szerves komponenseket azok hidrofób jellegének erőssége szerinti mértékben halmozza fel magában.

A viszkózus réteget képező polidimetil-sziloxánnal (PDMS) bevont 1 cm hosszú üvegszál, mint megosztó fázis 24 órán át érintkezett a 250 ml térfogatú szennyvíz mintákkal. Közvetlenül az expozíciót követően, a szálakat egy lángionizációs detektorral (FID) rendelkező gázkromatográfba (GC; Típus: 6890N, gyártó: Agilent Technologies, Santa Clara, USA) helyeztem. A legtöbb kromatográfias módszertől eltérően, a GC kapilláris oszlopa csak 10 m volt. A LESLIE és LEONARDS (2005) által ajánlott fűtési programot választottam, hogy az anyagok rövid idő alatt elérjenek a detektorba, csökkentve ezzel az egyes csúcsok szétválását. A beállítással a görbe alatti terület kiszámítása egyszerűbb és pontosabb lett. A külső standard 40 mg·l⁻¹, etil-acetátban oldott 2,3-dimetil-naftalin volt, melyre vonatkoztatva a megosztó fázisba felvett anyagok moláris mennyiségét határoztam meg.

A bioakkumulációs potenciál meghatározásához ebből a szilárd fázisba felvett, külső standard egyenértékben kifejezett anyagmennyiségből szerves széntartalom koncentrációt számítottam:

$$c = \frac{n \cdot M \cdot k}{V_{\text{fiber}}}$$

ahol:

c: a megosztó fázis szerves szén koncentrációja, mg·l⁻¹

n: anyagmennyiség a megosztó fázisban (2,3-dimetil-naftalin egyenértékben), mmol

M: a 2,3-dimetil-naftalin molekulatömege, g·mol⁻¹

k: széntartalom konstans (2,3-dimetil-naftalin)

V_{fiber}: megosztó fázis térfogata, l

A szennyvízminták és a repceolaj–metil-észter biológiai bomlásából visszamaradt és képződött szerves anyagok bioakkumulációs potenciálját a megosztó fázis szerves széntartalmának és a vizes fázisból mért NPOC, illetve TOC koncentrációjának hányadosaként adtam meg.

A teljes aerob lebonthatóság vizsgálata

A szennyvízminták szerves vegyületeinek aerob mikroorganizmusokkal való biológiai lebonthatóságát tesztközeget használva határoztam meg, az MSZ EN ISO 7827:1998 szabvány szerint. A

tesztelegy oldott széntartalmának (DOC) mérésén alapuló módszert az illékony szerves vegyületeket (VOC) is tartalmazó szennyvizekhez adaptáltam oly módon, hogy a nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) változását értékeltem. Ehhez a vizsgálat előtt a mintákból N₂ gáz átáramoltatásával (30 perc, 10 l·min⁻¹) eltávolítottam az illékony vegyületeket. A termékekből készült vizes fázisú tesztközegek vizsgálatainál a kihajtást nem alkalmaztam, a tesztközeg szervesanyagainak mennyiségét a TOC-tartalom fejezte ki.

A vizsgálatokban használt oltóanyag (inokulum) a Dunai Finomító szennyvíztisztító telepének biológia tisztítójából származott. A lebontó közösséggel való beoltás előtt a magas terhelési szinttel rendelkező minták szervesanyag tartalmát közel azonos, kb. 40 mg·l⁻¹ NPOC értékre csökkentettem, mellyel az ökotoxicitás gátló hatását szándékoztam hasonló mértékűre csökkenteni. A 28 napos vizsgálat alatt mért NPOC-, illetve TOC-tartalom csökkenését %-ban kifejezve a biológiai lebonthatóság mértékét adtam meg.

Aerob szervesanyag-eltávolítást modellező laboratóriumi berendezés

A Dunai Finomító üzeméből származó szennyvízminták laboratóriumi kísérleti membrán-bioreaktoros kezelésére a szennyvíztelep átépítése és technológiai fejlesztése előtt, 2001. május-december közötti időszakban került sor. A Zalai Finomító szennyvíztisztítójának fejlesztéséhez 2004. november és 2005. április között végeztem kísérleteket. Kísérleteimet a Zenon Systems Kft. (Tatabánya, Magyaro.) ZeeWeed[®] ZenoGem[®] laboratóriumi berendezésével végeztem, a MOL Nyrt. DS Fejlesztés Környezet-és korrózióvédelem Vizsgáló Laboratóriumában. A bemerülő membránmodul (ZW-10; függőleges üreges rost nyaláb, pórusméret: 100 kdalton, teljes szűrőfelület: 0,93 m²) egy több részre osztott eleveniszapos reaktor (V: 50 l) utolsó részébe merül. A permeátum elvételéhez szükséges szívóerőt egy változtatható forgásirányú szivattyú biztosítja, mellyel a membrán visszamosása is lehetséges. A rendszer különféle műveleteit (szennyvíz feladás, pH beállítás, szűrés, visszamosás, iszap recirkuláció, fölősiszap elvétel, membrántisztítás) számítógépes program szabályozza. A laboratóriumi modul levegőztetése egy levegőfúvóval a modul tartótengely alsó részének perforálásain keresztül történik. A levegőbevitel (3,5 m³/h) az iszap megfelelő keverését is biztosította. A reaktortér egyenletes O₂ koncentrációjának (2<mg/l) biztosítására kiegészítő levegőztetést (akváriumi levegőpumpák) is alkalmaztam.

A kísérletek kezdetén a reaktort a MOL szálhalombattai telephelyén üzemelő biológiai tisztítójának eleveniszapjával töltöttem fel. Az eleveniszap kezdeti koncentrációját ultraszűréssel 10 mg·l⁻¹-re sűrítettem be. A szennyvíz mintákat 1 m³-es tartályokban szállították a laboratóriumba, és a megfelelő hőmérséklet (20-30 °C) elérését követően adagoltam a reaktorba. A N és P pótlásáról 5 w/w %-os (NH₄)₃PO₄-oldat adagolásával gondoskodtam. A pH szabályozására 1M NaOH-oldatot használtam.

A Bitumengyártás flotált mosóvizének laboratóriumi kísérlete során használt aktívszénből (PAC) (típus: HYDRODARCO C, szemcseméret: 25 μm (D₅₀), fajlagos felület: 600 m²·g⁻¹; gyártó: NORIT Nederland B.V., Amersfoort, Hollandia) a betáplált szennyvíz térfogatára számított, 25 mg·l⁻¹ mennyiséget adagoltam, a membránt még nem veszélyeztető 600 mg PAC·l⁻¹ koncentráció eléréséig.

A vizsgálatok és kísérletek értékelésének statisztikai módszerei

A szennyvizek kémia szennyezettségét és akut ökotoxicitását kifejező változók közötti összefüggések leírására egy-, illetve - a multikollinearitás feltárására - többváltozós lineáris regresszióelemzést alkalmaztam. A korrelációt p<5% szignifikancia szinten vizsgáltam. A kapott modellek eredményét a korreláció (r), ANOVA teszt (F-teszt) és Student-féle t-teszt értékei alapján elemeztem. A membrán-bioreaktorral végzett laboratóriumi kísérletek eredményeit a leíró statisztika eszközeivel – számtani átlag, szórás, minimum-maximum értékek – jellemeztem. A Dunai Finomító új szennyvíztisztító telepének műveleti fázisaiból származó szennyvízminták kémiai és ökotoxikológiai adatainak jellemzéséhez szintén a leíró statisztikát alkalmaztam. A statisztikai elemzésekhez Microsoft Office Excel 2003 for Windows szoftvert használtam.

EREDMÉNYEK

Finomítók szennyvizeinek környezettoxicitása

A kémiai szennyezettség és az ökototoxicitás összefüggésének vizsgálata

Statisztikai elemzés az akut toxicitás és a kémiai szennyezettség kapcsolatának értékeléséhez

A kémia szennyezettségét a kőolaj-feldolgozás szennyvizeiből leggyakrabban mért kémiai oxigénigény (KOI), szénhidrogén-tartalom (TPH), fenol-index és szulfidtartalom jellemzőkkel határoztam meg. Az akut ökototoxicitást két mikroszervezet, az *Aliivibrio fisheri* baktérium és az egysejtű zöldalga (*Selenastrum capricornutum*) élettevékenységei vizsgálatával, és a zebradánió (*Brachydanio rerio*) juvenilis egyedek letalitása alapján értékeltem. Az akut haltestet az irodalmi források (CONCAWE 2001, ECETOC 2004) és korábbi méréseinkből is megállapítható gyenge érzékenysége miatt, továbbá etikai megfontolásból kevesebb alkalommal végeztem el.

A szennyezettségi mutatók értékei forrásonként, de mintavételi pontonként is, széles tartományban változtak. Az ökototoxicitásban szintén jelentős variabilitást figyeltem meg. Az elvégzett vizsgálatok alapján a legszennyezettebbek és a legnagyobb mérgezőképességgel rendelkeznek a kőolaj-desztillálás és a maradékolaj feldolgozás szennyvizei. Ezek a minták a legtöbb esetben már 1 térfogat %-ban a mikroszervezetek 50 %-os gátlását okozták. Több üzemi minta (benzinreformálás, aromásgyártás) csak mérsékelten bizonyult ökotoxikusnak. A szennyvízkezelés különböző műtárgyaiból vett minták ökototoxicitása a tisztítási folyamatot követte, a több forrásból származó, egyesített kezeletlen szennyvíz akut toxicitása hasonló volt a kémiailag szennyezettebb üzemi mintákéhoz, míg a kibocsátott tisztított szennyvíz ökototoxicitása sokszor csak a legérzékenyebb baktériumteszttel volt kimutatható.

A minták kémiai szennyezettsége, illetve meghatározó komponensei, a KOI- és a TPH- tartalom között lineáris korreláció mutatható ki. A két paraméter közötti 5 %-os szignifikancia szinten vizsgált linearitás a minták csoportosítása – üzemi minták, illetve szennyvízkezelés mintái – alapján, továbbá valamennyi mintát együtt vizsgálva egyértelmű. A finomítók szennyvizeinek KOI-tartalmát elsősorban szénhidrogének és származékaik alakítják ki. A fenol- és szulfidtartalom, bár hozzájárulnak – némely esetben jelentősen is – a KOI-értékhez, nem mutatnak korrelációt e csoportparaméterrel.

A kémiai szennyezettség és az ökototoxicitás parciális korrelációját elemezve lineáris összefüggést állapíthattam meg mind a három ökototoxicitási teszt eredményei, mint függő változók és a minták KOI-tartalma között. Az r-értékek és a variancia analízis alapján a KOI mennyisége legnagyobb mértékben a baktériumok lumineszcencia-gátlását magyarázza. Az alga növekedés-gátlást a szennyvízminták két csoportját külön vizsgálva, a halak letalitását pedig a szennyvizek együttes, illetve a tisztítótelep mintái külön vizsgálata esetében magyarázza ez a csoportparaméter, a megfigyelések viszonylag nagy száma mellett. A további hipotetikus magyarázó változók közül a TPH koncentrációtól az algák inhibíciója mérsékelten és csak a nyers, üzemi minták esetében függ. A fenol-index-szel – a KOI mellett - a tisztító telepi mintákból mért baktérium toxicitás részben magyarázható, az összes minta adataiból gyengébb, de még mindig szignifikáns korreláció számítható. A szennyvíztisztítás műveleteiből származó minták fenoltartalma és a halak letalitása között – kis számú megfigyelés alapján – viszont szorosabb a korreláció.

Miután a KOI-tartalom, amellet, hogy mindegyik vizsgált ökotoxikológiai változóval korrelált, az ökototoxicitás eredőjét nem egyedül, hanem több paraméterrel együtt magyarázta. Feltételezésem igazolására multikollinearitási vizsgálatot végeztem a többféleképpen csoportosított négy kémiai jellemző és a mikroszervezetek élettani végpontjainak adataiból. Ez az elemzés segített annak eldöntésében, hogy a szennyezettség mutatói egymástól függetlenül magyarázzák-e a toxicitást vagy az

egyedi jellegű szennyező komponensek (TPH-, fenol- és szulfidtartalom) csak a csoportparaméter (KOI) összetevőiként vesznek részt az eredő toxicitás kialakításában.

Több hipotetikus magyarázó változó egyidejű bevonása a statisztikai modellbe a szennyezettség multikollinearitását igazolta minden olyan modellnél, ahol a kémiai szennyezettség összességében lineáris korrelációt mutatott a baktériumok, illetve az algák inhibíciójával. Az egyetlen kivételt a KOI-, a TPH- és a fenol-tartalom, mint magyarázó paraméter-együttes és a *V. fischeri* lumineszcencia-gátlásának modellje jelentette. Itt az összes szennyvízminta eredményeiből vizsgált multikollinearitás elvethető, mert statisztikai modelljükben e három paraméter külön-külön is magyarázó változónak bizonyult.

Erősen szennyezett folyékony hulladék növény-gomba kapcsolattal mért ökototoxicitása

A motorbenzin alifás frakcióinak kén-hidrogén és merkaptán mentesítésére használt kimerült lúgoldat erős ökototoxicitását szabványos módszerekkel (*A. fischeri* lumineszcencia gátlás – EC₅₀: 0,8 ml·l⁻¹; alga növekedésgátlás – E_rC₅₀: 2,4 ml·l⁻¹) egy korábbi vizsgálatsorozat keretében (MOL DS TPF 2004) állapítottam meg. A nyers, kezeletlen fáradt lúgoldat és a katalitikus kémiai oxidációs kezelést követően vett szennyvízminták vizsgálatát egyaránt elvégeztem. Miután a mikorrhiza, mint tesztstruktúra vizsgálati közege a talaj, a módszert a *Pseudomonas fluorescens* talajtoxicitási teszttel is összevettem.

A kezeletlen lúgoldat nagyobb koncentrációjú beállításainál a mikorrhiza szimbiózis kialakulása nem volt észlelhető. Hasonlóképpen, a baktériumtenyészetek szaporodásának teljes gátlása volt megfigyelhető. A mikorrhizáltság első jelei 4 ml/l vizsgált anyag koncentrációnál mutatkoztak, de a csekély intenzitás mellett arbuszkulumok nem fejlődtek ki. 2 ml/l koncentrációnál mindkét teszttel gyenge gátlóhatás volt kimutatható. A gyökérsejtek mikorrhizáltsága és az arbuszkuláltság egyaránt kifejlődött ugyan, de mértékük csak a kontroll értékeinek harmadát érte el.

A katalitikus oxidációs kezelés során keletkező lúgoldat – a vártak megfelelően – az előzőnél gyengébb, de még így is erős ökotoxikus hatásúnak bizonyult. A minta a nagyobb koncentrációkban a mikorrhiza növekedését mindkét paraméter vonatkozásában gátolta. A szimbiózis intenzitása erősen represszáldott, az arbuszkularitás teljes mértékben gátlódott. A baktériumteszt is teljes szaporodásgátlást mutatott. 4 ml·l⁻¹koncentrációnál a gátló hatás mindkét vizsgálat szerint mérséklődött. Mind a szimbiózis intenzitása, mind az arbuszkuláltság kifejlődött ugyan, de míg előbbi gyengébben, utóbbi erősen gátlódott. A kisebb szennyezettségű beállításoknál a szimbiózis intenzitására nézve gátló hatás nem mutatkozott. Csak az arbuszkuláltság mértékében volt megfigyelhető jelentősebb kontrollhoz viszonyított (~25 %) csökkenés a 2 ml·l⁻¹-es beállításnál.

A demonstrációs jelleggel elvégzett paradicsom mikorrhiza teszt eredményei az összehasonlításképpen alkalmazott *Pseudomonas fluorescens* teszt eredményei a kezeletlen és kezelt lúgoldat vizsgálatát tekintve nem tértek el egymástól. A korábban elvégzett baktérium lumineszcencia-gátlás és az alga növekedés-gátlás vizsgálatok érzékenységétől is csak kis mértékben maradtak el.

Az üzemi szennyvizek szervesanyagának biológiai lebonthatósága

A nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) mérésével meghatározott aerob biológiai oxidációs vizsgálatok alapján a Dunai Finomító szennyvizeiben nehezen lebomló szervesanyagok vannak. A rekalcitráns vegyületek mennyisége valamennyi mintában meghaladta a kezdeti NPOC koncentráció 10 %-át, a szennyvíztisztítás és a tisztított szennyvíz újrahasznosítása szempontjából jelenlétük nem elhanyagolható mértékű.

A finomító laboratóriumunkban vizsgált jelentősebb hozamú és szennyezettségű mintáit lebomlásuk szintje és a lebomlás sebességének alakulása alapján három csoportba soroltam. A maleinsavgyártás és a maradékolajat feldolgozó kokszoló üzem szennyvizében a szerves vegyületek teljes biodegradációja 28 nap alatt 80 % feletti volt. Az NPOC szint már két nap alatt 60 %-kal csökkent, ami a könnyen lebontható vegyületek nagy arányára utal. A kezdeti gyors és nagy mértékű lebomlás alapján ebbe a csoportba tartozik a kőolaj desztillációját megelőző sómentesítésből származó szennyvíz is, de lebomlásának szintje 68 %-nál magasabbra nem emelkedett.

A sómentesítés és desztillálás közös szennyvizének és a hidrogénes kéntelenítés savanyúvizének kezdeti NPOC tartalma a teszt végére 55 %, illetve 45 %-kal lett kevesebb. Előbbinél az összes lebontott szervesanyag mintegy kétharmada 48 óra alatt eliminálódott. Az utóbbinál a végső, gyengébb lebontási szint már az első napok után kialakult.

Az erős ökotoxicitással rendelkező kimerült lúgoldat biodegradálhatósága – várakozásomtól eltérően – kifejezetten jónak bizonyult. Az NPOC tartalom 10 % abiotikus csökkenésével módosított lebontási szint meghaladta a 75 %-ot. A biodegradáció csak több napos adaptációs időszak után indult el, ellentétben a többi szennyvíz kísérleténél megfigyelhető, lag-fázis nélküli, legnagyobb sebességét éppen az első napokban elérő lebontással.

Membrán-bioreaktorral végzett laboratóriumi kísérletek

Változó minőségű technológiai szennyvizek kezelése MBR rendszerrel

Beüzemelés és az eleveniszap adaptációja (1-75. nap)

A szervesanyag-eltávolítás ekkor 80 % körüli volt, az eleveniszap légzési sebessége (oxigénfelvétel) minimálisnak adódott. A kis iszapsűrűség miatt a csekélynek nevezhető szervesanyag-terhelés is nagy F/M értéket (tápanyag/mikroorganizmus arány) eredményezett. E technológiára normál üzemmenet esetében az F/M: ~ 0,2 arány a jellemző (ADHAM et al. 2001, ALBERTI et al. 2007). A kevés lebegőanyag-, illetve szárazanyag-tartalom a membrán fluxusát és permeabilitását nem befolyásolta.

A biológiai tisztító belépő szennyvize nagyobb szervesanyag-tartalmú volt, és jelentős mennyiségű fenolt ($30-40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) is tartalmazott. Az adaptáció bizonyítékeként az F/M arány beállt a 0,2 körüli értékre, a KOI-eltávolítás tartósan 90 % fölé emelkedett, az eleveniszap oxigénfogyasztása intenzívvé vált. A membrán mutatói, kisebb mértékben ugyan, de szintén megváltoztak.

Kísérletek a biológiai tisztítóra vezetett technológiai szennyvízzel (76-160. nap)

A szennyvíz szervesanyag-tartalma 1500-3000 mg/l KOI között változott. A rendszer működésére az ideális F/M arány, a magas oxigénfogyasztás-szint, a kis mértékben csökkenő fluxus, illetve az iszap sűrűbbé válásával jelentősen visszaeső permeabilitás volt jellemző. A megnövelt KOI-terhelés mellett fokozatosan javult a KOI-eltávolítás (95 %), az F/M arány kis mértékben csökkent, az O_2 fogyasztás továbbra is intenzív maradt. A terhelés lökészerű, 5 kg-ról ~10 kg KOI $\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ -ra történő növelése elsősorban az iszaptermelést serkentette, mely az F/M arány eltolódását és a reaktor oxigénhiányos állapotát eredményezte. A két hétig tartó maximális terhelés alatt az eltávolítás csak kis mértékben csökkent, 90% fölé maradt, azonban a terhelés ilyen mértékű növelését mind a biológiai oxidációs folyamatok, mind a membrán modul tulajdonságai korlátozták. A szennyvízfeladás korábbi szintre mérséklése kedvezően befolyásolta a rendszert. A ~20 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ sűrűségű biomassza intenzíven hasznosította a szervesanyagot, a KOI-eltávolítást 98 %-ra növelve. A hagyományos eljárásnál átlagosan 8-10-szer nagyobb térsűrűséggel üzemelő rendszer biomassza koncentrációja a működő tisztító iszapkoncentrációjának 4-5-szöröse volt, ehhez a működéshez a hagyományos bioreaktorral alkalmazott levegőztetésnél intenzívebb oxigénellátás szükséges.

Gravitációs olajleválasztással kezelt technológiai szennyvíz (161-176. nap)

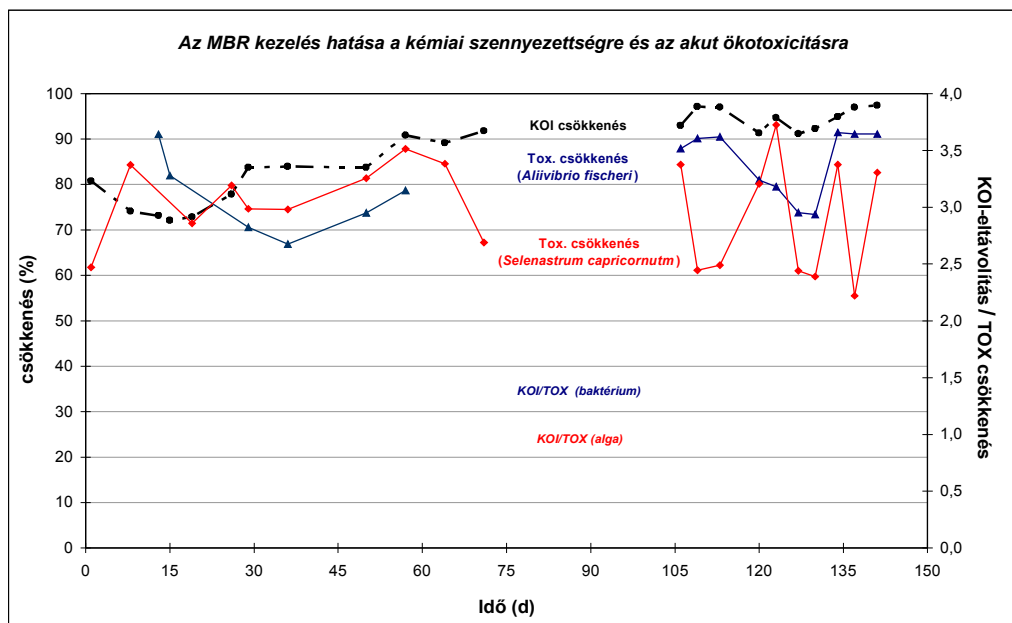
A szennyvíztisztító telep API medencékből kilépő, tehát szabad olajtartalmának nagy részétől megtisztított szennyvizével végzett kísérleteink célja a membrán-bioreaktoros technológia hatékonyságának vizsgálata volt a nagy mennyiségben képződő, de csekély szervesanyag-tartalmú, egyesített üzemi szennyvizek tisztítására. Az eleveniszap még megnövelt sebességű feladás esetén sem juthatott elegendő szénforráshoz (KOI terhelés: $1-2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Az F/M arány erősen lecsökkent és az eltávolítás is jelentősen visszaesett (70-80 %). Az iszap koncentrációjának stabilizációjával, majd lassú gyarapodásával az eltávolítás ismét elérte és tartósan meg is haladta a 90%-ot. A csekély KOI terhelés következtében a tisztított szennyvíznek kb. $20-40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ volt a KOI-tartalma, amely már újrafelhasználható minőségű szennyvíznek felelt meg.

Maleinsavgyártás üstmosó szennyvíz (177-200. nap)

A terhelés hirtelen növelésével az F/M arány hirtelen megnőtt, az eltávolítás lecsökkent. A biomassa mennyisége azonban erős ütemben növekedett. A szervesanyag jelentős részét hasznosította az iszap, mely aktivitásának csökkenését a minimális szintű oxigénfelvétel is igazolta. A membrán működését a bomló iszap a membránellenállás növelésével gátolta. A biológiai tisztító belépő szennyvizére váltással a MBR működése rövid időn belül normalizálódott: a csökkenés elérte a 90 %-ot, az F/M arány $\leq 0,2$ lett és az oxigénfelvétel szintje is emelkedett.

Összefüggések a szennyező anyag eltávolítás és az ökototoxicitás között

A KOI-eltávolítás hatékonyságának fokozatos javulásával a toxicitás csökkenése nem mindig járt együtt. Az adaptációs szakaszban a toxicitás csökkenése többnyire elmaradt a KOI-eltávolítás mértékétől. Ekkor mindkét ökotoxikológiai teszt eredményei – egymástól eltérő mértékű, de azonos trend szerint – javuló ökototoxicitás-csökkenést jeleztek. A biológiai tisztító szennyvizének tisztítása a baktérium lumineszcencia gátlás eredményei alapján a KOI eltávolítással közel egyenlő mértékű csökkenést eredményezett. Az algák szaporodását a tisztított vízben felhalmozódó bontatlan (toxikus) vegyületek gátolhatták, ezért e hányados több esetben jelentősen elmaradt a szervesanyag csökkenés mértékétől. A jelenséget a rendszer maximális terhelhetőségének tesztelésekor is tapasztaltam (127-130. nap): a túlzott szervesanyag-terhelés az ökototoxicitás csökkenését – mindkét teszttel vizsgálva – a KOI-eltávolításnál nagyobb mértékben vetette vissza.



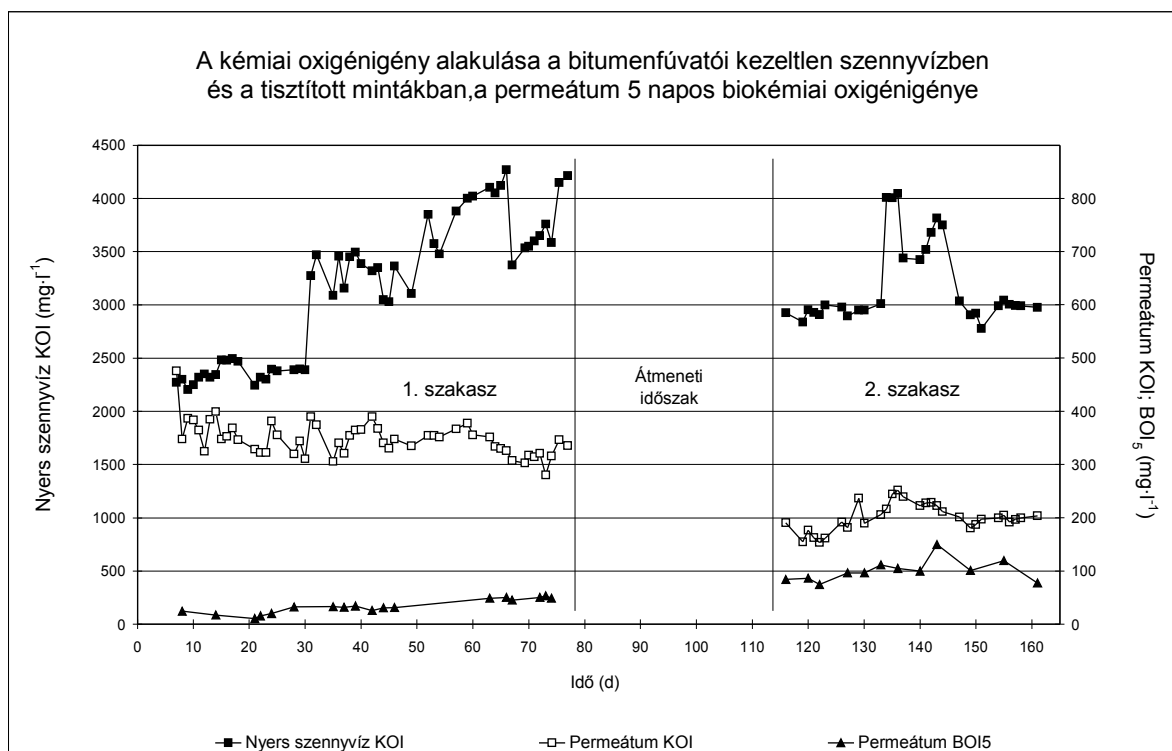
1. ábra. A membrán-bioreaktoros kezelés hatása a szennyvizek kémiai szennyezettségének és akut ökototoxicitásának csökkentésére

Maradék-feldolgozásból származó technológiai szennyvíz kezelése

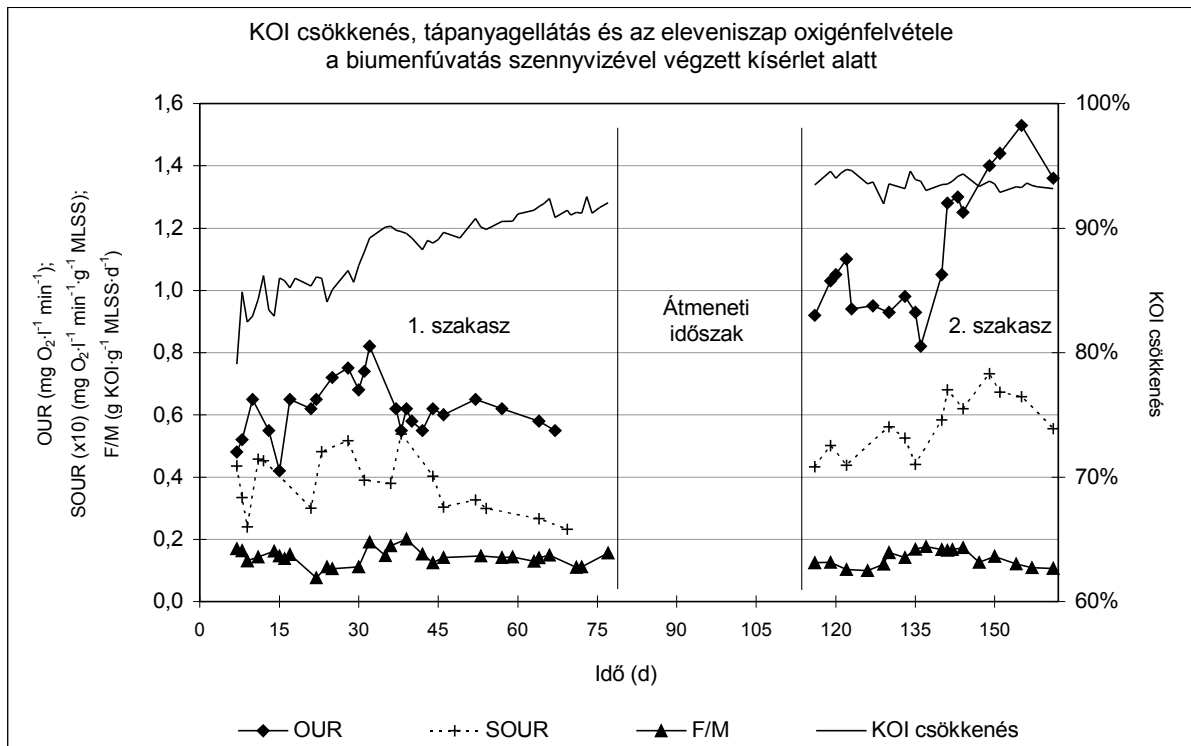
A Zalai Finomító szennyvíztisztító telepének fejlesztéséhez végzett kísérlet első szakasza 77 napig tartott, mely időszak alatt az MBR 100 napos iszapkorral (SRT) üzemelt. A második szakasz 83 nap hosszú volt, melynek első részében (78-115. nap) csak a rendszer üzemeltetése történt, rendszeres, naponkénti méréseket nem végeztünk. Erre az átmeneti időszakra a megváltoztatott iszapkor (SRT: 50 nap) miatt volt szükség, ugyanis a két periódus összehasonlításához az első időszak áthúzódó egyéb hatásait meg kellett szüntetni. A két vizsgált szakasz legfontosabb eredményeit a **3. táblázat** mutatja be, a fontosabb jellemzők alakulását a **2. és 3. ábra** szemlélteti.

3. táblázat. Szennyezett bitumenfűtatói mosóvíz kísérleti MBR kezelésének fő adatai

Paraméter		1. szakasz		2. szakasz	
		átlag (s.d.)	min. - max.	átlag (s.d.)	min. - max.
HRT	h	26 (5)	24-50	25 (1)	23-26
T	°C	19,3 (1,8)	16,2-23,4	21,2 (1,8)	16,1-23,8
Nyers szennyvíz pH	–	4,8 (0,6)	3,7-6,0	4,5 (0,2)	4,0-4,9
Permeátum pH	–	7,6 (0,3)	6,9-8,4	7,0 (0,3)	6,0-7,7
Nyers szennyvíz KOI	mg·L ⁻¹	3071 (673)	2205-4270	3189 (395)	2778-4045
Permeátum KOI	mg·L ⁻¹	349 (35)	272-476	202 (26)	154-252
KOI csökkenés	%	88,1 (3,2)	79,0-92,5	93,7 (0,6)	92,0-94,7
Permeátum BOI ₅	mg·L ⁻¹	34,0 (13,3)	11,0-53,7	100,6 (20,5)	75,1-150,0
MLSS	g·L ⁻¹	18,3 (5,4)	7,8-28,2	21,1 (2,9)	16,6-26,4
F/M	g KOI·g ⁻¹ MLSS d ⁻¹	0,141 (0,037)	0,074-0,257	0,139 (0,027)	0,100-0,176
OUR	mg O ₂ ·L ⁻¹ ·min ⁻¹	0,62 (0,09)	0,42-0,82	1,13 (0,21)	0,82-1,53



2. ábra. A szennyezettség csökkenése és a tisztított szennyvíz biodegradálható szervesanyag tartalmának változása a bitumenfűtatói mosóvíz laboratóriumi MBR kezelése alatt



3. ábra. Szennyezett bitumenfűtatói mosóvíz szervesanyagának biológiai lebontása és az eleveniszap aktivitásának változása a laboratóriumi MBR kezelés során

Az első szakaszra a szervesanyag-eltávolítás fokozatos javulása volt jellemző, a KOI eltávolítása a kezdeti 80 %-ról a szakasz végére 92 % fölé emelkedett. Az átlagos csökkenés 88 % volt, jelentős (3,2 %) szórásérték mellett. A feladott szennyvíz KOI-tartalma széles tartományban ingadozott, a lökészerű terhelések elkerülése végett kb. 8-10 napi szennyvíz térfogat befogadására alkalmas puffertartályt használtam. Az időszak második felében a feladott szennyvíz KOI-tartalma, így a reaktor KOI-terhelése jelentősen megnőtt, mely a kísérlet kezdetén $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ MLSS értékre beállított eleveniszap sűrűségének gyors megkétszereződését eredményezte. A permeátum KOI-tartalma nem korrelált ($r=-0,25$) a feladott szennyvíz megnövekedett KOI értékével, átlagosan $350 \pm 35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ körül alakult, s az időszak alatt enyhén csökkenő tendenciát mutatott. A szakasz utolsó négy hetében adagolt aktív szén az iszapkoncentráció további növekedését (MLSS: $25\text{-}28 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) eredményezte. Az iszapnövekményt az aktív szén felületén kialakult lebegő (szuszpendált) biofilm okozta, melyhez a nagy iszapkor (SRT) is hozzájárult. Az aktív szén adagolása ugyanakkor nem eredményezett jelentős javulást az oldott szervesanyag-eltávolításban; az időszak végére a KOI eltávolítás csak 1-2 %-ot emelkedett.

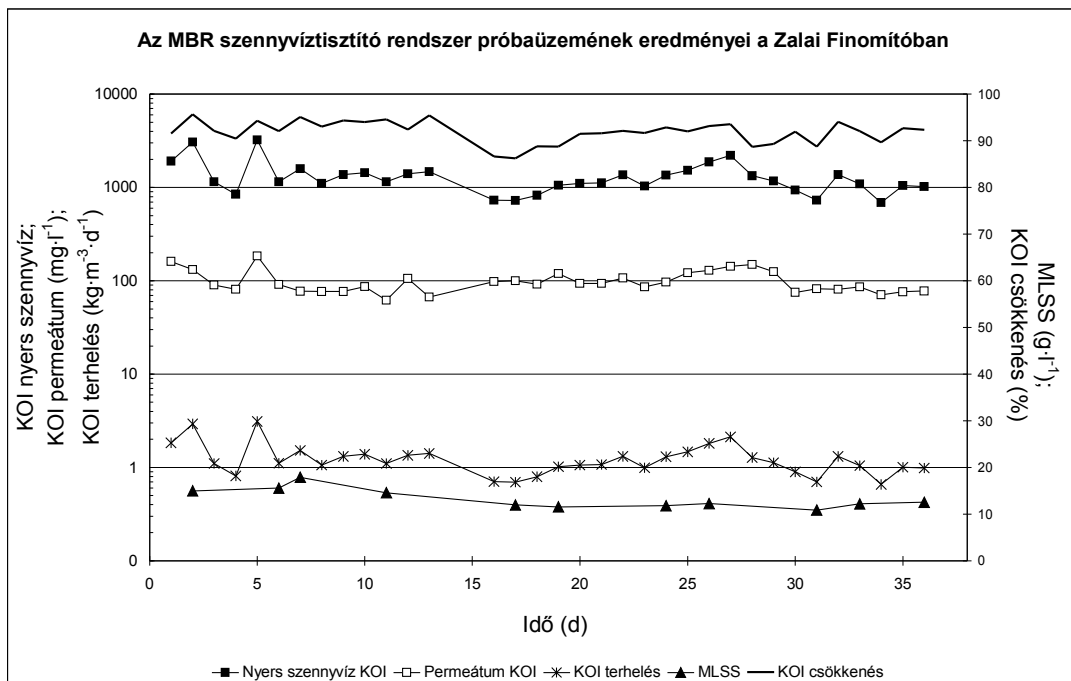
A második szakaszban tovább javult a KOI-eltávolítás (93-94 %), és a permeátum átlagos KOI-tartalma $202 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ -re csökkent, ami az előző szakaszhoz képest több mint 40 %-os csökkenésnek felel meg. A kialakult rendszer egyenletes működését a két paraméter szórásértékeinek csökkenése, illetve a szűkebb intervallumok is mutatják (3. táblázat). A feladás KOI-tartalma hasonlóan az előző szakaszhoz, komoly ingadozásokat mutatott, viszont ezúttal megfigyelhető volt a korreláció ($r=0,73$) a feladás és a permeátum KOI-tartalma között. Az olaj és a fenol származékok eltávolítása ebben a szakaszban is megfelelő volt. A leglényegesebb változások a permeátum BOI_5 -tartalma és az eleveniszap légzési sebessége esetében történtek. Az átlagos BOI_5 -tartalom az előző periódus átlagértékének közel háromszorosára emelkedett, az iszap oxigénfogyasztásának sebessége pedig csaknem a duplájára nőtt. A kedvező változásokat az eleveniszap adaptációjával magyarázzuk, mellyel a szennyvíz biológiai úton lebontható oldott szervesanyagának aránya növekedhetett. Az iszap O_2 -fogyasztása állandónak tekinthető MLSS koncentráció és KOI terhelés mellett emelkedett, ami szintén az adaptáció eredményeképpen megnövekedett biológiai aktivitásra utalt. Az iszapfelfűvődés és a habzás ebben a szakaszban csak elvétve

jelentkezett, ami ugyancsak a rendszer stabilitását jelezte. Az aktív szén adagolása ebben az időszakban is a befejező négy hét alatt történt. Ennek a kezelésnek a permeátum KOI-tartalmának csökkentésében nem volt bizonyítható hatása. A nagyobb mértékű iszapelvétel (SRT: 50 nap) következtében 16-20 g·l⁻¹-re csökkent MLSS koncentrációjának újabb, 20 %-os növekedése viszont javarészt ennek köszönhető.

A fluxus értéke az egész kísérlet alatt az előzetesen beállított 14-16 l·m⁻²·hr⁻¹ tartományban maradt, mely a feladott szennyvíz térfogatárama (2 l·hr⁻¹) alapján nagynak tűnik, azonban a membrán működésének, a szűrési művelet fenntarthatóságának az értékeléséhez az MBR-t gyártó cég nagyobb permeátum áramlást ajánlott. A permeabilitás a kísérlet 50. napjáig a 140-150 l·m⁻²·hr⁻¹·bar⁻¹ intervallumban maradt. A 20 mg·l⁻¹ MLSS koncentráció elérését követően azonban értéke gyorsan csökkent, melyet az aktív szén kezelés is fokozott. A 100 l·m⁻²·hr⁻¹·bar⁻¹ elérésénél (60. nap) iktattam közbe az első vegyszeres tisztítást, mely után a permeabilitás 25 %-kal nőtt. A kísérlet hátralévő szakaszában a tartósan nagy iszapsűrűség (MLSS: >20 g·l⁻¹) és a folytatódó aktív szén adagolás következtében a permeabilitás további 50 %-kal csökkent. A membrántisztítási periódus 30 napra csökkentésével végül a permeabilitás az 50-60 l·m⁻²·hr⁻¹·bar⁻¹ tartományban stabilizálódott.

Üzemi kísérlet a Zalai Finomítóban

A rendszer négy hónapos folyamatos üzemelését követően került sor a tényleges próbaüzemi kimérésre, azt követően, hogy a reaktor iszapkoncentrációja több napon át meghaladta a 10 g·l⁻¹ MLSS értéket. A 4. ábrán a próbaüzemi időszak legfontosabb paramétereinek alakulását és a tisztított szennyvíz minőségét jelző KOI és egyedi szennyező komponensek adatait mutatom be. A KOI eltávolítás mértéke elérte a laboratóriumi kísérlet második felében jellemző értéket, ugyanakkor a feladott és a tisztított szennyvíz KOI-tartalma csupán a kísérlet alatt mért KOI kb. 50 %-a volt. A mosóvíz kisebb szennyezettségét főként a laboratóriumi kísérletek alatt is alkalmazott mosóvíz recirkuláció megszüntetése eredményezte, melyet a kísérleti eredmények alapján javasoltam az üzemeltetőnek. A feladott nyersvíz és a permeátum KOI-tartalma közötti, a második laboratóriumi kísérleti szakaszéhoz hasonló mértékű korreláció (r=0,70) az adaptálódott, stabil működésű rendszer kialakulására utalt.

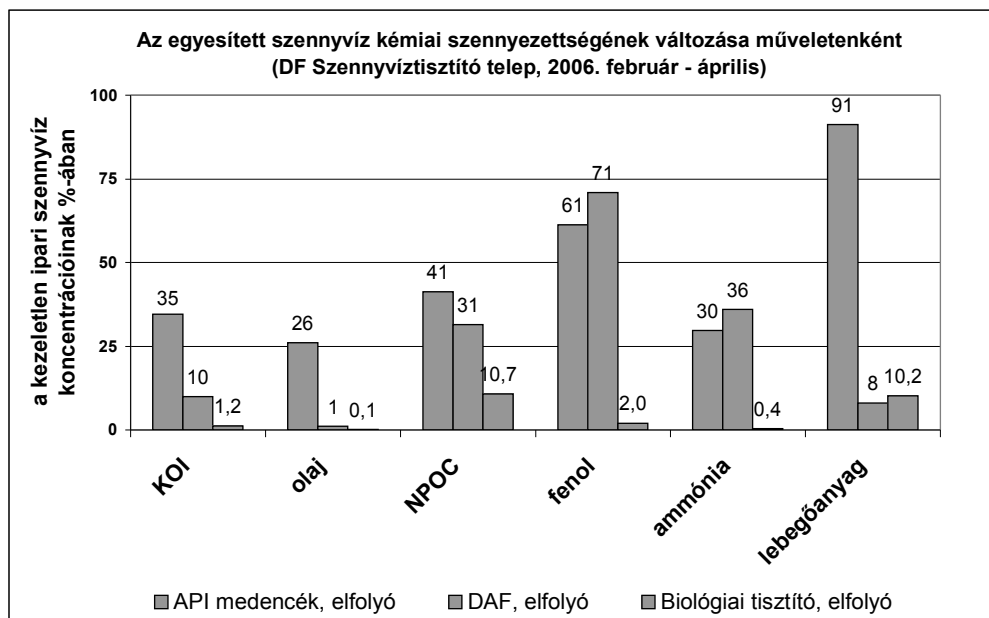


4. ábra. A membrán-bioreaktoros technológia üzemi kísérletének eredményei

A szennyvízkezelés hatása a kémiai szennyezettségre és az akut ökototoxicitásra a Dunai Finomító szennyvíztisztító telepén

Vizsgáló laboratóriumunkban, a 2006. február – április között időszakban a gravitációs olajleválasztás (API medencék), az oldott levegős flotálás (DAF) és az aerob biológiai tisztítás hatékonyságát mértem fel a KOI, az olajtartalom, a NPOC, fenol, ammónia, oldott- és lebegőanyag mennyiségének mérésével. Az **5. ábra** az egyes műveleteknél mérhető szennyezettséget a kezeletlen szennyvizet jellemző értékek százalékában mutatja be.

A gravitációs olajleválasztás az olajtartalmat negyedére, a KOI-tartalmat harmadára csökkentette, de jelentősen csökkent a NPOC és az ammónia koncentrációja is. Az eredmények alapján a művelet nincs jelentős hatással a fenol- és a lebegőanyag tartalomra. A DAF optimális működésével további jelentős KOI- és olajtartalom eltávolítás volt elérhető. A lebegőanyag mennyisége is nagyságrenddel csökken. Nem volt viszont számottevő változás a NPOC-, a fenol- és az ammónia mennyiségében. Megállapítható, hogy az eleveniszapos tisztítás további jelentős csökkenést eredményez valamennyi paraméter mennyiségében, a lebegőanyag kivételével, melynek koncentrációja már a flotálást követően minimálisra csökkent.

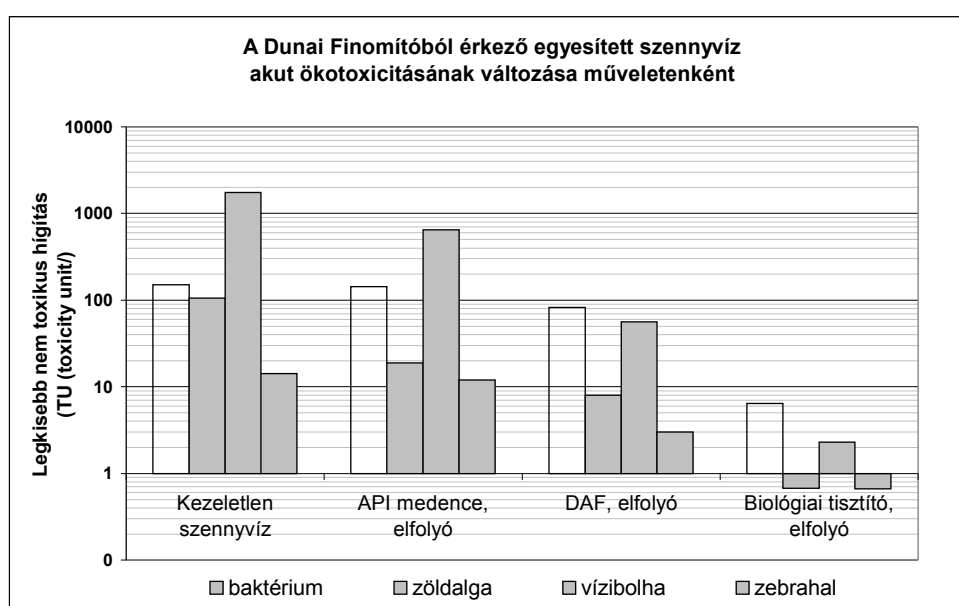


5. ábra. A szennyvízkezelés hatása a szennyezettséget jelző fontosabb kémiai jellemzőkre

A szennyvíztisztítás akut ökotoxikológiai vizsgálatokkal becsült hatékonyságát a **4. táblázat** mutatja be. A négy tesztszervezet különböző érzékenysége egymástól olykor jelentős mértékben eltérő ökotoxicitási értékeket eredményezett, a műveletek mérgezőképességet csökkentő hatása azonban összehasonlítható maradt (**6. ábra**). A kezeletlen ipari szennyvíz valamennyi tesztszervezetet súlyosan károsította. Különösen a *Daphnia magna*-ra volt veszélyes. Az API medencékről elfolyó szennyvíz és a flotáló után vett szennyvízminták még mindig jelentős ökotoxicitással rendelkeztek. A biológiai tisztítóról elfolyó víz viszont jelentősen veszített mérgezőképességéből. A halakra és az algákra hígítatlan állapotban sem volt károsító hatású. Baktériumokra és a *Daphnia magna* egyedeire viszont még mindig gátló hatású volt. Legjelentősebb változás tehát a biológiai fokozatnál történt, ahol az oldott szervesanyag eltávolítása a legnagyobb mértékű.

4. táblázat. Az ipari szennyvíztisztító különböző műveleti pontjairól gyűjtött minták akut ökototoxicitása

	Allivibrio fischeri		Selenastrum capricornutum		Daphnia magna		Brachydanio rerio	
	átlag	(min.-max.)	átlag	(min.-max.)	átlag	(min.-max.)	átlag	(min.-max.)
Kezeletlen ipari szennyvíz	150,8	(90,3-214,1)	105,7	(37,0-192,3)	1750	(1500-2000)	14,3	(12,5-16,0)
Gravitációs olajleválasztó, elfolyó	142,9	(95,2-146,6)	18,8	(16,1-20,4)	650	(500-800)	12,0	(8,0-20,0)
Oldott levegős flotáló, elfolyó	82,9	(80,7-86,2)	8,0	(5,2-9,6)	56,5	(40-80)	3,0	(2,0-4,0)
Biológiai tisztító, elfolyó	6,4	(5,2-7,1)	0,7	(0,3-1,62)	2,3	(0,5-4,0)	0,7	(0,5-1,0)



6. ábra. A szennyvízkezelés hatása az akut mérgezőképességre

Kőolaj-termékek vizes fázisú tesztközegének ökototoxicitása

Vizes fázisú tesztközegek szervesanyag-tartalmának vizsgálata

A vizes közegben zajló ökotoxikológiai és lebonthatósági vizsgálatokhoz felhasználható vizes fázisú tesztközegben (WAF) oldott, emulzió és diszperzió formájában jelenlévő szervesanyag koncentrációját a termékek terhelési szintje és az extrakció hossza, illetve módja alapvetően meghatározta. Az orosz kőolajból és a magas kéntartalmú gázolajból készült tesztközegek szervesanyag-tartalmát kifejező összes szerves széntartalom (TOC) 0,5-6,5 mg·l⁻¹ között alakult. Az azonos módon készített, egyforma terhelési szintű tesztközegek összes szerves széntartalma eltért egymástól, a gázolajból nagyobb mennyiségben kerültek szerves összetevők a tesztközegbe.

Mind a kőolaj, mind a gázolaj nagy terhelési szintű (10 g·l⁻¹) vizes fázisú tesztközegeinek TOC-tartalma a készítéshez felhasznált mennyiségekhez képest elenyésző volt. Az anyagok mintegy 0,04, illetve 0,06 %-a ment át a vizes fázisba. Az extrakció időtartamának növelésével a tesztközeg TOC-szintje csak mérsékelten emelkedett, a 2 napos rázatással készült tesztközegek TOC tartalmának 26,

illetve 15 %-ával. Az ultrahanggal segített extrakció csak a kőolaj kivonat készítésénél eredményezett kb. 50 %-os növekedést. Az ökotoxikológiai vizsgálatok alatt a gázolajból készített vizes fázisú tesztközeg kezdeti szervesanyag-tartalmában a három nap során számottevő csökkenést nem tapasztaltam. A kőolaj tesztközege azonban több mint 40 % ot veszített kezdeti TOC koncentrációjából. A csökkenés a kiűzhető szerves széntartalmat képviselő illékony vegyületek nagyobb koncentrációjának tulajdonítható.

Az alacsony terhelési szintű (1-100 mg·l⁻¹) tesztközegek szervesanyag-tartalma (~0,5-4 mg TOC ·l⁻¹) a nagy terhelés szintre jellemző értékek nagyságrendjébe esett. A szénhidrogének gyenge vízoldhatósága a legkisebb terheléseknél még nem korlátozta jelentősen a vizes fázisban elérhető TOC koncentrációt. Az ultrahanggal segített extrakció nagyobb TOC koncentrációkat eredményezett, az 1 mg·l⁻¹ terhelés például teljes egészében a tesztközegben maradt. A nagyobb szinteknél a további növekedést már korlátozhatta a vízoldhatóság. Négy nap elteltével a tesztközegek szervesanyagainak mennyisége jelentősen nem változott.

Az olajos réteg elválasztása nélkül a rázatott tesztközegekben nagyobb TOC koncentráció volt elérhető, de az extrakció hatékonyságának növeléséhez az ultrahangos kezelésre is szükség volt. A kezdeti magasabb szint a diszperzió fenntartását szolgáló keverés vagy rázás megszüntetését követően, már néhány óra elteltével 20 %-ot meghaladó mértékben csökkent. A szervesanyagok mennyisége a kétfázisú tesztközegekben a 96 órás időszak végére az eredeti szint harmadára csökkent.

Fontosabb termékek ökotoxikológiai eredményei

Víztoxikológiai tesztekkel mért ökotoxicitás

A vizes fázisú tesztközegek szervesanyag-tartalmának vizsgálata alapján az akut ökotoxicitást alacsony terhelési szintű tesztközegek sorozatából határoztam meg. A TOC tartalom 25 %-ot meghaladó csökkenése miatt az ökotoxikológiai vizsgálatok ideje alatt, 24 óránként az üzemanyagokból és az oldószerekből készült tesztközegek megújítása volt szükséges. A kisebb szénatomszámú alifás szénhidrogéneket tartalmazó, illetve aromás vegyületekben gazdagabb üzemanyagok és oldószerek erősebb ökotoxicitással rendelkeztek, mivel az összetételükre jellemző vegyületek oldhatósága és biológiai felvehetősége nagyobb. A hűtő-kenő folyadékok mérgezőképessége mérsékeltebb, gátló hatásukat elsősorban adalékcsoomagjuk összetétele – biocid tartalma – határozta meg. A kenőanyag alapolaj ökotikus hatása nem volt kimutatható egyik tesztszervezettel sem. Közülük a legtöbb esetben a *Daphnia magna* egyedei bizonyultak a legérzékenyebbeknek, néhány termékénél azonban a zöldalgák több nemzedékét érintő szubletális hatás volt a legerősebb (**5. táblázat**).

Termékek vizes fázisú tesztközegének biológiai lebonthatósága

Az aerob biológiai lebonthatóságot magasabb (10 g·l⁻¹) terhelési szintű vizes fázisú tesztközegekből vizsgáltam, melyeknek szervesanyag-tartalma 10-25 mg TOC·l⁻¹ volt. Ennek a magasabb TOC szintnek a biztosításához ultrahangos kezelést is alkalmaztam. A számos adalékot tartalmazó hűtő-kenő folyadékok lebonthatósága nagyon gyenge volt, ami a termékek felhasználói igényeknek (oxidációs stabilitás, hosszú eltarthatóság) megfelelően kialakított tulajdonságaival magyarázható. Várakozásomtól eltérően a különböző biocidtartalom nem mutatkozott meg a biodegradáció mértékében. Az üzemanyagok komponensei a nagyfokú volatilizáció mellett közepes mértékben biodegradálódtak. A tesztegyek TOC-szintje 10 nap alatt 2 mg·l⁻¹ alá süllyedt, a csökkenés 30-40 %-a abiotikus eredetű volt. Az oldószerek abiotikus TOC csökkenéssel módosított lebomlási értékei között több mint kétszeres különbség adódott, miután az aromás szénhidrogének kisebb mértékben biodegradálódtak (**5. táblázat**).

5. táblázat Kőolaj alapú termékek víztoxikológiai tesztekkel meghatározott akut ökotoxicitása és aerob biológiai lebonthatósága

	Alga, növekedés gátlás; E₁L₅₀ (mg/l)	Daphnia, immobilizáció; EL50 (mg/l)	Hal, akut toxicitás; LL₅₀ (mg/l)	Biológiai lebonthatóság ; (%)
	MSZ EN ISO 8692:2005	MSZ EN ISO 6341:1998	MSZ 22902-3:199 0	MSZ EN ISO 7827:1998
Üzemanyagok				
Kénes gázolaj MSZ 1627, 500 ppm kéntartalommal	103	5	500	52,0
Ólmozott motorbenzin AB-98	159	15	70	61,3
Ólmozatlan motorbenzin ESZ-95	129	15	80	57,2
Oldószerek				
Aromás szintetikus hígító (Aromatol)	62	35	80	38,2
Lakkbenzin, aromásmentes (Dunasol)	460	>1000	>1000	88,5
Kenőanyagok				
Alapolaj (SN 150/A Alföldi hidrogénezett középolaj finomítvány)	>2000	> 2000	>2000	83,0
Hűtő-kenő folyadék fémmegmunkáláshoz, kis biocidtartalmú	1307	> 2000	>2000	11,9
Hűtő-kenő folyadék fémmegmunkáláshoz, nagy biocidtartalmú	153	150	>2000	10,7

Zsírsav–metil–észterből készített WAF biodegradációja

Kísérletemben a hazai biodízel-tartalmú gázolaj előállításához a biológiai eredetű keverő-komponensek közül a legnagyobb mennyiségben felhasznált repceolaj–metil–észter (RME) vizes fázisú tesztközegének biodegradációja 75 %-os volt. A szelektív bioszimulációs szilárdfázisú extrakciós vizsgálatok alapján az RME felszíni vizekben nagy biológiai felhalmozódó képességgel rendelkeznek. A tényleges bioakkumuláció azonban kisebb mértékű lehet, mert a jó lebonthatóság következtében a perzisztencia csekély.

A vizsgálat végére a szervesanyagok bioakkumulációs potenciálja a kezdeti értékhez képest három nagyságrenddel csökkent. A megosztó fázis TOC koncentrációja a beoltatlan (steril) tesztközeg extrakciójánál a tesztidőszak alatt szintén kevesebb, a kezdeti koncentráció mintegy 5 %-a lett. Az abiotikus bomlás során a vizes fázis TOC tartalma csak elhanyagolható mértékben csökkent, tehát a bioakkumulációs potenciál értékének változása a szervesanyag vízoldhatóságának növekedésével magyarázható.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1) Felmértem a hazai kőolaj-feldolgozásból származó technológiai szennyvizek akut ökototoxicitását. A kezeletlen technológiai szennyvizek és a különböző tisztítási műveletekből származó szennyvizek károsító hatása a vizsgált testszervezetek közül az *Aliivibrio fischeri* baktériumra a legnagyobb. A *Selenastrum capricornutum* egysejtű zöldalga növekedés-gátlása kisebb mértékű, a *Brachydanio rerio* a legkevésbé érzékeny. A legszennyezettebb és a legnagyobb mérgezőképesseggel rendelkező szennyvizek a kőolaj-desztillálás és a maradékolaj-feldolgozás során képződnek. A motorhajtóanyag-gyártás szennyvizei csak mérsékelten ökotoxikusak.

2) A szennyezettséget átfogóan kifejező kémiai oxigénigény és a szénhidrogén-, fenol- és szulfidtartalom között multikollinearitás áll fenn. Többváltozós lineáris regresszióelemzéssel a világon elsőként igazoltam, hogy a kémiai szennyezettséget részben meghatározó szennyező komponensek nem tekinthetők a finomítók szennyvizeinek akut ökototoxicitását függetlenül magyarázó változónak. A multikollinearitás és a korreláció közepes mértéke alapján megállapítottam, hogy további, nem vizsgált mutatók is meghatározó szerepet játszanak a mérgezőképeség kialakításában.

3) A növény-gomba szimbiózis, mint eukarióta biológiai rendszer, alkalmas a kőolaj-feldolgozás magas KOI terhelési szinttel rendelkező szennyvizeinek ökotoxikológiai tesztelésére. Érzékenysége a prokarióta *Pseudomonas fluorescens* és a *S. capricornutum* egysejtű zöldalga érzékenysége közé esik (**6. táblázat**), válasza – az utóbbihoz hasonlóan – számértékkel kifejezhető.

6. táblázat Kimerült lúgolatot ökototoxicitása különböző testszervezetekre

	<i>Aliivibrio fischeri</i>	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Mikorrhiza	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
EC ₅₀ (ml/l)	0,8	2,4	4,0	4-10

4) A szennyvízkezelés hatékonyságának növelésére a hazai olajiparban még nem alkalmazott membránszűrő bioreaktor technológiával laboratóriumi kísérleteket végeztem. A membrán-bioreaktorral a hagyományos eleveniszapos tisztításhoz képest az ugyanolyan tisztítottsági fokú szennyvíz kibocsátásához szükséges kezelési idő az intenzívebb biológiai oxidáció és az időigényes ülepítést helyettesítő ultraszűrés eredményeként 10-12 %-ra csökkent. Kísérleteimben a hatékonyabb szervesanyag eltávolításhoz 4-5-ször nagyobb eleveniszap koncentráció és mintegy 5-ször nagyobb oxigén-felvételi sebesség volt szükséges.

5) A membrán-szeparációval ellátott bioreaktorral végzett kísérletekben a szennyvizek *A. fischeri* és a *S. capricornutum* testszervezetekre gyakorolt ökototoxicitása 67-91 %-kal, illetve 56-93 %-kal csökkent, ami elmaradt a szervesanyagok eltávolításának 72-97 %-os mértékétől. A jelenséget mind a kezdeti, eleveniszap adaptációs szakaszban, mind a nagyobb szervesanyag terhelésű időszakban tapasztaltam.

6) A membrán-bioreaktorral a Zalaegerszegi Finomítóban a maradék-feldolgozás szennyvizei hatékonyan tisztíthatók. A laboratóriumi kísérletben elért 95 %-os kémiai oxigénigény csökkenést sikerült az üzemi méretű berendezéssel reprodukálni. A próbaüzemelés alatt 92 %-os KOI-eltávolítást és 10-15 g·l⁻¹ eleveniszap koncentrációt sikerült fenntartani.

7) Az ország egyik legnagyobb ipari szennyvízkibocsátó telephelyén a kezelési fázisok szennyvizeinek négy tesztorganizmra gyakorolt akut ökotoxicitását határoztam meg. A teljes tisztítási művelet az ökotoxicitást mindegyik tesztorganizmra több mint 95 %-kal csökkentette. A kezeletlen szennyvíz gátló hatásának mértéke szerint az érzékenység csökkenő sorrendben: *Daphnia magna* > *Aliivibrio fischeri* > *Selenastrum capricornutum* >> *Brachydanio rerio*. A tisztított szennyvíz a baktériumra 6-szoros, a vízibolhára 2-szeres hígításban már nem volt mérgező hatású, zöldalgára és halakra hígíthatatlanul sem volt ökotoxikus. Magyarországon működő ipari szennyvíztisztító telep mérgezőképességet csökkentő hatékonyságára vonatkozó ökotoxikológiai eredmények eddig még nem születtek.

8) A vízzel korlátozottan elegyedő termékek vizes közegben zajló biológiai vizsgálataihoz készített és a hidrofób fázistól elválasztott, a termék egyes összetevőit tartalmazó vizes kivonatának megnevezésére jelenleg a magyar szaknyelv az angol kifejezés rövidítését (WAF) használja. Megjelölésére értekezésemben a 'vizes fázisú tesztközeg' elnevezést vezettem be.

9) Megalapoztam a hazánkban előállított, nagyobb mennyiségben forgalmazott kőolajipari termékek környezet-veszélyességi adatbázisát. A termékek vizes fázisú tesztközegének ökotoxicitását három akut ökotoxikológiai és egy lebonthatósági vizsgálattal határoztam meg.

10) A biológiai úton könnyen lebomló biodízel felszíni vízi környezeti kockázatbecsléséhez szelektív bioszimulációs szilárdfázisú extrakcióval meghatároztam a gázolajba kevert termékkomponens biológiai felhalmozódási képességét. A repceolaj–metil-észter vizes fázisú tesztközegének 75 %-os biológiai lebomlása során a szervesanyagok bioakkumulációs potenciálja három nagyságrenddel csökkent.

KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

A finomítók szennyvízkibocsátásából eredő környezetterhelés becslése és csökkentése

A kémiai szennyezettség szerepe az akut mérgezőképesség kialakításában

A kőolaj-feldolgozás szennyvizeinek akut toxicitását mutató tesztorganizmok közül rendszerint a lumineszcens baktérium érzékenysége a legnagyobb. Az algák növekedését kevésbé gátolta ugyanaz a szennyvízminta. A halak érzékenysége jelentősen eltért a mikroszervezetekétől, az LC₅₀-értékek rendre nagyobbak voltak, különösen a technológiai szennyvízminták esetében, ahol értékük gyakran 5-10-szerese volt az előzőkének.

A szennyvizek szervesanyag tartalmát jól közelítő KOI érték, mint csoportparaméter mérésével az ökotoxicitáshoz megfelelő előrejelzés adható. Más kémiai mutatók mennyisége elsősorban közvetve, a KOI-tartalomhoz hozzájárulva, határozza meg az eredő toxicitást. A baktériumok lumineszcencia gátlását azonban a szennyvízben diszpergált és emulgeált szénhidrogének mennyisége és fenoltartalma a KOI-tól függetlenül is befolyásolja. A vizsgált szennyezettségi mutatók nagyfokú multikollinearitása és az ökotoxicitással való közepes korrelációja arra utal, hogy más, ebben a felmérésben nem vizsgált paraméterek is meghatározó szerepet játszanak az olajipari szennyvizek ökotoxicitásában. Az *Aliivibrio fischeri* baktérium ideális tesztorganizm a statisztikai értékelés alapján a finomítói szennyvizek változó akut ökotoxicitásának nyomonkövetésére.

Még nem szabványosított ökotoxikológiai teszt alkalmazhatósága a kőolajiparban

A szabványosított *Pseudomonas fluorescens* teszttel összehasonlított paradicsom-AM teszttel kimutattam, hogy a kőolaj-feldolgozás egyik folyékony hulladéka, a főként szerves és szervetlen szulfidokkal szennyezett kimerült lúgoldat erősen ökotoxikus hatású, továbbá, hogy ennek a szennyvíznek egy katalitikus eljárással végzett kezelése az ökotoxicitást a felére csökkentette. A kísérletes paradicsom-AM teszt újszerűsége abban áll, hogy eukarióta tesztorganizmusok élettevékenységének, illetve szimbiózisuknak vizsgálatára épül. Az említett élettevékenységek, mint mérhető paraméterek közül a mikorrhizáltság intenzitása viszonylag kis hibaszázalékkal

mérhető. A másik paraméter, az arbuszkuláltság érzékenysége az előző mutatóénál nagyobb mértékű, megbízható észlelhetősége mennyiségi meghatározásra alkalmassá teszi. Előnyként említhető az infekciós gyakoriság és az intenzitás esetében tapasztalt fokozatos átmenet a teljesen gátolt és a gátlás nélküli állapot között.

A tisztított szennyvíz minőségének javítására tett javaslatok

A hagyományos eleveniszapos eljárásnál hatékonyabb tisztításhoz az iszap sűrűségének megnövelése szükséges. A membrán-bioreaktorral az ugyanolyan tisztítottsági fokú szennyvíz kibocsátásához szükséges kezelési idő az intenzívebb biológiai oxidáció és az időigényes ülepítést helyettesítő ultraszűrés eredményeként 10-12 %-ra csökkenthető. A folyamatos intenzív működést (tisztított víz ülepítés nélküli elvétele) csak megfelelő fluxussal, illetve áteresztőképességgel rendelkező membrán képes biztosítani. A membrán működésére jellemző mutatók (fluxus, permeabilitás) változásai a lebegőanyag koncentrációtól, a reaktortér oxigén ellátottságától, a membrántranszport irányától (visszamosás gyakorisága), illetve a hozamtól egyaránt függenek. A hőmérséklet változása e jellemzőkre jelentős változást okozó hatást nem gyakorol.

A membrán vegyszeres karbantartásának gyakorisága az iszapsűrűség növekedésével fellépő eltömődés (fouling) miatt növekszik (BREPOLS et al. 2008). A bioreaktor $10 \text{ kg KOI} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ értéket meghaladó terhelése az iszaptermelést oly mértékben növeli, hogy a hagyományos eljárásnál ismert problémák, az anaerob zónák kialakulása a bioreaktorban, a tisztított szennyvíz minőségének romlása, fülösiszap elhelyezése jelentkezhettek. A nagy szervesanyag terhelés a membrán transzportot is negatívan befolyásolja, a fluxus fenntartásához a hajtóerő jelentős növelésére van szükség, ami a permeabilitás visszaesését eredményezi.

A kombinált szennyvízkezelést megvalósító ultraszűrés–eleveniszapos oxidáció technológiával végzett kísérletek eredményei alapján lehetséges a finomító technológiai szennyvizeinek az olaj leválasztását követő terciér kezelése. E technológiával megvalósítható egy már létező hagyományos eleveniszapos rendszerben működő biológiai oxidációs technológia intenzifikálása is, mellyel a jelenlegi tisztítási kapacitás kb. 10-15-szörösére növelhető, szigorú határértékek teljesítése mellett.

A szennyvizek szervesanyagainak biológiai oxidációja során a kiindulási – lebontandó – anyagok ökotoxicitása megváltozhat. Az eltávolított szervesanyagok mennyiségének növekedésével a tisztított szennyvíz ökotoxicitása legtöbb esetben csökken, azonban a csökkenés mértéke általában nem követi a szervesanyag csökkenésének mértékét.

A Zalai Finomító bitumenfűvató üzemi mosóvíze membrán-bioreaktoros kezeléssel tisztított szennyvizének KOI-tartalma $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ alá csökkenthető, mely érték a további adaptációval csökkenhet. A bioreaktor megfelelő tápanyagellátása érdekében a térfogati terhelés szabályozása szükséges az $1,5\text{-}3 \text{ kg KOI} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ tartományban. Az optimális működéshez szükséges iszapsűrűség-tartomány $10\text{-}15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ennél magasabb koncentráció a membrán karbantartási költségeit növeli. Az iszapkor helyes megválasztásával (SRT: $<50 \text{ d}$) és az oldott O_2 koncentráció szabályozásával ($2\text{-}4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) a túl nagy iszapkoncentráció és a káros iszapjelenségek (felfúvódás, habzás, rothadás) elkerülhetők. A nagy helyigényű és a kezelési időt megnövelő utóülepítést kiváltó bemező membránrendszer – az általános tisztítási technológiai alkalmazása mellett – folyamatosan üzemeltethető. A tisztított mosóvíz technológiai recirkulációja a bonthatatlan szennyező anyagok feldúsulásának veszélye miatt nem alkalmazható.

Az aerob biológiai oxidációs vizsgálatok alapján a Dunai Finomító és a Zalai Finomító szennyvizeiben nehezen lebomló szervesanyagok vannak. A rekalcitransz vegyületek mennyisége valamennyi mintában meghaladta a kezdeti NPOC koncentráció 10 %-át, a szennyvíztisztítás és a tisztított szennyvíz újrahasznosítása szempontjából jelenlétük nem elhanyagolható mértékű. Bármilyen mértékű vízvisszaforgatás fenntarthatósága további tisztítási műveletet igényel (WINWARD et al. 2008), melynek megvalósítása előtt mérlegelni kell a friss víz-fogyasztás csökkentésének, illetve egy újabb tisztítási technológia létesítésének környezetvédelmi és műszaki-gazdasági szempontjait.

A Dunai Finomító kibocsátott szennyvize a vizsgált időszakban kiváló minőségű volt, melyhez szükség volt valamennyi fokozat megfelelő üzemeltetésére. Különösen fontosnak tartom az olaj eltávolítás hatékonyságát

még az eleveniszapos biológiai tisztító előtt, mellyel jelentős, biológiai úton nehezen bontható és nagy KOI-tartalmat képviselő szervesanyagotól tehermentesíthető a biológiai fokozat. A kőolaj-feldolgozás szennyvizeinek kezelését végző tisztító rendszerek három legfontosabb művelete (gravitációs olajleválasztás, oldott levegős flotálás és eleveniszapos lebontás) fenntartható módon képes biztosítani a tisztított szennyvíz hatósági szabályozásnak megfelelő minőségét. A tisztítási folyamat különböző fázisaiból gyűjtött minták kémiai szennyezettséget kifejező mutatóinak meghatározásával az egyes műveletek hatékonysága becsülhető meg, melynek ismeretében nemcsak a műveletek fejleszthetők, hanem előrejelezhető valamely tisztítási fokozat teljesítményének akár részleges és rövid ideig tartó leromlásából származó, a további fokozatok teljesítményét gátló többletterhelés és a befogadóba bocsátott szennyvíz ökotoxicitásának növekedése.

Javaslat a WEA alkalmazására a hazai finomítóknál

Az EU Vízkeretirányelvében megfogalmazott felszíni vizek minőségének jó állapotára vonatkozó ajánlás szerint a felszíni befogadóba bocsátott szennyvizek teljes ökológiai hatását rendszeres időközönként fel kell mérni, hogy a jó minőség, a 'good quality status' eléréséhez, illetve fenntarthatósághoz szükséges intézkedések, fejlesztések szülessenek a kibocsátók és a hatóság részéről. A szennyvízkibocsátás teljes ökológiai hatásvizsgálatát (Whole Effluent Assessment - WEA) elsősorban a kőolaj-feldolgozás nagyobb, 200.000 m³/év kibocsátást meghaladó telephelyein célszerű elvégezni. A felmérés, mint ökológiai lábnyomunk csökkentéséhez szükséges tanulmány, támogathatja a hazai kőolajipari társaságot a fenntartható fejlődésre vonatkozó (SD) stratégiai céljai elérésében is.

Kőolajból készült termékek környezet-veszélyességi méréseinek feltételei és lehetőségei

A csekély vízoldhatósággal rendelkező szénhidrogénekből álló termékek rázatással, illetve ultrahanggal segített, majd szintén rázatással készített vizes kivonata a 'short term' víztoxikológiai teszteknek megfelelő és a szerves széntartalom mérésén alapuló biodegradációs vizsgálatokhoz felhasználható. Az akut ökotoxicitást alacsony terhelési szintű tesztközegek sorozatából, az aerob biológiai lebonthatóságot magasabb terhelési szintű tesztközegekből célszerű meghatározni. A vizes kivonat homogenitása és reprodukálhatósága érdekében szükségesnek tartom a korábban ajánlott (GIRLING 1989) 24 órás extrakciós időszak meghosszabbítását 48 órás időtartamra. A termékek vizes fázisban nem maradó, rendszerint felúszó olajos rétegét el kell választani a vizes fázistól. Az így készített, kizárólag a termékekből származó szervesanyagot tartalmazó vizes fázisú tesztközeg a további vizsgálatokban szennyvíznek tekinthető, és az arra alkalmazható vízanalitikai és ökotoxikológiai módszerekkel jellemezhető.

A kőolajipari termékek környezet-veszélyességének részletesebb felmérése a REACH kapcsolódó rendelkezései miatt feltétlenül indokolt. A disszertációban ismertetett, közel sem teljes akut ökotoxicitási vizsgálatok körének bővítése baktériumtesztekkel, talajtoxicitási tesztekkel vagy a még újnak számító növénygomba szimbiózis vizsgálatával javasolt. Ezek mellett a krónikus ökotoxikus hatások, pl. perzisztencia, felhalmozódás, teratogenitás, mutagenitás felmérésre is rendelkezésre kell bocsátani a szellemi és anyagi erőforrásokat.

IRODALOMJEGYZÉK

- ADHAM S., GAGLIARDO P., BOULOS L., OPPENHEIMER J., TRUSSEL R. (2001): Feasibility of the membrane bioreactor process for water reclamation. *Wat. Sci. Tech.*, **43**(10), 203-209. p.
- ALBERTI F., BIENATI B., BOTTINO A., CAPANNELLI G., COMITE A., FERRARI F., FIRPO R. (2007): Hydrocarbon removal from industrial wastewater by hollow-fibre membrane bioreactors. *Desalination*, **204**, 24-32. p.
- BARNA SZ., SZABÓ Z., FÜLEKY GY., DOBOLYI CS. (2006): Ecotoxicological evaluation of soils polluted with copper. *Proc. Intern. Symp. Trace Elements in the Food Chain, Budapest, Hungary, 2006*, 186-190. p.

- BREPOLS C., DRENSLA K., JANOT A., TRIMBORN M., ENGELHARDT N. (2008): Strategies for chemical cleaning in large scale membrane bioreactors. *Wat. Sci. Tech.*, **57**(3), 457-463. p.
- CONCAWE (1992) Ecological testing of petroleum products: test methodology. Report No. 92/56. Brussels. 18 p.
- CONCAWE (2001): Environmental classification of petroleum substances – summary data and rationale. Report No. 01/54. Concawe, Brussels, 126 p.
- ECETOC (2004): Whole Effluent Assessment. Technical report No. 94. European Centre of Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels, Belgium.
- EP (2006): Az Európai Parlament és Tanács 1907/2006/EK Rendelete (2006. december 18.) a vegyi anyagok regisztrálásáról, értékeléséről, engedélyezéséről és korlátozásáról (REACH), az Európai Vegyianyag-ügynökség létrehozásáról, az 1999/45/EK irányelv módosításáról, valamint a 793/93/EGK tanácsi rendelet, az 1488/94/EK bizottsági rendelet, a 76/769/EGK tanácsi irányelv, a 91/155/EGK, a 93/67/EGK, a 93/105/EK és a 2000/21/EK bizottsági irányelv hatályon kívül helyezéséről.
- GIRLING A.E. (1989): Preparation of aqueous media for the aquatic toxicity testing of oils and oil based products: A review of the published literature. *Chemosphere*, **19**, 1635-1641. p.
- GRUIZ K. (2001): Környezettoxikológia. Vegyi anyagok hatása az ökoszisztémára. Budapest: Műegyetem Kiadó. 171 p.
- KERESZTÉNYI I., SALEM S. F., BARNA SZ., DOBOLYI CS. (2008): Use of the arbuscular mycorrhiza of tomato plant in ecotoxicological qualification. *Acta Alimentaria*, **37**, (accepted for publication).
- LESLIE H. A., LEONARDS P. E. G. (2005): Determination of potentially bioaccumulatable substances (PBS) in whole effluents using biomimetic solid-phase microextraction (SPME). Protocol. In: *OSPAR Intersessional Expert Group (IEG) on Whole Effluent Assessment (WEA) Interlaboratory Study*. Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO).
- MSZ 21470-88:1993 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. *Pseudomonas fluorescens* talajtoxicitási teszt.
- MSZ 22902-3:1990 Víztoxikológiai vizsgálatok. Statikus halteszt.
- MSZ EN ISO 11348:2000 Vízminőség. Vízminták gátló hatásának meghatározása a *Vibrio fischeri* fénykibocsátására (lumineszcensbaktérium-teszt)
- MSZ EN ISO 8692:2005 Vízminőség. Édesvízi alga növekedésgátlási tesztje *Scenedesmus subspicatus* és *Selenastrum capricornutum* algafajokkal.
- MSZ EN ISO 6341:1998 Vízminőség. A mobilitásgátlás meghatározása *Daphnia magna* Strauson (Cladocera, Crustacea). Akut toxicitási teszt.
- MSZ EN ISO 9408:2000 Vízminőség. Szerves vegyületek teljes aerob biológiai lebonthatóságának kiértékelése vizes közegben az oxigénigény zárt respirométerben való meghatározásával (ISO 9408:1999)
- 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**, 2823-2829. p.
- WINWARD G. P., AVERY L. M., FRAZER-WILLIAMS R., PIDOU M., JEFFREY P., STEPHENSON T., JEFFERSON B. (2008): A study of the microbial quality of grey water and an evaluation of treatment technologies for reuse. *Ecological Engineering*, **32**(2), 187-197. p.

PUBLIKÁCIÓK AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN

Tudományos folyóiratcikk

IF, SCI folyóiratbeli cikk

Keresztényi I., Barna Sz., Dobolyi Cs. (2008): Ecotoxicological evaluation of petroleum refinery wastes with a tomato-mycorrhiza test. *Cereal Research Communications*, **36**, 351-354.

Keresztényi I., Salem S. F., Barna Sz., Dobolyi Cs. (2008): Use of the arbuscular mycorrhiza of tomato plant in ecotoxicological qualification. *Acta Alimentaria*, **37**, (accepted for publication).

Keresztényi I., Kicsi G., Dobolyi Cs., Isaák Gy. (2008): Enhanced biological treatment of a residual oil processing plant wastewater by a membrane-bioreactor for effluent quality improvement in a Hungarian refinery. *Water Science and Technology*, (accepted for publication)

Rabnecz Gy., **Keresztényi I.**, Isaák Gy., Jócsák I., Varga Zs., Peli E. (2008): A biomonitoring investigation of an oil refinery in Hungary based on mosses *Acta Botanica Hungarica*, **3-4**, (accepted for publication)

Nasrardi T., Badacsonyi A., **Keresztényi I.**, Podar D., Csintalan Zs., Tuba Z.(2007): Comparison of two metal surveys by moss *Tortula ruralis* in Budapest, Hungary. *Environmental Monitoring and Assessment*, **134**, 279-285.

Lektorált magyar folyóiratbeli cikk

Keresztényi I., Dobolyi Cs. (1999): Adalékolt fémmegmunkálási kenőanyagok környezetterhelési vizsgálata. *Budapesti Közegészségügy*, **1999. 4**, 335-339.

Keresztényi I., Isaák Gy., Simor L., Vargáné F. M.(2000): Laboratóriumi kísérletek kőolajipari szennyvizek komplex kezelésének modellezésére. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, **2000/1**, 210-222.

Isaák Gy., **Keresztényi I.**, Petró J., Simor L.(2000): A Dunai Finomító 6. számú savgyantagödöréből származó hulladékvíz laboratóriumi és félüzemi ártalmatlanítási kísérletei. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, **2000/2**, 100-110.

Keresztényi I., Olár P. (2001): Terméktávvezetékek mikrobiológiai korróziója elleni védekezéshez kapcsolódó vizsgálatok. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, **2001/1**, 7-105.

Keresztényi I. (2001): Környezetvédelmi kulcsparaméter az olajiparban: finomítói szennyvizek ökotoxikológiai jellemzése. *Kőolaj és Földgáz*, **34**, 125-132.

Keresztényi I., Rátosi P. (2001): Levegőtisztaság-védelem biológiai eljárással. Illékony szerves vegyületek mennyiségének csökkentése bioszűrő alkalmazásával. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, **2001/2**, 104-113.

Keresztényi I.(2002): A kőolajfeldolgozás szennyvizeinek kezelése membrán-bioreaktorban. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, **2002/1**, 119-130.

Keresztényi I.(2002): Környezetvédelmi fejlesztések mikrobiális biotechnológiai eljárásokkal. Környezetszennyező szerves vegyületek biológiai ártalmatlanítása. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, **2002/2**, 116-124.

Keresztényi I., Isaák Gy.(2003): Kéntartalmú szerves vegyületek biodegradációja, alkalmazási területek a finomítók környezetgazdálkodásában. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, **2003/1**, 98-108.

Keresztényi I. (2003): Kőolaj-feldolgozásból származó szennyvizek aerob biológiai kezelésének intenzifikálását célzó, membrán-bioreaktorral végzett laboratóriumi kísérletek. *Membrántechnika*, 7(1), 2-14.

Keresztényi I., Isaák Gy.(2004): Maradékolaj feldolgozásából származó szennyvíz intenzív biológiai tisztítása membrán-biorektorral a Zalai Finomítóban. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, 2004/1, 138-147.

Konferencia kiadvány

Nemzetközi

Keresztényi I., Dobolyi Cs.(1999): Studies on availability of microbiological ecotoxicological methods in the biodegradation of hydrocarbons in aqueous phase. In: *Abstracts. 13th International Congress of the Hungarian Society for Microbiology*, Budapest, Hungary, August 29-September 1, 1999

Lakics L., Bérczi Szabó J., Isaák Gy., **Keresztényi I.** (1999): Ecotoxicological examinations of lubricants. In: *Proceedings. INTERFACES International Conference of the Hungarian Chemical Society*, Sopron, Hungary 17-18 September, 1999

Keresztényi I., Dobolyi Cs., Isaák Gy. (2003): Laboratory testing of membrane-bioreactor (MBR) treatment of petroleum effluent originating in residual oil processing. In: *Abstracts. 14th International Congress of the Hungarian Society for Microbiology*, Balatonfüred, Hungary, 9-11 October, 2003

Keresztényi I., Isaák Gy., Dobolyi Cs. (2005): Analysis of fungal populations of a biofilter treating refinery waste gas. In: *Acta Microbiologica et Immunologica*, 52(1), 70. *1st Central European Forum for Microbiology*, Keszthely, Hungary, Oct. 26-28, 2005

Keresztényi I., Kicsi G., Dobolyi Cs., Isaák Gy. (2007): Enhanced biological treatment of a residual oil processing plant wastewater by a membrane-bioreactor for effluent quality improvement in a Hungarian refinery. pp. 371-378. In: *Proceedings. 10th IWA Specialist Conference "Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants"*. Vienna University of Technology, Wien, Austria, 9-13 September 2007

Keresztényi I., Barna Sz., Dobolyi Cs. (2008): Ecotoxicological evaluation of petroleum refinery wastes with a tomato-mycorrhiza test. In: *Proceedings. Soil-Plant Interrelations. 7th Alps-Adria Scientific Workshop*, Stará Lesná, Slovakia, 28 April - 1 May, 2008

Magyar

Keresztényi I., Dobolyi Cs. (1998): Modellkísérletek szénhidrogén származékok mikrobiális ökotoxicitásának és lebonthatóságának meghatározására. In: *1998. évi Nagygyűlés előadásainak és poszttereinek összefoglalói. A Magyar Mikrobiológiai Társaság 1998. évi Nagygyűlése*, Miskolc, 1998. augusztus 24-26.

Keresztényi I., Dobolyi Cs. Simor L. (2000): Alkalmazható-e biológiai oxidációs eljárás a toxikus hatású savgyanta hulladék vegyszeres kezelést követő ártalmatlanítására – Biológiai lebonthatósági vizsgálat. In: *2000. évi Nagygyűlés előadásainak és poszttereinek összefoglalói. A Magyar Mikrobiológiai Társaság 2000. évi Nagygyűlése*, Keszthely, 2000. augusztus 24-26.

Keresztényi I., Dobolyi Cs. (2001): Olajipari szennyvizeket jellemző kémiai mutatók és a mikrobiális ökotoxicitás vizsgálati eredményeinek összefüggése. p. 77. In: *Az 50 éves Magyar Mikrobiológiai Társaság 2001. évi Jubileumi Nagygyűlése előadásainak és poszttereinek összefoglalója. A Magyar Mikrobiológiai Társaság 2001. évi Nagygyűlése, Balatonfüred, 2001. október 10-12.*

Keresztényi I., Dobolyi Cs. (2002): Eleveniszapos membrán-bioreaktoros kezelés hatása az olajipari szennyvizek mikrobiális ökotoxicitására. In: *2002. évi Nagygyűlés előadásainak és poszttereinek összefoglalói. A Magyar Mikrobiológiai Társaság 2002. évi Nagygyűlése, Balatonfüred, 2002. október 8-10.*

Keresztényi I., Dobolyi Cs., Isaák Gy. (2003): Összefüggések a kőolaj-feldolgozásban keletkező szennyvizek kémiai szennyezettsége és ökotoxicitása között. p. 141. In: *Előadások és Posztterek összefoglalói* (Szerk. Dombos M., Lakner G.) *6. Magyar Ökológus Kongresszus, Gödöllő, 2003. augusztus 27-29.*

Keresztényi I., Isaák Gy., Miklós A., Szabó A., Dobolyi Cs. (2005): Investigations on fungal communities in biofilters of petroleum industry. In: *Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica*, **52**, pp. 263-264. *III. Magyar Mikológiai Konferencia, Mátraháza, 2005. május 24-26.*

Előadás, poszter bemutatás

Valamennyi – fent részletezett – elsőszerzős konferencia előadás, ill. poszter.
Nemzetközi (5), magyar (6).

Hazai kutatási megbízás témavezetője

A Finomítás ipari- és hűtővizeinek kezelésében használt kloridtartalmú biocidok mennyiségének csökkentése (2007)

A Dunai Finomító komplex hatása a felszíni vízminőségre korszerű biomonitoring módszerek alkalmazásával (2007)

A szennyvíz minőségének javítása a MOL Finomításban (2006)

Finomítói hulladékok kémiai és biológia tulajdonságainak vizsgálata a veszélyesség meghatározásához és a megfelelő ártalmatlanítási eljárás megválasztásához (2006)

A Dunai Finomító vízgazdálkodásának fejlesztése (2005)

A Finomítás hulladékainak kémiai-biológiai vizsgálata a hatékony hulladékkezelés érdekében (2005)

A szennyvízminőség javítása a finomítás területén – A TVK-ból származó szennyezett talajvíz biológiai kezelésének laboratóriumi modellezése (2004)

A Dunai Finomító szennyvízminősége javítását célzó feladatok (2003)

A Dunai Finomító szennyvízkibocsátási paraméterei javításának lehetőségei a BAT alapján (2002)

A Zalai Finomító szennyvíztisztító rendszere korszerűsítéséhez kapcsolódó laboratóriumi kísérletek (2002)

Környezetvédelmi vizsgálatok a Zalai Finomító részére (2001)

Kenőanyagok környezetveszélyességéhez kapcsolódó kutatások (2001)

A Dunai Finomító kilépő tisztított szennyvizének és üzemi szennyvizeinek ökotoxikológiai vizsgálata (2000)

Olajipari veszélyes hulladékokkal kapcsolatos kutatások (1999)

Nemzetközi szakértői megbízás

CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Europe). The oil companies' European association for environment, health and safety in refining and distribution – Member of the Special Task Force for Water Quality Group Biological Effects Measures

CONCAWE (2008): Whole effluent assessment (WEA) of refinery effluents. Report No. 08/**. Concawe, Brussels. (in press)