



1949

SZERVES SZENNYEZŐK ELTÁVOLÍTÁSA NYERSVIZEKBŐL KÉN(IV) INDUKÁLT AUTOOXIDÁCIÓVAL

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve: **Truzsi Alexandra**

témavezető neve: **Dr. Bodnár Ildikó**

társ-témavezető neve: **Prof. Dr. Fábián István**

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács **Kémia Tudományok Doktori Iskola K/2 programja** keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi/műszaki doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

Debrecen, 2022. szeptember 16.

a jelölt aláírása

*Tanúsítom, hogy **Truzsi Alexandra** doktorjelölt **2017-2021** között a fent megnevezett Doktori Iskola **K/2** programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2022. szeptember 16.

a témavezető aláírása

SZERVES SZENNYEZŐK ELTÁVOLÍTÁSA NYERSVIZEKBŐL KÉN(IV) INDUKÁLT AUTOOXIDÁCIÓVAL

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományágban

Írta: **Truzzi Alexandra** okleveles környezetmérnök

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok Doktori Iskolája
(Koordinációs és analitikai kémia programja) keretében

Témavezető: **Dr. Bodnár Ildikó**
Társ-témavezető: **Prof. Dr. Fábián István**

Az értekezés bírálói:

.....	
.....	

A bírálóbizottság:

elnök:		
tagok:		
		
		
		

Az értekezés védésének időpontja: 20..... ..

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm... Mert minden találkozás számít, mindegyik ide vezetett, ahol most vagyok.

Hálás vagyok.

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, **Dr. Bodnár Ildikó** főiskolai tanárnak, hogy rendkívül értékes szakmai útmutatásával és emberi támogatásával mindvégig segítette munkámat. Hálás vagyok, hogy elindított a tudományos pályán és önzetlen támogatásával hozzájárult szakmai fejlődésemhez.

Hálával tartozom társ-témavezetőmnek, **Prof. Dr. Fábián István** egyetemi tanárnak, hogy biztosította számomra a doktori munkámhoz szükséges feltételeket és lehetővé tette számomra a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken történő kutatást. Köszönöm, hogy mindig készségesen segített a felmerülő problémák megoldásában, és hasznos szakmai meglátásaival, biztatásával segítette az értekezés megírását.

Köszönetemet szeretném kifejezni **Dr. Elek Jánosnak**, aki nagy segítségemre volt a kísérletek modellezésénél és az optimalizációval kapcsolatos ismereteim elsajátításánál.

Hálával tartozom a **Debreceni Vízmű Zrt. munkatársainak** a segítségükért, valamint a gyakorlati szempontból releváns és hasznos tanácsaikért. Köszönöm, hogy töretlen szakmai támogatást kaptam tőlük és nagy türelemmel segítették a közös kísérletek megvalósítását.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném kifejezni megbecsülésemet, szívből jövő szeretetemet és köszönetemet **páromnak**, a **családomnak** és a **barátaimnak**, akik szeretetükkel és segítségükkel mindvégig támaszt nyújtottak a doktori tanulmányaim során.

A kutatáshoz támogatást nyújtott továbbá a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal: OTKA-124983.

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	6
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	8
2.1. Felszín alatti ivóvízbázisok	8
2.2. Az ivóvíz minőségi követelményei és jogi szabályozása.....	9
2.3. Az ivóvízellátásban felhasznált nyersvíz minősége	13
2.3.1. A nyersvízben előforduló ammóniumion.....	13
2.3.2. A szerves anyagok (prekurzorok) jelenléte a nyersvízben	14
2.3.3. A nyersvíz mikrobiológiai minősége	18
2.4. A klórozási reakció-melléktermékek képződése	21
2.5. Szerves anyagok (prekurzorok) eltávolítása.....	23
3. CÉLKITŰZÉSEK	29
4. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK	30
4.1. Felhasznált vegyszerek és vízminták	30
4.2. Kísérleti módszerek.....	32
4.3. Vizsgálati módszerek és műszerek.....	35
4.3.1. Kémiai paraméterek vizsgálata	35
4.3.2. Biológiai paraméterek meghatározása	37
4.3.3. Az optimális paraméterértékek meghatározása.....	39
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK.....	40
5.1. A kísérleti paraméterek hatása a KOI_{ps} csökkentés hatékonyságra.....	40
5.2. A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának optimalizálása.....	47
5.3. Felszín alatti nyersvizek KOI_{ps} csökkentésének hatékonysága	57
5.4. Toxikus melléktermékek vizsgálata	58
5.5. Mikroszkópos biológiai és bakteriológiai vizsgálatok	70
6. AZ OXIDATÍV MÓDSZER BEVEZETÉSE A VÍZKEZELÉSI TECHNOLÓGIÁKBA.....	82
7. ÖSSZEFOGLALÁS.....	84
8. SUMMARY.....	86
9. IRODALOMJEGYZÉK	88
10. FÜGGELÉK	102

Ábrajegyzék

1. ábra	Sérülékeny üzemelő és távlati ivóvízbázisok Magyarországon. ³	8
2. ábra	A huminsavak Schulten és Schnitzer által javasolt szerkezete. ²³	16
3. ábra	Peptid- és cukor-oldalláncok a huminsavakban. ²⁴	17
4. ábra	A nyersvizek klórozása során képződő melléktermékek. ⁶³	22
5. ábra	A szubsztrátum oxidációjának folyamata a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerben.....	27
6. ábra	A vizsgálatba bevont kútvezek mintavételi helyei.....	30
7. ábra	A KOI _{ps} csökkentés hatékonysága a levegőbevezetés reakcióidejének függvényében.	41
8. ábra	A KOI _{ps} csökkentés hatékonysága a levegő áramlási sebességének függvényében.	42
9. ábra	A KOI _{ps} csökkentés hatékonysága a $c_{S(IV)}$ függvényében. $c_{Fe} = 4,0$ mM, $Fe(II)\% = 100$ %, $t_{levegő} = 60$ perc, $v_{levegő} = 200$ ml/perc.....	43
10. ábra	A KOI _{ps} csökkentés hatékonysága a c_{Fe} függvényében, kizárólag a katalizátor redukált formájának hozzáadása mellett. $Fe(II)\% = 100$ %, $c_{S(IV)} = 10,0$ mM, $t_{levegő} = 60$ perc, $v_{levegő} = 200$ ml/perc.....	44
11. ábra	A KOI _{ps} csökkentés hatékonysága a Fe(II):Fe(III) koncentrációarány függvényében.	45
12. ábra	A KOI _{ps} csökkentés hatékonysága a teljes vaskoncentráció függvényében a Fe(II) és Fe(III) 7:1 koncentráció aránya mellett.....	46
13. ábra	A becsült és a kísérleti KOI _{ps} csökkentés hatékonyságának összefüggése.....	51
14. ábra	A KOI _{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a teljes Fe koncentráció és az S(IV) koncentráció függvényében.	52

15. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a $Fe(II)/Fe(III)\%$ és az $S(IV)$ koncentráció függvényében.....	52
16. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a reakcióidő és a $Fe(II)/Fe(III)\%$ függvényében.	53
17. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a $Fe(II)/Fe(III)\%$ és a teljes Fe koncentráció függvényében.	53
18. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a reakcióidő és az $S(IV)$ koncentráció függvényében.	54
19. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a reakcióidő és a teljes Fe koncentráció függvényében.	54
20. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának kontúrdiagramja a teljes Fe koncentráció és az $S(IV)$ koncentráció függvényében. A színek az alábbiak szerint jelzik a csökkentés hatékonyságát, kék: 0 %, piros: nagy (85,4% optimális esetben).....	55
21. ábra A királyhegyesi nyersvíz 1,4 mg/l ammóniumion koncentrációjának csökkenése az adagolt nátrium-hipoklorit koncentrációjának függvényében, szobahőmérséklet.	59
22. ábra A királyhegyesi nyers- és oxidált vízből, valamint ammónium-szulfát oldatból az ammóniumion eltávolítása az adagolt nátrium-hipoklorit koncentrációjának a függvényében szobahőmérsékleten.....	60
23. ábra A királyhegyesi nyers- és oxidált víz törésponti klórozásának időfüggése szobahőmérsékleten.....	61
24. ábra A különböző nyersvizek KOI_{ps} -ja és a törésponti klórozás során keletkező THM koncentrációja.	67
25. ábra THM koncentrációk különböző nyersvíz- és oxidált mintákban törésponti klórozás után.	68
26. ábra AOX koncentrációk különböző nyersvíz- és oxidált mintákban törésponti klórozás után.	69

27. ábra Mikroszkópos felvétel <i>nyálkás szervesanyagról (biofilm)</i> oxidatív kezelés előtt (Berekböszörmény 3. kút 100x-os nagyítás).....	70
28. ábra Mikroszkópos felvétel <i>nyálkás szervesanyagról (biofilm)</i> oxidatív kezelés előtt (Pocsaj 3. kút 200x-os nagyítás).....	71
29. ábra Mikroszkópos felvétel a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerrel történt oxidatív kezelés után (Berekböszörmény 3. kút 100x-os nagyítás)....	72
30. ábra Mikroszkópos felvétel a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerrel történt oxidatív kezelés után (Pocsaj 3. kút 200x-os nagyítás).	72
31. ábra Mikroszkópos felvétel egy <i>Crenothrix polyspora</i> vasbaktériumról (Biharkeresztes 2. kút oxidatív kezelés előtt, 200x-os nagyítás).	75
32. ábra Mikroszkópos felvétel egy <i>Rotatoria</i> -ról (kerekesféregről) (Biharkeresztes 2. kút oxidatív kezelés előtt 200x-os nagyítás).	76

Táblajegyzék

1. táblázat	A különböző nyersvizek néhány jellemző paramétere.	31
2. táblázat	A nyersvízminták bakteriológiai vizsgálata.	38
3. táblázat	A mikroszkópos biológiai vizsgálatba vont komponensek és határértékek	39
4. táblázat	A <i>face centered-central composite design</i> (FC-CCD) eljárással tervezett kísérleti körülmények és a megfelelő KOI_{ps} csökkentés hatékonyságai.	48
5. táblázat	Az FC-CCD köbös modell ANOVA-elemzése.	50
6. táblázat	A módszer robusztusságának demonstrálása az optimális paraméterértékek $\pm 20\%$ -kal történő változtatásával: $c_{Fe} = 1.7 \text{ mM}$, $Fe(II)\% = 20 \%$ $c_{S(IV)} = 0,9 \text{ mM}$ és $t_{levegő} = 42 \text{ perc}$	56
7. táblázat	A $Fe(II)/Fe(III)$ - $S(IV)$ -levegő rendszer KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a különböző forrásvizekben.	57
8. táblázat	A pH-értékek változása a törésponti klórozás előtt és után.	62
9. táblázat	Ammóniumion koncentrációk a törésponti klórozás előtt és után (reakcióidő = 24 óra, T = szobahőmérséklet).	63
10. táblázat	Az ammóniumion és a klórozási melléktermékek koncentrációja a törésponti klórozás után a királyhegyesi nyers- és oxidált vízben. *	64
11. táblázat	A vizsgált nyersvizek, azok oxidatív kezelés előtti és utáni KOI_{ps} értékei, az ammóniumion kezdeti koncentrációja a képződő halogénezett szerves komponensek koncentrációja és azok csökkenése az oxidatív kezelés hatására.	66

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata

AOPs	Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások
AOX	Adszorbeálható szerves halogéntartalom
DBPs	Fertőtlenítési melléktermékek
EPS	Extracelluláris polimer anyagok (Extracellular polymeric substances)
FC-CCD	Face Centered - Central Composite Design
GC-ECD	Gázkromatográfiával kombinált elektronbefogási detektor
KEHOP	Környezeti- és Energiahatékonysági Operatív Program
KOI _{ps}	Permanganátos kémiai oxigénigény
NOM	Természetes szerves anyag (Natural Organic Matter)
OHT	Országos Tisztifőorvosi Hivatal
RSM	Response Surface Methodology (Válaszfelület módszertan)
THMs	Trihalometán-származékok
TOC	Összes szerves széntartalom
USEPA	Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség (United States Environmental Protection Agency)
VKI	Víz Keretirányelv

1. BEVEZETÉS

A víz a földi élet alapja, egyben alapvető stratégiai erőforrásunk. A felszíni és felszín alatti vizek nemcsak természeti, hanem társadalmi, gazdasági értékeket is hordoznak. A bioszféra rendelkezésre álló vízmennyisége rohamosan csökken és mennyisége véges. Számos olyan emberi tevékenység van, amely túlhasználja és szennyezi a felszíni és felszín alatti vizeket, így erőfeszítéseket kell tennünk megóvásukért, állapotuk javításáért. A vízkezelési megoldások ma már elképzelhetetlenek vegyszeres beavatkozások nélkül, melyek hatékonyan segíthetik a különféle szennyeződések eltávolítását.

Magyarországon az ivóvízellátásban felhasznált nyersvizet 95%-ban felszín alatti ivóvízbázisokból nyerjük, melyek széleskörű felhasználását az ország többnyire kedvező mélyföldtani adottságai teszik lehetővé, így természetesnek vesszük a jó minőségű ivóvíz jelenlétét, ahogyan azt is, hogy kellő mennyiségben mindig a rendelkezésünkre áll. Ugyanakkor a világ számos részén, de hazánkban is egyre jelentősebbé válik a vízszennyezés, így ennek megoldása globális és lokális szinten is egyre fontosabb és halaszthatatlan. Egyértelműen szükség van olyan technológiai eljárásokra, melyek lehetővé teszik a vízellátási és vízminőségi problémák csökkentését, az ivóvízhálózatban megjelenő ún. másodlagos szennyező források okozta károsodások megelőzését és a víz környezetbarát tisztítását.

A mélységi vizek tisztítására annak minőségétől, a felhasználási igénytől függően számos technológia szolgál. Az ivóvízkezelés során alkalmazott technológia egyik fontos lépése az ammóniumtartalom csökkentését szolgáló törésponti klórozás. Emellett a klórozással a különböző mikroorganizmusok is dezaktiválhatók, ami az ivóvizek minőségének jogszabályi előírásoknak való megfelelését is biztosítja.

Napjainkban a klórozással kapcsolatban felvetődő egyik legsúlyosabb aggály a különböző szerves halogenid vegyületek megjelenése az ivóvizekben. Ezek kisebb koncentrációban más, oxidálószeret alkalmazó vízkezelési technológiákban is képződhetnek kloridion jelenlétében. A fertőtlenítés melléktermékei (DBPs) nemcsak íz- és szagrontó hatásúak, de karcinogén, teratogén, illetve mutagén tulajdonságuk is lehet.

A fenntartható fejlődésre vonatkozó ENSZ rendelet egyik fontos célkitűzése egyértelműen a vízkészletek védelme és egy fenntartható vízgazdálkodáson keresztül a tiszta vízhez való hozzáférés egyetemes biztosítása. Az ivóvíztisztítási eljárások fejlesztése kulcsfontosságú pillére a szolgáltatásbiztonság garantálásának, egyértelműen javítani kell a jelenlegi vízkezelési technológiákat, bízva abban, hogy ezen úgy tudunk változtatni, hogy a nyersvizekben fellelhető különböző szennyezéseket biztonságosan, hatékonyan és veszélyes melléktermékek keletkezése nélkül tudjuk eltávolítani. Így lehetőségünk nyílna a víz minőségének javítására, valamint a hálózaton jelentkező másodlagos vízminőségi problémák és a környezetterhelés megelőzésére egyaránt.

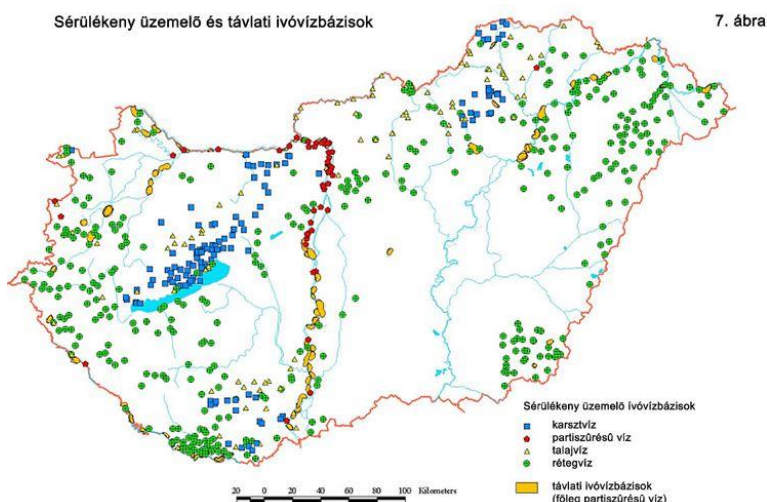
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. Felszín alatti ivóvízbázisok

A felszín alatti vizek láthatatlan, rejtett kincsként vannak jelen életünkben, hiszen a világ számos részén – főleg a szárazabb területeken – az egyedüli ivóvízforrást jelentik. Hazánkban az ivóvíz célú vízkivételek közel 95%-a származik felszín alatti vízbázisból. A felszín alatti ivóvízbázisok védelmét a **123/1997. (VII.18.) Korm. rendelet** szabályozza.¹ A vízádo jellege szerint négyféle vízbázist (*karsztvízbázisok, parti szűrésű vízbázisok, rétegvízbázisok, talajvízbázisok*) különböztet meg a rendelet. Az egyes típusok elkülönítése fontos a védett vízkészletek és a veszélyeztetettség szempontjából.²

2.1.1. A felszín alatti ivóvízbázisok állapota és veszélyeztetettsége

Hazánkban a felszín alatti ivóvízbázisok állapotának egy része sérülékeny vagy bizonytalan sérülékenységűnek mondható (1. ábra), mert olyan természeti-földtani környezetben találhatók, ahol a terepfelszín alá kerülő szennyező anyagok – még ha évtizedek alatt is –, de lejuthatnak a vízellátást biztosító víztömegbe.²



1. ábra Sérülékeny üzemelő és távlati ivóvízbázisok Magyarországon.³

A vízbázisok védelme megfelel a **Víz Keretirányelvben (VKI)**⁴ előírtaknak, ennek ellenére számos ivóvízbázis minősége nem megfelelő. A víziközmű szektor egyik kiemelkedő fontossággal bíró kérdése az ivóvízhálózat állapota és rekonstrukciója, mivel az ivóvízellátó-rendszerek több mint 80%-a tartozik kockázatos és a túlnyomóan kockázatos minősítési osztályokba.⁵ Példaként említendő a Maros és Maros Hordalékkúp, mely Magyarország egyik legnagyobb felszín alatti (átlagosan 100-200 m-es mélységben lévő) ivóvíz forrása. A Maros hordalékkúp felszín alatti vízkészlete, mind mennyiségi mind minőségi szempontból sérülékenynek tekintendő.⁵ A kutatás középpontjában lévő királyhegyesi vízminta is erről a területről származik.

2.2. Az ivóvíz minőségi követelményei és jogi szabályozása

Hazánkban az ivóvízminőségre vonatkozó előírásokat a **201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet** az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről⁶ szabályozza, mely meghatározza azokat a paramétereket és határértékeket, amelyek az emberi fogyasztás szempontjából fontosak:

- a) **Mikrobiológiai vízminőségi jellemzők** között szerepel az *Escherichia coli* (*E. coli*) és az *Enterococcusok* maximális határértéke, illetve az előző két mikroba kiegészül a tartályban forgalmazott vízre vonatkozó *Pseudomonas aeruginosa* és a 22°C és 37°C-on növekvő baktériumok telepszámának határértékével. Továbbá az indikátor vízminőségi jellemzők esetén a *Clostridium perfringens* parametrikus értékével.
- b) **Kémiai vízminőségi jellemzők** közül fontos kiemelni a nitrát 50 mg/l-es, a nitrit 0,10 mg/l-es és az összes trihalometán (THM) tartalom 50 µg/l-es maximálisan megengedett határértékét, mely a meghatározott vegyületek koncentrációjának összegét foglalja magában. Továbbá az összes THM-re vonatkozó 12. megjegyzés kimondja, hogy: „Törekedni kell minél kisebb

érték elérésére anélkül, hogy a fertőtlenítés biztonsága csökkenne. A „meghatározott vegyületek”: kloroform, bromoform, dibróm-klórmetán, bróm-diklórmetán.”

- c) **Indikátor vízminőségi jellemzők** között megtalálható az ammóniumion (0,5 mg/l) és a kémiai oxigénigény, vagy más néven a permanganát-index (KOI_{ps}) (5,0 mg/l O_2), azonban a rendelet 4. § (2) bekezdése szerint *„a karszt-, talaj- és partiszűrészű vízbázisból vízkezelés nélkül szolgáltatott ivóvíz esetén minden vízkivételi pontnál külön-külön, valamint a felszíni vízbázisból származó, víztisztító műben termelt ivóvíz esetén az 1. sz. melléklet D. részében meghatározott követelményeknek teljesülniük kell.”* Így ebben az esetben *„A permanganát-index (KOI_{ps}) határértéke felszíni vízből nyert ivóvízben (az egyéb vizekkel való keveredés előtt) 3,5 mg/l és 5,0 mg/l közötti érték, azzal, hogy – e tartományon belül – a nyers vízben mért érték 65%-át nem haladja meg.”*
- d) **Szennyezésjelző vízminőségi jellemzők és határértékek karszt-, talaj- és partiszűrészű vízbázisok esetében** a KOI_{ps} (3,5 mg/l O_2), az ammóniumion (0,2 mg/l), a nitrition (0,1 mg/l) és a kloridion (100 mg/l) megengedett maximális határértékeit foglalja magában a rendelet.
- e) **Mikroszkópos biológiai vízminőségi jellemzők és parametrikus értékek** kapcsán a férgek, gombák, algák és baktériumok esetében is tisztázza a rendelet a megengedett határértékeket.

Az indikátor vízminőségi jellemzők vizsgálata során a kutatómunkám középpontjában a KOI_{ps} mint indikatív „összeg” paraméter vizsgálata és a törésponti klórozáson alapuló ammóniumion eltávolítás kapcsán az ammóniumion koncentráció meghatározása szerepelt. A KOI_{ps} esetében ki kell emelni, hogy a nyersvizek tartalmazhatnak redukáló hatású szervesetlen komponenseket is, de ezek olyan kis koncentrációban vannak jelen, hogy az

oxigénfogyasztás szempontjából elhanyagolhatók. Így a KOI_{ps} jó megközelítéssel az oxidálható szerves szennyezők koncentrációjával egyenértékű. Az emberi fogyasztásra szánt víz kivételére kijelölt területek esetében továbbá a VKI előírja, hogy monitoringozni kell azokat a víztesteket, amelyekből napi átlagban több mint 10 m^3 ivóvizet termelnek ki. Az ivóvízkivételek védőterületein belül minden olyan anyagot monitoringozni kell, mely szerepel a **98/83/EK irányelv**⁷ követelményrendszerében, és hiányzik a VKI által megadott általános paraméter és veszélyes szennyezőanyag listáról, kivéve, ha jogszabály más módon rendelkezik.² E monitoring program működtetői azok az üzemeltetők, akik emberi fogyasztásra vizet termelnek ki, azaz a vízművek és az élelmiszeripari (illetve palackozó) üzemek.

A mintavételt követő vizsgálatok körét a víziközművek üzemeltetéséről szóló **16/2016. (V. 12.) BM rendelet**⁸ 2. melléklete (Víz kivételi műveknél végzendő kémiai, bakteriológiai és indikátor vizsgálatok) határozza meg.² A rendeletben az ellenőrző kémiai vizsgálatok között a fajlagos elektromos vezetőképesség, ammóniumion, nitrátion, nitrition, KOI_{ps} és kloridion meghatározását emelik ki. Ezen vizsgálatok kiegészülnek még a rendszeres alap kémiai vizsgálatokkal és a kiegészítő kémiai vizsgálatokkal. A *bakteriológiai vizsgálatok* között az *E. coli*, a *22 °C-on* *növő baktériumok telepszáma* és a *Coliform baktériumok* meghatározása szerepel. A rendelet kitér továbbá a kiegészítő radiológiai vizsgálatokra, a fenolok, a poliklórozott bifenilek és a halogénezett szénhidrogének mérésére, illetve a peszticidek és az egyéb szerves mikroszennyezők vizsgálatára is.

Ivóvízminőség-javító program a technológiai problémák megoldására

Magyarország népességének növekedése, valamint az ipari termelés átalakulása miatt a térségi víziközmű infrastruktúra számos esetben már nem alkalmazkodik a fogyasztói igényekhez, az így fenntartott hálózatokon a

másodlagos vízminőségromlás problémát okozhat, valamint a szolgáltatás a hálózat egyes pontjain az alacsony áramlási sebességek, illetve a magas vízveszteségek miatt irreálisan költséges. 2014. és 2020. között a Környezeti- és Energiahatékonysági Operatív Program (KEHOP) keretein belül pályázati lehetőség nyílt technológia-fejlesztésre minden olyan település számára, ahol ivóvízminőség-javító beruházásra volt szükség. A hálózati szerkezetből adódóan több ellátási körzetében felmerülő probléma, hogy rendszeresen előfordul hálózati eredetű, ún. másodlagos vízminőségromlás.²

A kiemelten alkalmazott törésponti klórozásos ammónium-mentesítés során keletkező klórozási melléktermékek (AOX és THM) képződése nagyban függ a nyersvízben található szervesanyag összetételétől. Az Országos Tisztifőorvosi Hivatal (OTH) ajánlásában olvasható az ún. AOX-re megfogalmazott ajánlott maximum koncentráció, ami 25 µg/l, azonban az 50 µg/l koncentráció elérésénél már további vizsgálatokat, ill. beavatkozásokat ír elő az OTH a halogénezett szerves anyag csökkentése érdekében.⁹ A nagy szervesanyag tartalmú nyersvíz esetében a vízkezelés során az AOX az ajánlottnál nagyobb koncentrációban képződhet. A törésponti klórozás alkalmazása elfogadott vízkezelési technológia, azonban nem minden típusú víz esetében megfelelő, továbbá gondos tervezést, üzemeltetést igényel.

Azokon a településeken, ahol a nyersvíz oldalon magas szervesanyag-terhelést észleltek, az ivóvízminőség-javító projekt keretében klór-dioxid és UV fertőtlenítő berendezések beépítése volt szükséges. Ennek indoka az, hogy a klór-dioxid és az UV fertőtlenítési technológiák kiépítése növelheti a vízellátás biztonságát, mivel kiegészítő védelmet nyújthat az olyan bakteriális szennyezések esetén, amelyek érzéketlenek a klórral és származékaival szemben, valamint klór-dioxid alkalmazása esetén THM képződésére sem kell számítani.

Azonban az üzembe helyezett technológiák esetében a klórgázzal vagy a nátrium-hipoklorittal történt hálózati utófertőtlenítés a szolgáltatott víz organoleptikus (íz és szag) tulajdonságait kedvezőtlenül befolyásolta a próbaüzemeltetés során. A fogyasztók részéről rendszeres visszajelzés érkezett a kellemetlen érzékszervi tapasztalatokról. Az ivóvízminőség javítása érdekében a másodlagos hálózati szennyeződés kialakulásának megakadályozására a próbaüzemi tapasztalatok alapján szükséges az elavult hálózatok további korszerűsítése.⁹

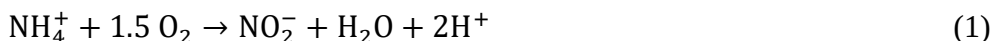
2.3. Az ivóvízellátásban felhasznált nyersvíz minősége

2.3.1. A nyersvízben előforduló ammóniumion

A legtöbb természetes vízben ammóniumion (NH_4^+) van jelen, melynek önmagában nem ismert egészségkárosító hatása, de vízben előforduló szennyeződésre utalhat. Az ammóniumion a felszín alatti vizekben a természetben előforduló szerves anyagok lebomlása vagy az ember által okozott szennyezések eredményeként lehet jelen. Az NH_4^+ -ion jelenléte a víztartó rétegekben a felszín alatti vizek hasznosíthatóságának és minőségének romlását okozhatja.¹⁰

Az ammóniumion oxidációja általában az O_2 redukciójával (nitrifikáció) történik meg, illetve néha a Mn-oxid redukciójához köthető. A nitrifikáció során nitrition (NO_2^-)-ion, majd nitrácion (NO_3^-) keletkezik. Az NH_4^+ -ion oxidációja N_2O vagy N_2 termeléséhez is vezethet, ha az NO_2^- -ion oxidációja gátolt, és helyette redukció játszódik le pl. *denitrifikáló baktériumok* által. Azonban a rétegvíz eredetű nyersvizek esetében, ahol főként oxigén hiányos körülmények dominálnak, az ammóniumion koncentráció általában változatlan marad. Esetenként az NH_4^+ -ion anaerob módon oxidálódhat is a nitrition redukciójával N_2 -t képezve (anammox folyamat).

Az említett folyamatokat az (1) – (2) bruttó reakcióegyenletek írják le. Ahhoz, hogy ezek a reakciók ilyen formában lejátsszódjanak, ahhoz a megfelelő baktériumok jelenléte is szükséges.



Az ivóvíz ammóniumion tartalmára vonatkozó egészségügyi határértéket nem tartalmaz a 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet⁶. Az ammónium amellet, hogy veszélyeztetheti a fertőtlenítés hatékonyságát, növelheti az oxidálószer-igényt, továbbá a mangán eltávolítására szolgáló szűrők meghibásodását okozhatja és korrodálhatja a rézötvözeteket is. Ezen kívül az ivóvízben lévő ammóniummal kapcsolatos egyik fő probléma, a tökéletlen nitrifikáció során képződő nitritek, melyek egészségkárosodást okozhatnak. További egészségügyi probléma, hogy a víztisztítás során az ammóniumion a klórral reakcióba lép és melléktermékként kellemetlen hatású klóraminok képződhetnek.^{10,11} A felszín alatti vizek természetes ammóniumion-szintje általában 0,2 mg/l alatt van. Az üzemeltetők ezért arra törekednek, hogy a hálózatra táplált vízben a fenti érték alatt legyen az NH_4^+ -ion koncentrációja, így elkerülhető, hogy 0,5 mg/l-nél nagyobb nitritium tartalom keletkezzen. Az ammóniumion eltávolítására gyakran használt módszer a „törésponti” klórozás, melynek során az NH_4^+ -ion nitrogénje teljesen N_2 -vé oxidálódik. A DBP (fertőtlenítési melléktermék) képződés minimalizálása érdekében, a törésponti klórozást a szerves anyagok jelentős részének eltávolítása után kellene alkalmazni.¹²

2.3.2. A szerves anyagok (prekursorok) jelenléte a nyersvízben

A szerves vegyületek a talajvíz természetes vagy antropogén eredetű szennyeződésének fő komponensei.^{13, 14} Az ivóvíz előállításához használt nyersvizek gazdagok lehetnek különböző természetes szerves anyagokban¹⁵, például humuszanyagokban.¹⁶

A humuszanyagok között megkülönböztethetjük a valódi és nem valódi humuszanyagokat. A nem valódi humuszanyagokhoz soroljuk a fehérjéket, a peptideket, az aminosavakat, a szénhidrátokat, a különböző szerves savakat (pl. hangyasav, ecetsav, csersavak), a lignint, a viaszokat, a zsírokat és gyantákat. A valódi humuszanyagok közé pedig a huminsavak, a fulvosavak és a humin tartoznak.¹⁷

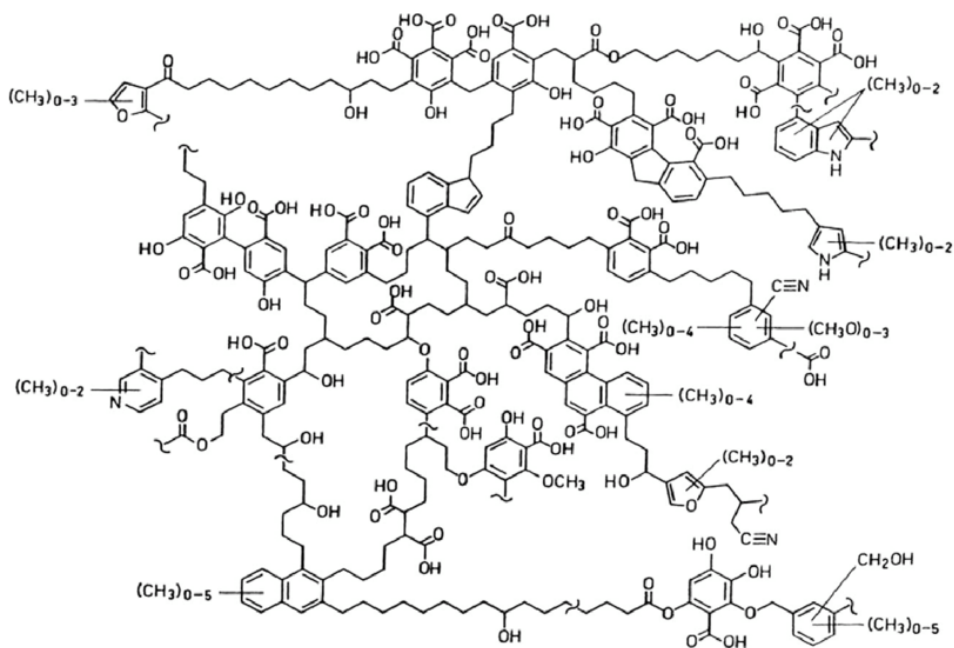
Huminsavak: A huminsavak savas közegben (pH=2 alatt) vízben nem oldódnak, de nagyobb pH-nál oldhatóvá válnak. Amorf csapadékot adnak savanyú közegben, illetve a különböző fémekkel (Na-, K-, Ca-, Mg-, Fe-, Al-mal) alkotott sói (humátok) vízben való oldhatóságuk különböző. A huminsavak alkotják a talajból kivonható humuszanyagok nagy részét, illetve ennek a frakciónak van a legnagyobb 1.500-5.000 Da molekulatömege, de beszámoltak már 20.000 Da molekulatömegű huminsavakról is.¹⁸ A huminsavak hajlamosak a komplexképzésre. Többnyire sötét színűek, így mennyiségük színparaméterrel jellemezhető pl. a magas szervesanyag tartalmú víz sárga és barna színeit a huminsavak okozzák.

Fulvosavak: A fulvosavak általában hidrofílek, a huminsavakkal ellentétben a molakulatömegük kicsi, kb. 2.000 Da és vízben oldódnak (pH-tól függetlenül). Általában világossárga színű és savas jellegű vegyületek. A sóik (a fulvátok) és fémkomplexeik egyaránt jól oldódnak savakban, lúgokban és vízben, valamint kolloid oldatot csak nagyon kis százalékarányban képeznek. Savi karakterük a huminanyagokhoz képest a legerősebb, könnyen oxidálódó anyagok.¹⁹

Huminanyagok: A humin frakcióra a nagyfokú stabilitás jellemző, melyek semmilyen pH-nál nem oldódnak vízben. A talaj ásványi részeihez erősen kötődnek és a színük fekete. Megállapították, hogy a huminok bitumenből, kötött zsírsavakból és kötött huminsavakból állnak, valamint a huminok komponenseinek szétválasztása izobutil-ketonnal valósítható meg.²⁰

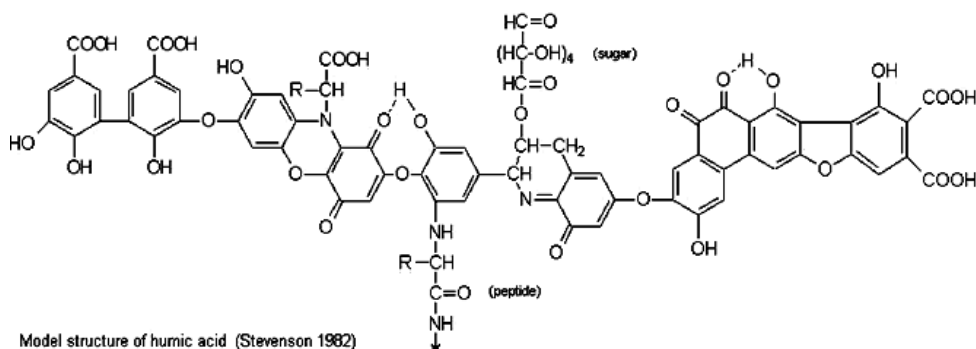
A humuszanyagok széleskörűen elterjedt természetes anyagok a földön, így egyaránt előfordulhatnak vízben, talajban és üledékekben is. Általánosan elfogadott elméletek szerint egyszerűbb, kis molekulatömegű anyagok kondenzációjával jönnek létre elpusztult organizmusok fizikai, kémiai, enzimatis és mikrobiológiai átalakulása, valamint növényi és állati eredetű anyagok szerves lebomlása során.

A témakörben folyó intenzív kutatómunka ellenére a humuszanyagok kialakulását leíró reakciók kellő részletességgel még nagyrészt nem ismertek. A degradációs és kondenzációs folyamatok egymással párhuzamosan és véletlenszerűen következnek be. A lebomlási (degradációs) és mineralizációs folyamatot humifikációnak nevezzük.^{16, 21} A huminsavak változatos sajátságokat mutatnak²², az eddigi kutatások alapján csak néhány esetben tettek javaslatot a szerkezetükre.^{23, 24} A 2. ábra Schulten és Schnitzer által javasolt szerkezetet mutatja be.



2. ábra A huminsavak Schulten és Schnitzer által javasolt szerkezete.²³

A huminsav-molekula vázát egymáshoz részint közvetlenül vagy hídkötéssel kapcsolódó izociklikus vagy heterociklikus aromás gyűrűk alkotják. A polifenol és a kinon típusú alkotórészek meghatározó módon vannak jelen a molekulában. A vázhoz kötődő oldalláncok főként szénhidrátszerűek, peptid vagy aminosav jellegűek (3. ábra).



3. ábra Peptid- és cukor-oldalláncok a huminsavakban.²⁴

A huminsavakban számos funkciós csoport található. Ezek közül a -COOH (karboxil), a fenolos- OH , az alkoholos- OH és a >C=O (karbonil) csoportok savas jellegűek, míg az >NH (imino) és az -NH_2 (amino) csoportok bázikusak. Semleges közegben a huminsavak negatív felületi töltése elsősorban a deprotonált karboxil- és fenolos hidroxilcsoportokhoz rendelhető. Kémiai összetételüknek köszönhetően ezek a vegyületek természetes körülmények között rendkívül stabilak, akár évszázadokig megmaradnak. A reaktív csoportok számától és minőségétől függően a huminsavak változatos tulajdonságokat mutatnak²⁵, egyaránt alkalmasak szerves vagy szervetlen vegyületek megkötésére.^{16, 26} Vízkezelési eljárások során a funkciós csoportok oxidációjára, illetve a huminsavak degradációjára kerülhet sor. Általában a szerves szennyezők jelenléte a nyers vízben számos kihívással jár az ivóvízkezelési technológiákban. A nagy szervesanyag tartalom szín-, íz- és szagproblémák miatt negatív hatással van a víz minőségére, és eltávolításuk nagy dózisú oxidáló- és koagulálószer használatát is igényli.

Ezen túlmenően ezeket a szerves vegyületeket káros fertőtlenítési melléktermékek^{27, 28}, például adszorbeálható szerves halogenidek (AOX)²⁹ és trihalometánok (THM-ek) prekursorainak kell tekinteni³⁰, melyekre a vízminőségi előírások szigorú küszöbértékeket állapítanak meg.^{31, 32}

A vízkezelés során képződő halogénezett szennyező származékok prekursorai lényegében ugyanazok a vegyületek, amelyek a permanganátos kémiai oxigénigényért is felelősek.³³ A fentieken túlmenően a magas szervesanyag tartalom hátrányosan befolyásolhatja az ivóvíz biológiai stabilitását, továbbá elősegítheti az elosztórendszer szennyeződését, illetve komplexképződési reakciók révén hozzájárulhat a nehézfémek koncentrációjának növekedéséhez is.^{15, 34} Általánosságban elmondható, hogy a vízminőséget olyan indikatív “összeg” paraméterek jellemzik, mint a KOI_{ps}, a biológiai oxigénigény (BOI), az összes szerves széntartalom (TOC) stb.³⁵ Ezek a paraméterek sok vonatkozásban összefüggenek egymással, például a KOI_{ps} az oxidálható szerves anyagok koncentrációjával ekvivalens oxigén mennyiségét méri, ami általában jól korrelál a TOC-val.

2.3.3. A nyersvíz mikrobiológiai minősége

A növekvő népesség és az ipari növekedés befogadására egyre nagyobb területeket használnak fel, így megnőtt a veszélye annak, hogy a kiváló minőségű felszín alatti vízkészleteink elszennyeződhetnek. A felszín alatti vizek többféle eredetű vírussal, baktériummal és egyéb szennyezőanyaggal szennyeződhetnek.³⁶ A talajvízben a baktériumok mind egyedi (planktonikus) sejtek formájában, mind biofilmekben lévő mikrobiális közösségek formájában, azaz baktériumsejtek és extracelluláris polimer anyagok (EPS: *extracellular polymeric substances*) összetett csoportosulásaiként lehetnek jelen.³⁷

A biofilmek számos szennyező anyaggal szemben ellenállóak (főként az EPS-nek köszönhetően), rugalmasak³⁸⁻⁴⁰ továbbá képesek kialakítani egy kémiaailag ellenálló mátrixot. Ez a kémiaailag ellenálló mátrix egy kocsonyás réteg, ami miatt a fertőtlenítőszeres sokkal nehezebb tudnak behatolni a biofilm belsejébe, ezért az ott jelenlevő esetleges élőlények elpusztítása bonyolultabbá válhat, mint a szabadon úszó, lebegő mikroorganizmusoké. Számolni kell tehát azzal, hogy csak átmenetileg és csak a legfelső rétegre nézve lehetnek hatásosak a vegyszerek. A biofilmek jelenléte módosíthatja a víz áramlását és útját aporózus közegben^{41, 42}, továbbá képesek megváltoztatni a víztartó szemcsék felületének érdességét, elektromos töltését, hidrofób jellegét és kémiai összetételét is⁴³, ami által módosítani tudják a szennyező anyagok kölcsönhatását a porózus közeggel.⁴⁴

A rossz vízgazdálkodás, az antropogén tevékenységek és a vízgyűjtők védelmére irányuló politikai akarat esetleges hiánya a felszín alatti vizek bakteriológiai szennyeződéséhez vezethet.⁴⁵ A felszín alatti vizekben megjelenő baktériumok fő forrása az emberek által termelt szennyvizek kibocsátásából és az állati ürülékek bemosódásából adódhat.⁴⁶ A mikrobiológiai szempontból kifogásolt víz fogyasztása által okozott fertőzéseket tekintik a vízzel terjedő megbetegedések első számú problémájának.⁴⁷ A mélyen fekvő víztartó rétegekből származó felszín alatti vizek többnyire jó bakteriológiai minőségűek, bennük a mikroorganizmusok egyedszáma kicsi. Ennek az oka elsősorban az, hogy a víz nem tartalmaz oldott oxigént, tehát az aerob mikroorganizmusok egyik fontos létfeltétele hiányzik. Ugyanakkor nem hiányoznak azok az anyagok, amiket az aerob mikroorganizmusok tápanyagként tudnak felhasználni. A rendelkezésre álló tápanyagok miatt a felszínre kitermelt vízben, különösen levegőzést követően, lehetővé válik az aerob mikroorganizmusok nagymértékű elszaporodása.⁴⁸

Fontos megjegyezni, hogy mind a felszíni, mind a felszínközeli vizekben (talajvízben) a mikroorganizmusok az ivóvíz határértéket meghaladó mértékben vannak jelen. Ha a víz már nem tartalmaz számukra fogyasztható tápanyagot, akkor a mikroorganizmusok hiánya vagy nagyon kicsi egyedszáma egyértelműen megfigyelhető.⁴⁸ Számos, víz útján terjedő betegség kitörését tulajdonították a baktériumok, vírusok vagy eukarióta szervezetek patogén formáit tartalmazó kezeletlen, vagy rosszul kezelt talajvíznek (*Le. amoebas*, *Giardia* stb.). A kutak vizéből izolált specifikus bakteriális kórokozók^{49, 50} közé tartozik az enteropatogén *E. coli*^{51, 52}, *Vibrio cholera*, *Shigella flexneri*⁵³, *S. sonnei*, *Salmonella typhimurium*⁵⁴, *Yersinia enterocolitica*⁵⁵⁻⁵⁷ és *Campylobacter jejuni*⁵⁸. Poliovírust és enterovírust is izoláltak már kútvízből, amit egy étterem vízellátására használtak.⁵⁹ Egy USA-ban végzett átfogó kutatás során például olyan felszín alatti vizekkel kapcsolatos tanulmányok készültek, amelyek között szerepel a közösségi vízellátó rendszerek országos felmérése, valamint a vidéki vízellátás nemzeti statisztikai értékelése is.^{48, 60} Ezen tanulmányokban kiemelten foglalkoznak a felszín alatti vizek bakteriológiai problémájával. A kutatások alapján a vizsgált talajvizek 9 – 51 %-a tartalmazott *Coliform* baktériumot.⁶¹ Továbbá fontos kiemelni, hogy az Amerikában működő Környezetvédelmi Ügynökség (USEPA) által közzétett országos vidéki vízfelmérés szerint, azokban a háztartásokban volt a legrosszabb a vízminőség, amelyeknek a vízellátását ciszternák, források és felszíni vizek biztosították, mert ezen vízforrások 77%-a tartalmazott *E.coli* baktériumot.⁶⁰ Igazolták, hogy a vizsgált vizek 2 – 27%-a pozitív volt a fekáliából származó *Coliform* baktériumokra, ami azt jelzi, hogy fekális eredetű szennyeződés történhetett, amely bélrendszeri kórokozókat is tartalmazhatott. A közösségi vízellátási tanulmányok alapján elmondható, hogy a felszín alatti vízrendszerek alacsonyabb szennyezettségi aránya a vízellátást biztosító forrás jobb védelmét tükrözi.⁴⁸

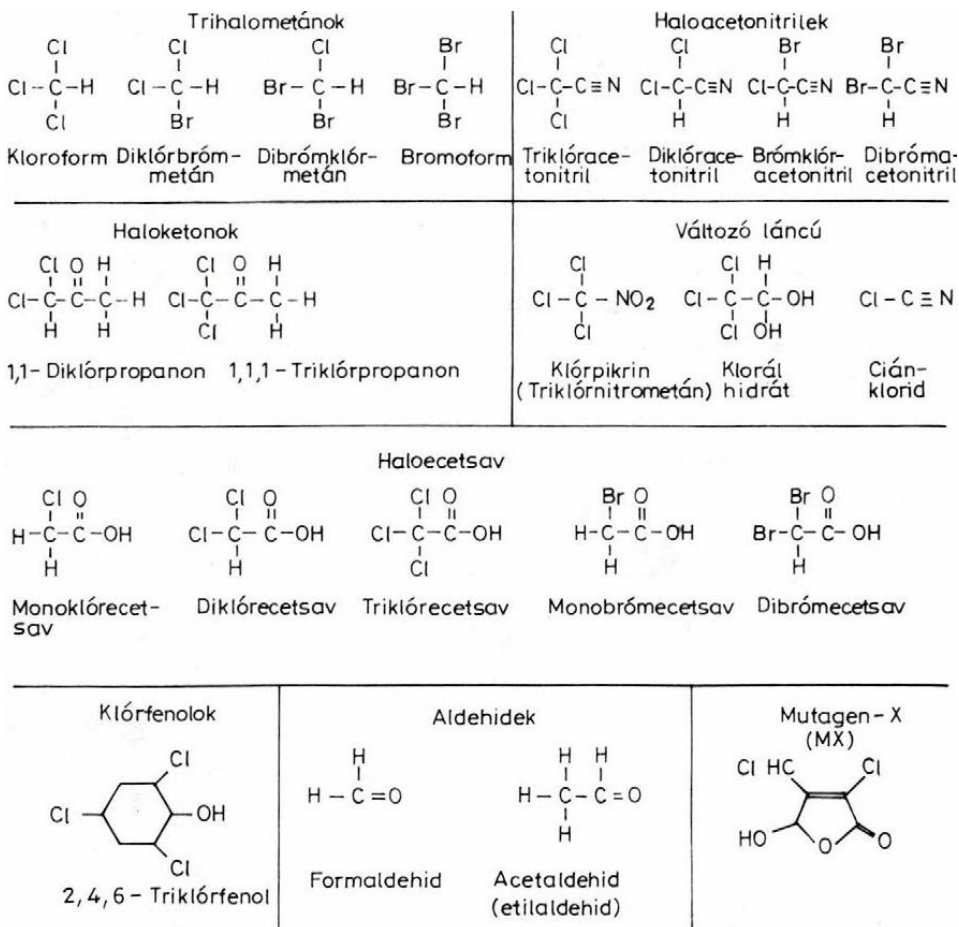
Hazánkban viszonylag kevés vízkezelő üzemnek kell olyan vizet kezelnie, amelyekben a fekális eredetű *E.coli* baktériumok egyedszáma meghaladná a 2000 organizmus/100 ml értéket. Azonban nem meglepő, hogy sok kis közüzemi vízellátó rendszer az ivóvíz-előírásokat nem képes teljesíteni.⁶² Ez az egyik oka annak, hogy a lehetséges mikrobiális szennyeződések miatt a vízkezelés legfontosabb lépése a fertőtlenítés, ami jelentősen csökkenti a mikroorganizmusok egyedszámát.

2.4. A klórozási reakció-melléktermékek képződése

A biztonságos vízellátás elérése az esetlegesen rosszabb minőségű nyers forrásvizekből nagyrészt a gondos vízkezelési lépéseknek köszönhető. A vízfertőtlenítés elsősorban közegészségügyi célú tisztítási művelet, amely nagymértékben csökkentheti a víz által terjesztett fertőző betegségek valószínűségét.^{14, 27} A fertőtlenítés elengedhetetlen része a víztisztításnak, mely akkor a leghatékonyabb, ha azt a víz által okozott betegségek megakadályozását szolgáló többlépcsős védekezési stratégia egyik elemeként alkalmazzák.²⁷

A fertőtlenítés mellett a klórt a vízellátó rendszer számos részében különböző célokra használják. Így a *transzport klórozás* a távvezetékben történő befertőződést, illetve az elszaporodó organizmusok (pl. biofilm túlzott mértékű felhalmozódása, vándorkagylók, mohaállatok elszaporodása) által okozott nyomásvesztés növekedésének megakadályozását célozza.^{63, 64} A törésponti klórozás során pedig az ammóniumion-tartalmat távolítják el, ennek megfelelően az ehhez szükséges klóradagot a vízben oldott NH_4^+ koncentrációja határozza meg. Az ivóvízkezelési technológiák utolsó lépésében is általában klórt adnak a tisztított vízhez (utóklórozás), annak érdekében, hogy megakadályozzák az esetleges fertőzés kialakulását az ivóvízhálózatban.⁶⁵

A törésponti klórozást az alkalmazott technológiának megfelelően a vízkezelési eljárás elején egy közbenső helyen- vagy végén esetleg több ponton is lehet alkalmazni. Ezen művelet során klórgázt vagy nátrium-hipokloritot (NaOCl) adnak a nyersvízhez.⁶⁶ Az ammóniumion eltávolítása mellett a prekursorok koncentrációjától, a klór mennyiségétől és adagolásának módjától különböző mellékreakciók játszódnak le.⁶⁷ Feltehetően ezekben a folyamatokban elsősorban azok a vegyületek vesznek részt, amelyek a KOI_{ps}-t okozzák. A legtöbb ivóvíz esetében illékony vegyületek, főként trihalometánok (THM) és néhány százra becsült kis koncentrációjú nem illékony vegyületek képződhetnek.^{27, 68-71}



4. ábra A nyersvizek klórozása során képződő melléktermékek.⁶³

A THM-ek mellett a vízminőség szempontjából kiemelt jelentőségűek az adszorbeálható halogénezett szerves vegyületek (AOX), amelyek szintén rákkeltő vegyületeknek minősülnek.⁷² A vízben lévő humuszanyagok klórozásakor a telített és telítetlen klórozott alifás savak a dominánsak, az aromás klór-vegyületek kisebb mértékben képződnek.⁷³ A képződő klórvegyületek többségének molekulaszervezete még ismeretlen, de bizonyított, hogy közöttük számos mutagén és rákkeltő vegyület is van.⁷⁴

A klórozási folyamatban sokfajta halogénezett melléktermék képződik, melyek közül néhány tipikus vegyületet a 4. ábra mutat be. Ahhoz, hogy a klórozás során képződő melléktermékek koncentrációjának minimalizálása megvalósuljon, ahhoz a törésponti klórozást a prekursorok eltávolítását követően célszerű végrehajtani.⁷⁵

2.5. Szerves anyagok (prekursorok) eltávolítása

Az előzőek alapján nem meglepő, hogy a vízkezelés során az előklórozást kevésbé tartják kívánatosnak, mivel ekkor a melléktermékek képződésének lehetősége sokkal nagyobb. A fertőtlenítési melléktermékek (DBPs) szabályozására számos lehetőség ismert, mint például a prekursoroként működő szerves anyagok (NOM) eltávolítása a klór hozzáadása előtt, a DBP-k eltávolítása képződésük után, vagy olyan alternatív fertőtlenítőszer alkalmazása, amelyek esetében toxikus DBP-k nem, vagy elhanyagolható mértékben képződnek.

A THM-ek eltávolítására számos fizikai, kémiai vagy biológiai technológián alapuló módszer alkalmazható, például: levegőztetés, adszorpció, koaguláció/flokkuláció, nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOPs), hidrolízis, membránszűrés, biológiai lebontás és integrált technológia.^{26, 76, 77}

A prekursorok fokozott koagulációval történő eltávolítása vagy a granulált aktív széntöltetek (GAC)⁷⁸ és a membrántechnológia alkalmazása nagyon hatékony a fertőtlenítési melléktermékek szabályozásában.⁷⁹ A prekursorok eltávolítása a kémiai és a mikrobiológiai kockázat egyidejű ellenőrzését is eredményezheti.⁸⁰

A THM-prekursorok eltávolításához⁸¹ széles körben alkalmaznak többféle koaguláló/flokkulálószer, például vas-kloridot (FeCl_3), alumínium-szulfátot [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] és polialumínium-kloridot. A GAC segítségével történő prekursor-eltávolítás módszere a vízminőségtől és a kezelési céloktól függően nagymértékben változhat. A GAC hatékonysága a prekursorok eltávolításában kezdetben jó, azonban az üzemidő növekedésével egyre inkább csökken. Bizonyos esetekben a GAC használata a prekursorok eltávolítására ésszerűtlen, mert az aktív szén töltetet túl gyakran kellene aktiválni.^{78, 82} A nanoszűrés – a prekursorok eltávolítása szempontjából a legdrágább – azzal az előnnyel jár, hogy más szennyeződések, pl. az összes oldott szilárd anyagot és különböző szerves anyagokat is eltávolítja.^{83, 84}

Így a fertőtlenítési melléktermékek prekursorainak eltávolításán kívül más vízkezelési célok elérésére is felhasználható.⁸⁵ A viszonylag új ivóvíztisztítási módszerek közé tartoznak az ún. nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOPs), melyek reaktív szabadgyökök képződésével valósítják meg a szennyezők degradációját és a fertőtlenítési melléktermékek minimalizálását (O_3 , UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ és UV/ O_3). Képesek csökkenteni a NOM aromás jellegét, a nagy molekulákat kisebbekké alakítják, és elősegítik biológiailag könnyen lebomló vegyületek képződését. Ezekkel az eljárásokkal kapcsolatban azonban még mindig vannak kihívások, beleértve a vízkezelési folyamatok költségeit, amik meghaladják az ivóvízelőállítás gazdaságilag még elfogadható értékét. A vízminőség szempontjából pedig néhány melléktermék, például aldehidek és ketonok keletkezése okozhat gondot.⁸¹

2.5.1. Prekurzorok eltávolítása a S(IV) katalitikus auto-oxidációjával

Az ivóvízminőségi követelmények teljesítése, valamint az antagonisták termékek kialakulásának megakadályozása érdekében a KOI_{ps} -t csökkenteni kell a vízkezelési technológiák első szakaszában. E cél elérése érdekében számos kutatásban szűrési, koagulációs és oxidációs módszereket alkalmaztak. Viszonylag magas eltávolítási arányt valósítottak meg, olyan erőyes oxidálószer alkalmazásával, mint a MnO_4^- -ion, O_3 és H_2O_2/O_3 -rendszer.^{26, 35, 86-94}

Az elmúlt években egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik a különböző szubsztrátumok oxisulfur gyök-ionokkal történő oxidációja iránt.^{95, 96} A peroxomonoszulfát és a peroxodiszulfát ionok mellett a kén(IV)-et is széles körben használják prekurzorként ilyen gyökök előállítására.^{97, 98} Vizes oldatban a pH-tól függően az S(IV) elsődlegesen SO_3^{2-} (lúgos pH), HSO_3^- (semleges – enyhén savas pH) és $H_2O \cdot SO_2$ (savas pH) formákban fordul elő. Ezen formák között jól definiált sav – bázis egyensúlyok vannak. Az egyes formák különböző reaktivitást mutatnak a redoxi reakciókban.^{99, 100}

Ennek következtében a S(IV)-gyel lejárászó folyamatok kinetikája jelentős mértékben függ az aktuális pH-tól. Bár az S(IV) redukálószer, megfelelő katalizátorok és oldott oxigén jelenlétében olyan erősen oxidáló gyök-ionok forrása lehet, mint a $SO_3^{\cdot-}$, $SO_4^{\cdot-}$ vagy $SO_5^{\cdot-}$.^{101, 102}

Az S(IV) Fe(II)/Fe(III) által katalizált auto-oxidációjának kinetikáját és mechanizmusát korábban már behatóan tanulmányozták.¹⁰¹ Megállapították, hogy az ebben a rendszerben képződő reaktív közttermékek alkalmasak lehetnek szerves vegyületek oxidációjára.¹⁰² A legújabb vizsgálatok megerősítették, hogy például a szimulált vagy valós szennyvízben lévő szennyező anyagok mennyisége jelentősen csökkenthető a különböző oxidációs állapotú vas, az S(IV) és a levegő egyidejű adagolásával.¹⁰³⁻¹¹⁰

Ezeket a reagenseket eddig nem használták ivóvíztechnológiákban a szerves szennyezőanyagok eltávolítására. Az S(IV) átmeneti fémek által katalizált autooxidációja komplex, gyökös láncreakció.^{101, 102}

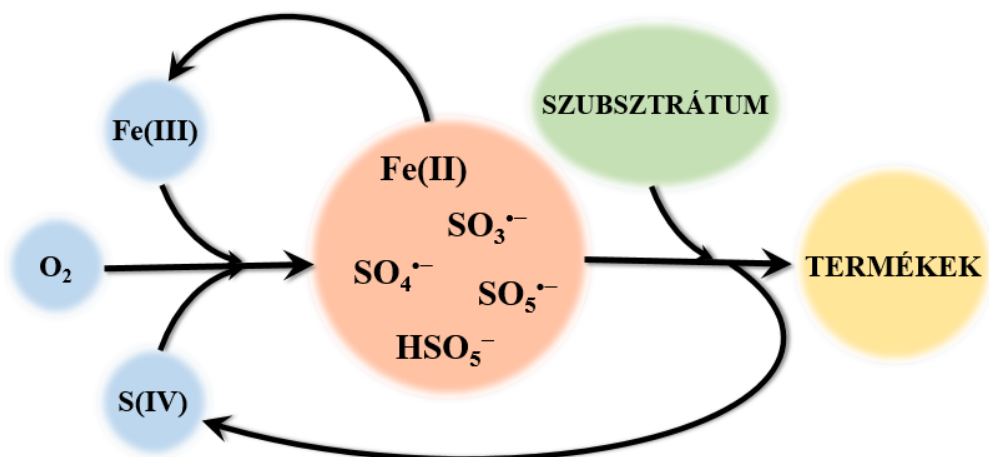
A reakció néhány meghatározó lépését a (3) – (10) reakcióegyenletek mutatják be.



...



A folyamat mechanizmusának vázlatát a Fe(II)/Fe(III) redoxi pár jelenlétében az 5. ábra mutatja be. Először az S(IV)-et az Fe(III) oxidálja szulfitgyök-ionná ($\text{SO}_3^{\bullet-}$) egy sebesség meghatározó lépésben. Ez a köztitermék gyorsan reagál az oldott oxigénnel, és peroxomonoszulfátgyök-iont ($\text{SO}_5^{\bullet-}$) hoz létre, amely rendkívül erős oxidálószer. Valójában ez a lépés felelős az egyébként inert O_2 aktiválásáért. A következő lépésekben az $\text{SO}_5^{\bullet-}$ újraoxidálja a Fe(II)-t Fe(III)-má, oxidálja az S(IV)-et $\text{SO}_3^{\bullet-}$ -vá, és egyéb reakciókban vesz részt melyekben SO_4^{2-} és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ képződik. A szulfátgyök-ion szintén hozzájárul az S(IV) és a Fe(II) oxidációjához.



5. ábra A szubsztrátum oxidációjának folyamata a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerben.

Feltéve, hogy az S(IV) feleslegben van, a vas redoxciklusa a két oxidációs állapot között és a teljes katalitikus folyamat mindaddig fennmarad, amíg O_2 jelen van a rendszerben. Amikor ez elfogy, a Fe(III)-at az S(IV) teljes mértékben Fe(II)-vé redukálja, és a reakció leáll. Ha oxidálható szubsztrátumot adunk a rendszerhez, annak oxidációja összekapcsolódik az S(IV) katalitikus auto-oxidációs folyamatával, azaz a szubsztrátumot a reaktív gyökök egy versengő reakcióúton keresztül oxidálják, miközben az S(IV) egyidejűleg visszaképződik.

Az ilyen oxidációs reakciók $SO_5^{\bullet-}$, $SO_3^{\bullet-}$ és $SO_4^{\bullet-}$ gyökökkel játszódnak le. A teljes reakció kimenetelét a különböző reakciólépések versengése határozza meg, amit a kísérleti paraméterek, elsősorban a reaktánsok koncentrációjának változtatásával lehet szabályozni. Amennyiben ezt a rendszert az oxidálható szervesanyag tartalom, azaz a KOI_{ps} csökkentésére kívánjuk használni, a szubsztrátum oxidációjának lényegesen gyorsabbnak kell lennie, mint az S(IV) oxidációjának S(VI)-á.

A megfelelő mennyiségű oxidálószer biztosítása érdekében az oxigént folyamatosan pótolni kell a reakcióelegyben. Az O_2 aktiválása akkor áll le, amikor a teljes S(IV)-mennyiség elfogyott.

Munkánk során először azt vizsgáltuk, hogy a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszer mennyire alkalmas a nyersvíz KOI_{ps} csökkentésére. Az értekezésben csak a rendszer általános jellemzőit ismertetjük és nem törekszünk a folyamat részletes mechanizmusának feltárására. A valóságban ugyanis számos más folyamat is lejátszódik, például a reagensek sav-bázis reakciói, különböző komplexek képződése az S(IV) és a katalizátor, illetve a Fe(II)/Fe(III) és a víz szerves szennyezői között. Enyhén savas – semleges körülmények között Fe(III)-hidroxo-csapadékok képződése is megfigyelhető, ami heterogén katalitikus reakciók lehetőségét nyitja meg. Így egy meglehetősen összetett reaktív rendszerről van szó, és a teljes folyamat túlságosan összetett ahhoz, hogy a részlépések kinetikáját feltárjuk.

Doktori munkám során olyan gyakorlati megközelítést alkalmaztunk, ami figyelembe veszi a rendszer általános sajátosságait, de nem vizsgálja az egyedi reakciólépéseket. Ehelyett részletekbe menően megvizsgáltuk, hogy a reaktánsok koncentrációjának változása hogyan befolyásolja a KOI_{ps} csökkentésének hatékonyságát.

Célunk volt megtalálni azokat az optimális feltételeket, amelyek a szerves szennyezőanyagok oxidációját az S(IV) oxidációjával szemben kedvezőbbé teszik. Az ivóvíztisztításban felhasznált nyersvíz jellemzői nem változtathatók meg. Ezt szem előtt tartva, a vizsgálatok során nem tettünk kísérletet arra, hogy a nyersvíz összetételét megváltoztassuk vagy a minták pH-értékét beállítsuk. Más szóval, a nyersvizeket úgy használtuk, ahogyan a mélyfúrású kutakból érkeztek.

3. CÉLKITŰZÉSEK

A doktori munkám során célom volt elemezni, hogy milyen mértékben lehet a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszer alkalmazásával az ivóvízellátásban felhasznált nyersvizek kémiai oxigénigény értékét (KOI_{ps}) csökkenteni, így az oxidatív rendszer a vízkezelési eljárások során a szerves szennyezők eltávolítására kínál egy új lehetőséget. A vizsgálati módszer kidolgozása során abból indultunk ki, hogy a szulfition vizes közegben történő katalizált auto-oxidációjában erélyes oxidálószerként viselkedő reaktív gyökök képződnek, melyek reakcióba lépnek a vízben lévő szennyező komponensekkel.

Célom volt, hogy a szisztematikus vizsgálatok eredményeit felhasználva és a szulfition auto-oxidációjára vonatkozó következtetéseket levonva az oxidáció optimális körülményeit megállapítsam.

Az eredményekre alapozva a maximális KOI_{ps} csökkentés optimális feltételeit a válaszfelület módszerrel (RSM) kívántam meghatározni.

Tanulmányozni kívántam, hogy a nyersvíz előkezelésére alkalmazott oxidatív rendszer milyen mértékben van hatással a nyersvíz fertőtlenítésére alkalmazott klórozás miatt keletkező trihalometán-származékok (THMs) és az adszorbeálható szerves halogéntartalom (AOX) képződésére.

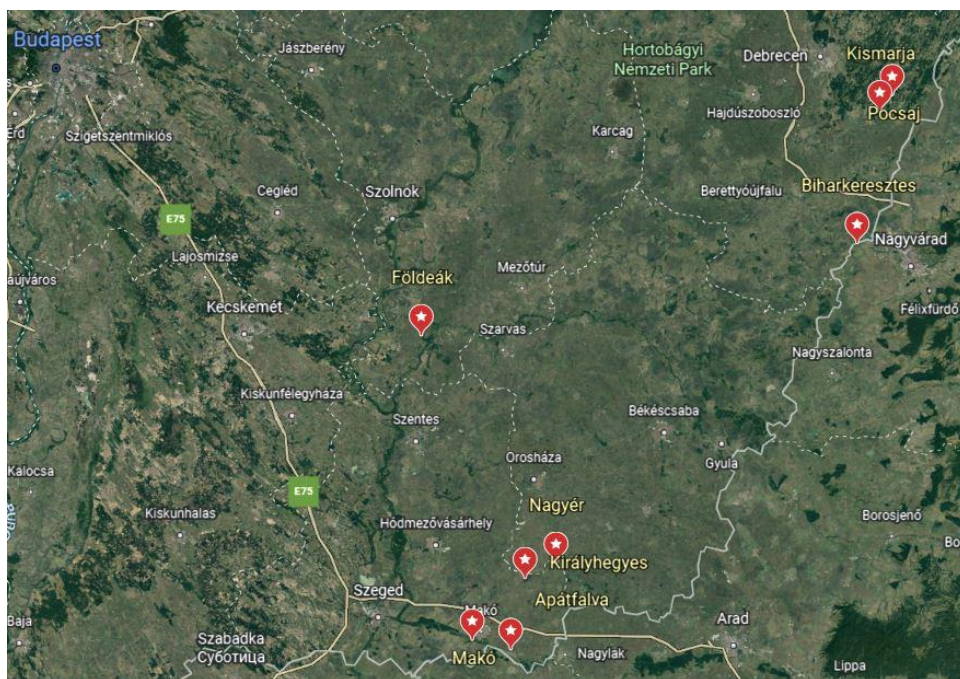
Céljaim között szerepelt továbbá annak feltárása hogy az alkalmazott oxidatív módszernek milyen szerepe van a nyersvízben esetlegesen előforduló mikroorganizmusok eltávolításában.

4. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

4.1. Felhasznált vegyszerek és vízminták

4.1.1. A vizsgált vízminták

A kutatások során vizsgált nyersvizeket a következő településeken lévő mélyfúrású kutakból kaptuk (6. ábra): Apátfalva (3. és 4. kút), Biharkeresztes (3. kút), Földeák (3. kút), Királyhegyes, Kismarja (2. kút), Makó (1-2-3. kút), Nagyér (4. kút) és Pocsaj (3. és 4. kút).



6. ábra A vizsgálatba bevont kútvezek mintavételi helyei.

A vizsgálataink fő része a Királyhegyesről (EOVy: 770635,8 m, EOvx: 104066,9 m) származó nyersvíz felhasználásával történt, amelyre viszonylag magas KOI_{ps} (7,02 mg/l) érték jellemző. A nyersvíz egyéb jellemzői: 1,11 mg/l ammóniumion, 97,5 µg/l vas, 22,1 µg/l mangán, 7,70 µg/l arzén, 7,16 l/m³ összes metán és 18,5 °C víz hőmérséklet. A kutatásba bevont különböző nyersvizek néhány jellemző paraméterét az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat A különböző nyersvizek néhány jellemző paramétere.

Mintavételi helyek	KOI _{ps} (mg/l)	pH	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Fe (µg/l)	Mn (µg/l)	As (µg/l)	T (°C)	Össz. CH ₄ (l/m ³)
Apátfalva (3. kút)	5,21	8,0	1,39	75,8	16,1	3,09	22,1	4,46
Apátfalva (4. kút)	6,91	8,0	1,19	106,6	149,4	1,90	19,7	7,77
Biharkeresztes (3. kút)	7,88	7,9	1,03	87,0	43,0	25,1	24	23,3
Földeák (3. kút)	2,70	8,0	1,58	151,1	22,6	21,9	31,1	2,47
Királyhegyes	7,02	8,2	1,11	97,5	22,1	7,70	18,5	7,16
Kismarja (2. kút)	6,52	7,9	0,71	138,0	78,0	< 0,5	13,8	-
Makó (1-2-3. kút)	2,30	7,8	1,56	129,1	37,8	34,8	26,3	3,45
Nagyér (4. kút)	3,20	8,0	0,20	774,0	161,0	25,1	14,8	1,7
Pocsaj (3. kút)	6,80	8,0	-	84,0	38,0	5,3	-	-
Pocsaj (4. kút)	9,18	8,0	1,31	98,0	29,0	< 0,5	25,1	-

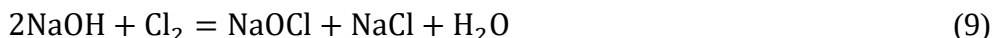
A Berekböszörményből (3. kút), Biharkeresztesről (2. kút) és Pocsajról (3. kút) érkező nyersvízminták esetében mikroszkópos biológiai és bakteriológiai vizsgálatokat végeztünk. Általánosságban elmondható, hogy ezen nyersvízminták esetében a mikroszkópos biológiai és bakteriológiai eredmények (*E.coli* és *Coliformszám*) alapján nem volt számottevő probléma a vizsgált kutakkal. Azonban a 22 °C-on és 37 °C-on növő baktériumok telepszámának vizsgálati eredményei az említett térségi kutakban már problémát jeleztek, amik az általunk kapott eredményekkel is összhangban vannak.

4.1.2. A felhasznált vegyszerek

Az értekezésben összefoglalt kísérletekhez analitikai minőségű vegyszereket használtunk: Na₂SO₃ (Sigma-Aldrich), Fe₂(SO₄)₃ (VWR Chemicals), FeSO₄ (Reanal), KMnO₄ (P.P.H. Polskie Odczynniki Chem.) és Na₂(COO)₂ (Reanal).

A szintetikus levegő (21% O₂, 78% N₂ and 1% egyéb) a Linde-től (Linde Gáz Magyarország Zrt.) származik.

A nátrium-hipoklorit oldatot a klórgáz NaOH-oldatba történő bevezetésével állítottuk elő az (9) egyenlet alapján:



Az összes trihalometán meghatározásához metanolban felvett 2000 µg/ml standard THM keveréket használtunk (Restek). A THM 20,00 µg/ml-es közbenső standard törzsoldatát úgy kaptuk, hogy a THM standard keveréket nagy tisztaságú metanollal (Merck) hígítottuk, és -18 °C-on tároltuk. Az 1000 µg/l hígított törzsoldatból 1,0; 2,5; 5,0; 25,0; 50,0; 125,0 és 250,0 µg/l kalibrációs standardokat készítettünk, a köztes standardoldat Synergy® UV víztisztító rendszerből (Millipore) nyert ultratiszta vízzel (18,2 MΩ cm) történő hígításával. A törésponti klórozás után a THM képződésének megakadályozására nátrium-tioszulfát-pentahidrátot (Merck) használtunk.¹¹¹

4.2. Kísérleti módszerek

4.2.1. A KOI_{ps} oxidatív csökkentése és a körülmények optimalizálása

A vizsgálatok során 250 ml nyersvizet mértünk ki egy fritt koronggal felszerelt gázmosó palackba. A szintetikus levegőt a gázmosó bevezetésére csatlakoztattuk. A levegő alulról a folyadék alján a porózus (fritt korongon) keresztül, apró levegőbuborékok formájában lépett be az oldatba, mely nagyobb fajlagos felületet létrehozva segítette a beoldódást, illetve a gáz diszperzióját. Az állandó gázáramot egy Gilmont típusú (Thermo Scientific) áramlásmérő alkalmazásával állítottuk be. Ezt követően a szükséges mennyiségű Na₂SO₃, Fe₂(SO₄)₃ és FeSO₄ reaktánsokat hozzáadtuk az oldathoz, ami barnás színű vas(III)-hidroxó csapadék képződéséhez vezetett.

Megfelelő kontaktidő után a mintákat egy 25 mm-es 0,45 μm nylon membrán fecskendőszűrővel átszűrtük és meghatároztuk a KOI_{ps} értékét. A vizsgálatok során minden esetben három független ismételtsben elemeztem a KOI_{ps} értéket. Minden kísérlet szobahőmérsékleten, $\sim 25^\circ\text{C}$ -on történt. A kutatásaink során a részletes vizsgálatokat a királyhegyesi nyersvízzel végeztük. Szisztematikusan tanulmányoztuk a KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának koncentrációfüggését oly módon, hogy amíg az egyik reaktáns koncentrációját változtattuk, addig a többi reaktáns koncentrációját állandó értéken tartottuk.

Ionkromatográfiás módszerrel igazoltuk, hogy a kezelt mintákban a kén(IV) teljes mennyisége elfogy. Ezekhez a mérésekhez egy Thermo Scientific Dionex ICS-5000+ ionkromatográfiás rendszert használtunk (védő oszlop: Dionex IonPacTM AG19 RFICTM Guard 4×50 mm, analitikai oszlop: Dionex IonPacTM AS19 RFICTM Analytical 4×250 mm, detektálás: 250 nm-en UV tartományban, eluens: 20 mM NaOH, mérési idő: 15 perc, 25 μl -es loop típusú injektálás). A szulfitionnak megfelelő csúcs hiányzott a kapott kromatogramokból.

4.2.2. Ammóniumion eltávolítása törésponti klórozással

A törésponti klórozás célja, amint arról a 2.4. fejezetben említés történt, az ammóniumion eltávolítása. Emellett a hozzáadott klór oxidálja a könnyen oxidálható komponenseket is, pl. a Fe(II) -t vagy a Mn(II) -t. A minták oxidatív előkezelése esetén ezek a fémionok már oxidált formában vannak jelen, emellett a különböző szerves komponensek klórozása is lejátszódhat. Ennek megfelelően a hozzáadott klór mennyiségét az ammóniumion, a Fe(II) és a Mn(II) koncentráció alapján számoljuk, azonban a Fe(II) és a Mn(II) koncentrációja elhanyagolható koncentrációban van jelen az ammóniumionhoz képest. A törésponti klórozás során Cl_2 -t vagy NaOCl -t adnak a nyersvízhez.

Azonban a klór hidrolízise miatt, a következő egyensúly a (10) egyenletnek megfelelően a hipoklórossav képződésének irányában van teljes mértékben eltolva és a tényleges reaktáns a hipoklórossav:

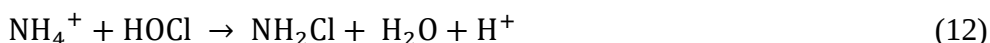


A kezelt vizek pH értékénél a hipoklórossav részleges savi disszociációban vesz részt a (11) egyenlet szerint:



A kísérletekben nátrium-hipokloritot használtunk, ami az alkalmazott körülmények között (semleges körüli pH) jelentős mértékben HOCl formában van jelen.

A megfelelő reakciókat a 12-14. egyenletek adják meg, mely során triklór-amin képződik.



A képződött triklór-amin egy viszonylag lassú folyamatban a következő (15) egyenlet szerint bomlik:



A (12)-(14) egyenlet alapján a törésponti klórozáshoz szükséges HOCl : NH_4^+ tömegarány 8,7 : 1 (ami a továbbiakban a 100% NaOCl dózisnak felel meg). A törésponti klórozás során a hipoklórossav hozzáadását követően a mintát másfél óráig kevertettük. A folyamatot 3,5 g/l koncentrációjú nátrium-tioszulfát oldat hozzáadásával állítottuk le és mértük a kezelt vízben az ammóniumion koncentrációját.

4.3. Vizsgálati módszerek és műszerek

4.3.1. Kémiai paraméterek vizsgálata

a.) A kémiai oxigénigény (KOI_{ps}) meghatározása

A minták KOI_{ps} értékét $KMnO_4$ standard módszerrel határoztuk meg. Standardizált $KMnO_4$ -oldatot és kénsavat adtunk a vízminta egy 100 cm^3 részletéhez. Ezt a reakcióelegyet 10 percig forraltuk. Hűtés után, nátrium-oxalát oldatot adtunk hozzá és a mintát standardizált $KMnO_4$ -oldattal titráltuk.

b.) Az ammóniumion meghatározása

A MSZ ISO 7150-1:1992 szabvány a módosított Berthelot-reakcióra alapozva egy fotometriás módszert ad meg a vízben lévő ammóniumion meghatározására. A vizsgált mintarészlethez megfelelő mennyiségű színeképző reagenst (nátrium-szalicilátot, trinátrium-citrátot és nátrium-nitrozopentaciano-ferrát(III)-ot tartalmazó oldat) és nátrium-diklór-izocianurát (az N,N'-diklór-1,3,5-triazin-2,4,6 (1H,3H,5H)-trion nátriumsója) oldatot adtunk. A minta ammóniumion koncentrációját a keletkező kék színű vegyület abszorpciós maximumán (655 nm) mért fényelnyelés alapján UV/VIS spektrofotométerrel határoztuk meg. Az ammóniumion meghatározása során minden esetben három párhuzamos mérést végeztünk.

c.) A trihalometán (THM) tartalom meghatározása

A THM meghatározásához a klórozott nyersvíz és klórozott oxidált víz mintákat 5 mg nátrium-tioszulfát-pentahidrátot (0,0125% w/v) tartalmazó 40 ml-es csavaros kupakkal zárható üvegfiolákba helyeztük, melyből három párhuzamos mérést végeztünk. Az elemzésig a mintákat $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hűtőszekrényben tároltuk. A THM-származékok azonosítása az MSZ 1484-5:1998 szabvány alapján,¹¹² egy Thermo TRACE GC Ultra GC-ECD analizátorral történt, amely egy elektronbefogási detektorral (ECD) és

egy RTX-624 30 m×0,32 mm×1,8 µm (Restek) vagy egy ZB-SemiVolatiles 30 m×0,25 mm×0,25 µm (Zebron, Phenomenex) kapilláris oszlopokkal volt felszerelve. Vivőgázként héliumot használtunk 1,0 ml/perc áramlási sebességgel, és fedőgázként nitrogént 30 ml/perc áramlási sebességgel. A kemencét 6 percig 40°C-on tartottuk, majd percenként 6°C-kal 82 °C-ra emeltük a hőmérsékletét, ezután ismét percenként 10°C-kal emelve a hőmérsékletet, elértük a 100°C-os véghőmérsékletet, amit 5 percig tartottunk.

d.) Az adszorbeálható szerves halogéntartalom (AOX) meghatározása

Az AOX meghatározásához a törésponti klórozás után a klórozott nyersvíz mintákat és a klórozott oxidált mintákat 2,5 ml 1 mol/l koncentrációjú nátrium-szulfit-oldatot tartalmazó 250 ml-es csavarzáras palackba gyűjtöttük. Az elemzésig a mintákat 4°C-on hűtőszekrényben tároltuk.^{111, 113} A nyersvizek AOX tartalmát az ISO 9562:2004 szabvány alapján határoztuk meg¹¹⁴ egy ECS 1200 AOX, EOX, POX analizátorral (Thermo Fisher Scientific). A módszer alapelve az, hogy a minták égetése során képződő halogenidionok koncentrációját a készülék coulometriás titrálás alapján határozza meg. A coulometriás mérés abszolút mérés, azaz nincs szükség kalibrációra. A vizsgálatok során egy 250 ml-es jódszámlombikba 100 ml homogenizált nyersvízmintához 0,5 ml 65%-os salétromsavat (pH<2), 5 ml 0,2 mol/l koncentrációjú nátrium-nitrát-törzsoldatot és 50 mg aktív szenet (Thermo Trace Elementar) adtunk. A ledugózott lombikokat rázógépen 1 órán keresztül 120 r/perc sebességgel ráztuk, majd argongáz túlnyomás mellett szűrtük előre kiizzított kvarcfritteken (Thermo Scientific). Ezt követően a kiszűrt aktív szenet 25 ml 0,01 mol/l koncentrációjú (pH ≈ 1,7) nátrium-nitrát-mosóoldattal, majd 25 ml ultratiszta vízzel mostuk. Ezt követően a kvarcfrittet egy kvarccsónakban a kemencébe helyezzük, ahol 980°C-on oxigénatmoszférában megtörténik a minta égetése.

Az égéstermékek egy tömény kénsavas mosón keresztül kerülnek a titráló egységbe, amibe előzetesen 75%-os ecetsav oldatot töltöttünk. A halogenidionok titrálása *in situ* generált Ag^+ -ionokkal történt. A végpontot potenciometriás módszerrel detektáltuk, a halogenidionok koncentrációját a titrálás során felhasznált töltésmennyiségből számítottuk.¹¹³

4.3.2. Biológiai paraméterek meghatározása

A vizsgálatba bevont kútvizek a Debreceni Vízmű Zrt. működési területén található három településről származtak (ld. 4.1.1. alfejezet).

A nyersvizek egyik részének a mintavételezése az MSZ EN ISO 19458:2007¹¹⁵ szabvány szerint steril körülmények között történt a Debreceni Vízmű munkatársai által (ezek voltak a kontroll minták). A kútfej szerelvényének mintavételi csapján keresztül 4-5 percig való vízfolytatását követően a csaptelep szájának sterilizálása szűrőlánggal történt, majd 0,5 literes steril üvegpalackokba kerültek a vízminták. A nyersvizek másik részének mintavételezése 5 literes ballonokba történt (nem steril körülmények között), amit később a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék laboratóriumában az általunk alkalmazott oxidációs rendszer alkalmazásával dolgoztunk fel. A laboratóriumokba hűtve szállítottuk a mintákat a feldolgozásig 4-8°C-on tároltuk. A vízminták feldolgozását 24 órán belül megkezdjük.

A bakteriológiai és mikroszkópos biológiai vizsgálatokat a Debreceni Vízmű Zrt. akkreditált Központi Laboratóriumában európai és magyar szabványok alapján végeztük, a steril körülmények között vételezett vízmintákon és az oxidáción átesett vízmintákon egyaránt.

A bakteriológiai vizsgálatba bevont komponenseket, azok vizsgálati módszereit és a mérés alapját az 2. táblázatban összegeztük. Hazánkban az MSZ szabványok alapján végzett tenyésztési mikrobiológiai eljárásokat alkalmazzák vízvizsgálatok esetén a hivatalos, akkreditációval rendelkező vízvizsgáló laboratóriumok.

a.) Bakteriológiai vizsgálatok

A 22°C-on és 37°C-on növény baktériumok telepszámának meghatározására a lemezöntéses módszer alkalmazható, mely során a mikroorganizmusok számát két különböző hőfokon vizsgáljuk és adjuk meg. Az különböző hőfokokhoz eltérő inkubációs idő tartozik, azaz 22°C-on 72 órán át, míg 37°C-on 24 órán keresztül tartottuk az adott hőfokon a lemezeket. Miután a két különböző inkubációs idő lejárt, az eredményeket ún. telepszámlálós módszerrel tudjuk megadni (MSZ EN ISO 6222:2000¹¹⁶).

2. táblázat A nyersvízminták bakteriológiai vizsgálata.

Vizsgált komponens	Vizsgálati módszer	A mérés alapja
Coliformszám	MSZ EN ISO 9308-1:2015, MSZ EN ISO 9308-1:2014/A1:2017	membránszűrés
Escherichia coli-szám		
Telepszám 37°C-on	MSZ EN ISO 6222:2000	lemezöntéses módszer
Telepszám 22°C-on		

Az *E. coli* és a Coliformszám kimutatásához az MSZ EN ISO 9308-1:2015¹¹⁷ és MSZ EN ISO 9308-1:2014/A1:2017¹¹⁸ szabványban rögzített 47 mm vagy 50 mm átmérőjű és 0,45 µm pórusméretű membránszűrőn átszűrtük a vízmintákat, majd a membránfiltert kromogén coliform agar (CCA-) táplemez felületére helyeztük és az előírásnak megfelelően 36 ± 2°C-on, 21 ± 3 órán keresztül inkubáltuk. Ezután itt is telepszámlálós módszerrel határoztuk meg a mikroorganizmusok számát.

b.) Mikroszkópos biológiai vizsgálatok

A vizsgálandó szervezetek az ivóvízben vízhygiénés indikátorokként vannak jelen és bár lehetnek köztük kórokozók, alapján véve a vizsgálataink fő célja nem a kórokozó törzsek kimutatása, hanem egyéb szervezetek és kórokozók lehetséges előfordulásának jelzése, illetve eltávolításuk eredményességének vizsgálata volt az alkalmazott oxidatív rendszerrel.

A mikroszkópos biológiai vizsgálatokat az MSZ 448-36:1985¹¹⁹ szabvány alapján végeztük. A vizsgálandó paramétereket (3. táblázat) 1 literre vonatkozóan határoztuk meg, ahol az előkészítést és a mérési módszer alapját a membránszűrés és centrifugálás jelentette.

3. táblázat A mikroszkópos biológiai vizsgálatba vont komponensek és határértékek

Vízminőségi jellemzők	Parametrikus érték	Egység
Üledék	0,1	ml/l
Vas- és mangánbaktériumok	2×10^4	szám/l
Kénbaktériumok	2×10^4	szám/l
Szennyezettséget jelző baktériumok	0	szám/l
Cianobaktériumok és algák	5×10^3	szám/l
Gombák	0	szám/l
Házias amőbák	5	szám/l
Egyéb véglények	0	szám/l
Fonálférgek	5	szám/l
Egyéb férgek	0	szám/l
Egyéb (gerinctelen) szervezetek	0	szám/l

4.3.3. Az optimális paraméterértékek meghatározása

A szisztematikus kísérletek során kapott eredményeket a Design Expert® 11.0 (USA) RSM csomag felhasználásával a válaszfelület-módszerrel (*response surface methodology*, RSM) végzett optimalizálási eljárás bemeneti adataiként használtuk fel.^{120, 121} A paraméterek robusztusságát kontroll kísérletekben igazoltuk a módszer által megjósolt optimális reaktáns-koncentrációkat és reakcióidőt ± 20 %-kal változtatva. Az RSM módszer statisztikai megfontolásokat használ egy összetett folyamatban a függetlenül beállítható paraméterek optimális értékeinek előrejelzésére.^{122, 123} Jól alkalmazható az adott folyamat leghatékonyabb működési feltételeinek a megtalálásához szükséges kísérletek számának csökkentésére.^{124, 125} A módszer alkalmazásának részleteit az eredmények tárgyalása (5.2. fejezet) során mutatjuk be.

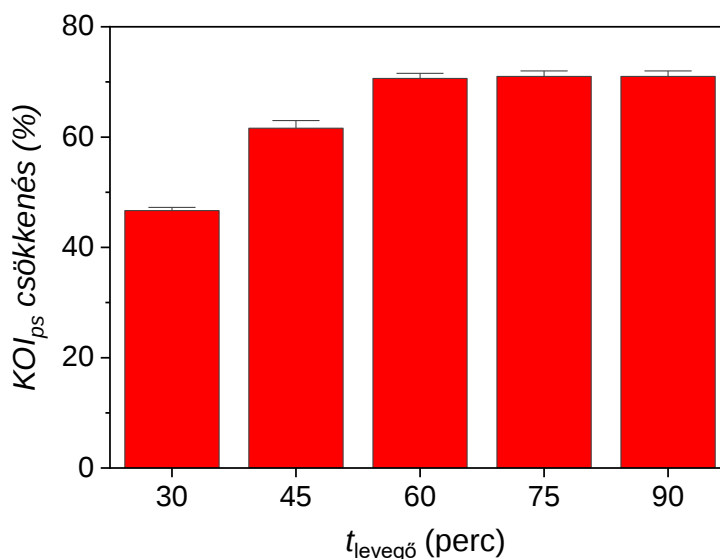
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

5.1. A kísérleti paraméterek hatása a KOI_{ps} csökkentés hatékonyságra

Az előzetes kísérletek szerint a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerrel történő KOI_{ps} érték csökkentés hatékonysága nagymértékben függ a Fe összkoncentrációjától (C_{Fe}), a Fe(II) relatív koncentrációjától ($Fe(II)\%$), a nátrium-szulfid koncentrációjától ($C_{S(IV)}$), a levegőbevezetés időtartamától vagy reakcióidőtől ($t_{levegő}$) és a levegő áramlási sebességétől ($v_{levegő}$).

Az oxidatív kezelés hatékonyságát a KOI_{ps} százalékos csökkenéseként határoztuk meg, így a hatékonyságot KOI_{ps} csökkenés (%) -kal adtuk meg. A reprezentatív méréseink eredményeit az 7-12. ábrák mutatják, amikor a KOI_{ps} csökkenés (%) -ot a korábban említett paraméterek egyikének függvényében ábrázoltuk, miközben a többi paramétert állandó értéken tartottuk. Hangsúlyozni kell, hogy ezek az adatok általános tendenciákat mutatnak, amelyek némileg megváltoznak, ha a rögzített paraméterek más értékei mellett végezzük a kísérleteket.

A KOI_{ps} érték csökkentés hatékonysága a levegőbevezetés időtartamát növelve 60 percnél elér egy állandó értéket, azonban az is megfigyelhető a 7. ábrán, hogy 100%-os csökkenést nem tudtunk elérni. A rögzített paraméterek ebben az esetben az alábbiak voltak: a teljes vas koncentrációja ($C_{Fe} = 4,0$ mM), a Fe(II) relatív koncentrációja ($Fe(II)\% = 100$ %), teljes S(IV) koncentrációja ($C_{S(IV)} = 10,0$ mM) és a levegő áramlási sebessége ($v_{levegő} = 200$ ml/perc).

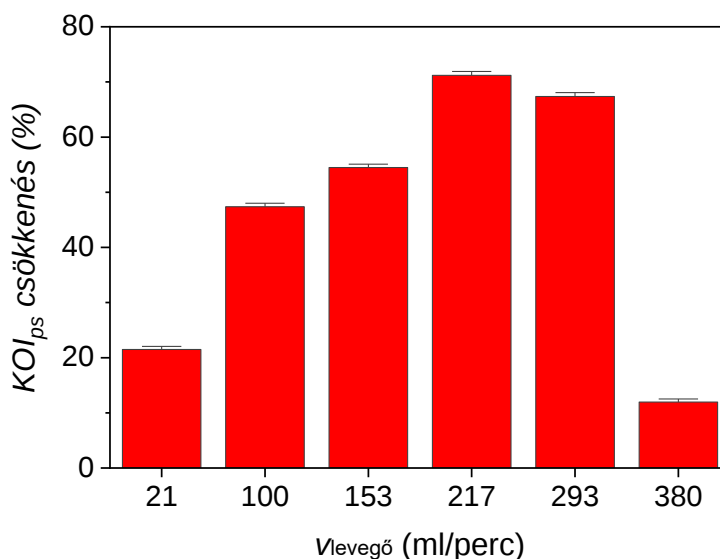


7. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a levegőbevezetés reakcióidejének függvényében.

$c_{\text{Fe}} = 4,0 \text{ mM}$, $\text{Fe(II)\%} = 100 \%$, $c_{\text{S(IV)}} = 10,0 \text{ mM}$, $v_{\text{levégő}} = 200 \text{ ml/perc}$.

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a KOI_{ps}-hez hozzájáruló egyes komponensek nem oxidálhatók teljes mértékben ezzel az oxidatív módszerrel. Továbbá, az is kijelenthető, hogy a S(IV) teljes fogyását követően a szubsztrátum oxidációja leáll.

A levegő áramlási sebességének növelésével a KOI_{ps} csökkentés hatékonysága először nő egészen addig, amíg el nem éri a 217 ml/perc áramlási sebességet, majd az áramlási sebesség értékét tovább növelve, a csökkenés hatékonysága meredeken romlani kezd, ahogyan az a 8. ábrán is látható. A rögzített paraméterek ebben az esetben az alábbiak voltak: a teljes vas koncentráció ($c_{\text{Fe}} = 4,0 \text{ mM}$), a Fe(II) relatív koncentrációja ($\text{Fe(II)\%} = 100 \%$), a teljes S(IV) koncentrációja ($c_{\text{S(IV)}} = 10,0 \text{ mM}$) és a levegőbevezetés időtartama ($v_{\text{levégő}} = 200 \text{ ml/perc}$).



8. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a levegő áramlási sebességének függvényében.

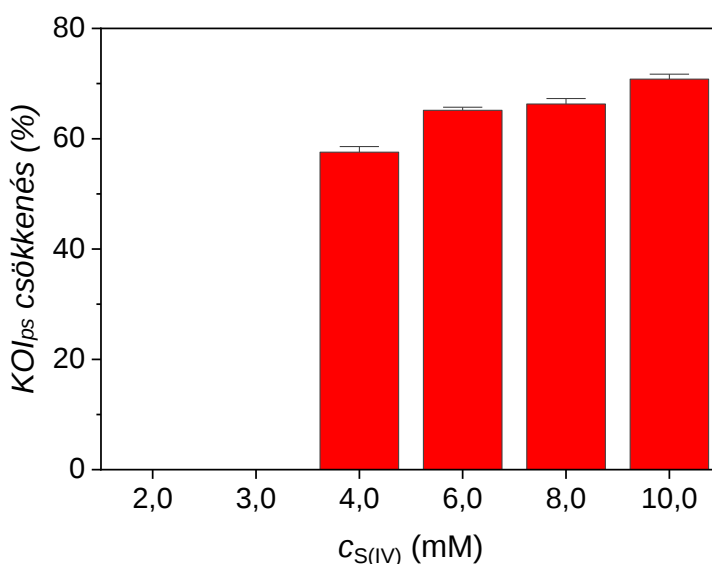
$c_{\text{Fe}} = 4,0 \text{ mM}$, $\text{Fe(II)\%} = 100 \%$, $c_{\text{S(IV)}} = 10 \text{ mM}$, $t_{\text{levegő}} = 60 \text{ perc}$.

Ebben az esetben két tényezőt kell figyelembe vennünk:

1. Egyrészt a reakcióelegy egyre inkább túltelítődik oxigénnel, és az oxigén-koncentráció változása alapvetően befolyásolhatja a versengő reakciók sebességét.
2. Másrészt pedig, a levegő a nagy áramlási sebesség mellett kihajthatja az S(IV)-et a reakcióelegyből.

Azt tapasztaltuk, hogy a többi paraméter aktuális értékétől függetlenül, az optimális áramlási sebesség $v_{\text{levegő}} = 200 \text{ ml/perc}$ körül volt, ezért ezt a paramétert a későbbi kísérletek során sem változtattuk meg.

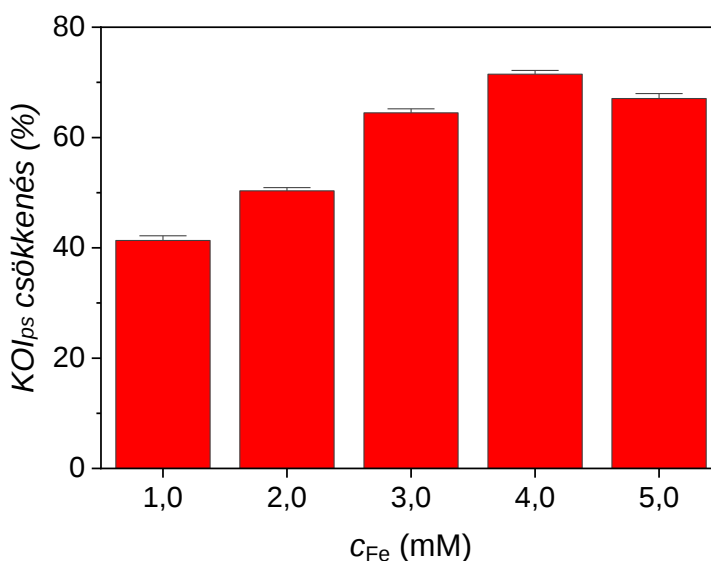
A várakozásainknak megfelelően a KOI_{ps} csökkentés hatékonysága nő az S(IV) koncentráció növekedésével. Egyedülálló jellegzetesség azonban, hogy a KOI_{ps} mérhető csökkenése nem figyelhető meg amíg az S(IV) koncentráció el nem ér egy küszöbértéket, ami függ a hozzáadott Fe(II) koncentrációjától ($Fe(II)\% = 100\%$) (9. ábra). A rögzített paraméterek ebben az esetben az alábbiak voltak: a teljes vas koncentráció ($c_{Fe} = 4,0\text{ mM}$), a Fe(II) relatív koncentrációja ($Fe(II)\% = 100\%$), a levegőbevezetés időtartama ($t_{levegő} = 60\text{ perc}$) és a levegő áramlási sebessége ($v_{levegő} = 200\text{ ml/perc}$).



9. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a $c_{S(IV)}$ függvényében.
 $c_{Fe} = 4,0\text{ mM}$, $Fe(II)\% = 100\%$, $t_{levegő} = 60\text{ perc}$, $v_{levegő} = 200\text{ ml/perc}$.

Ezen megfigyelés alapján az S(IV)-et viszonylag nagy koncentrációban kellene alkalmazni. Azonban a hatályos jogszabály előírásai alapján a szulfátion koncentrációja nem haladhatja meg a $2,5\text{ mM}$ -ot, amit a **6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet** tartalmaz.¹²⁶

Először a KOI_{ps} csökkentés hatékonyságában növekedés figyelhető meg a c_{Fe} növelésével (ebben az esetben csak Fe(II)-t adunk a reakcióelegyhez), majd a hatékonyság csökkenése következik be (10. ábra). A rögzített paraméterek ebben az esetben az alábbiak voltak: a Fe(II) relatív koncentrációja ($Fe(II)\% = 100\%$), a teljes S(IV) koncentráció ($c_{S(IV)} = 10,0\text{ mM}$), a levegőbevezetés időtartama ($t_{levegő} = 60\text{ perc}$) és a levegő áramlási sebessége ($v_{levegő} = 200\text{ ml/perc}$).

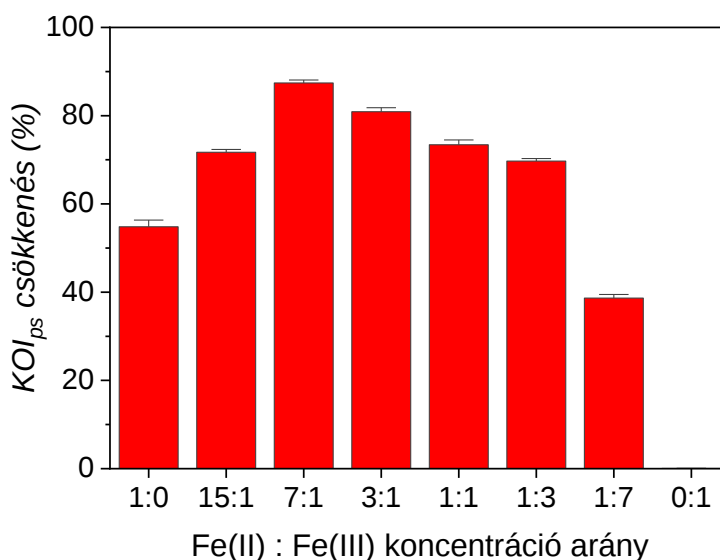


10. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a c_{Fe} függvényében, kizárólag a katalizátor redukált formájának hozzáadása mellett.

$Fe(II)\% = 100\%$, $c_{S(IV)} = 10,0\text{ mM}$, $t_{levegő} = 60\text{ perc}$, $v_{levegő} = 200\text{ ml/perc}$.

Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy az optimális teljes Fe(II) koncentráció nagymértékben függ az S(IV) teljes koncentrációjától, azaz ezen reaktánsok koncentrációjának aránya szintén befolyásolja a KOI_{ps} csökkentésének hatékonyságát. Első közelítésben a megfigyelt tendenciák azzal értelmezhetők, hogy a katalitikus ciklus kialakulásához a reakció kezdeti szakaszában a Fe(II) egy részének Fe(III)-má kell oxidálnia.

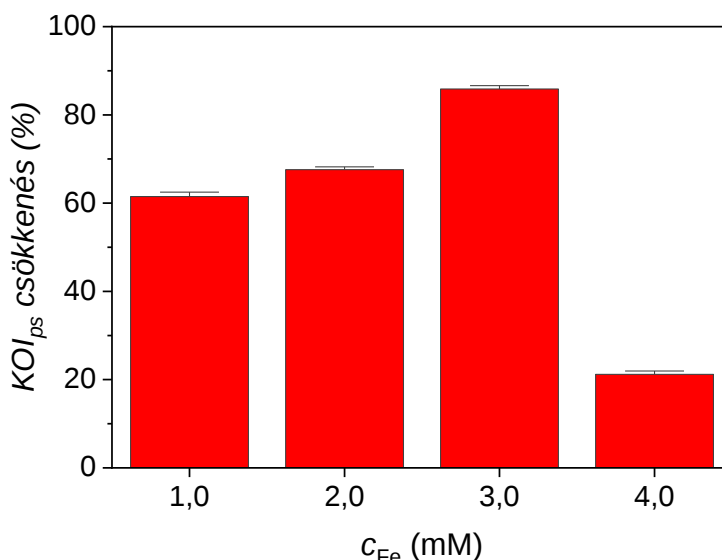
Összességében ez a folyamatban a kén(IV) fogyását is eredményezi, ami rontja a KOI_{ps} csökkentésének hatékonyságát. Feltételezésünk szerint a reakciórendszerben ki kell alakulnia egy optimális $Fe(II)/Fe(III)$ koncentrációaránynak ahhoz, hogy a szerves szennyezők oxidációja meghatározó legyen. Bizonyos koncentrációviszonyok mellett a két versengő reakcióút közül a $Fe(III)$ képződése és az $S(IV)$ fogyása válik dominánssá és a KOI_{ps} változatlan marad (9. ábra). Ennek a feltételezésnek az igazolására $Fe(II)$ -t és $Fe(III)$ -t különböző arányban adtunk a reakcióelegyhez úgy, hogy összkonzentrációjukat állandó értéken tartottuk. A rögzített paraméterek ebben az esetben az alábbiak voltak: a teljes vas koncentráció ($c_{Fe} = 2,0 \text{ mM}$), a teljes $S(IV)$ koncentráció ($c_{S(IV)} = 2,5 \text{ mM}$), a levegőbevezetés időtartama ($t_{levegő} = 60 \text{ perc}$) és a levegő áramlási sebessége ($v_{levegő} = 200 \text{ ml/perc}$).



11. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a $Fe(II):Fe(III)$ koncentrációarány függvényében.

$c_{Fe} = 2,0 \text{ mM}$, $c_{S(IV)} = 2,5 \text{ mM}$, $t_{levegő} = 60 \text{ perc}$, $v_{levegő} = 200 \text{ ml/perc}$.

Amint a 11. ábra mutatja, a KOI_{ps} csökkentés hatékonysága erősen függ a Fe(II) és a Fe(III) koncentrációjának arányától, amikor a c_{Fe} és az S(IV) teljes koncentrációja állandó. A Fe(III) relatív koncentrációjának növelése egy ideig előnyös, de kontraproduktív, ha a Fe(II):Fe(III) koncentrációaránya 7:1 alá csökken. Megállapítottuk, hogy az összes vaskoncentráció még az optimális Fe(II):Fe(III) koncentrációarány fenntartása mellett sem növelhető egy bizonyos határérték fölé, mert a csökkentés hatékonysága jelentősen romlik (12. ábra). Ezek az eredmények az 5. ábrán látható reakciósémával összhangban szintén azt támasztják alá, hogy a reakciórendszerben a két versengő reakcióút jelentősége nagymértékben függ a koncentrációviszonyoktól. A rögzített paraméterek ebben az esetben az alábbiak voltak: a teljes S(IV) koncentrációja ($c_{S(IV)} = 2,5 \text{ mM}$), a levegőbevezetés időtartama ($t_{levegő} = 60 \text{ perc}$) és a levegő áramlási sebessége ($v_{levegő} = 200 \text{ ml/perc}$).



12. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a teljes vaskoncentráció függvényében a Fe(II) és Fe(III) 7:1 koncentráció aránya mellett.

$c_{S(IV)} = 2,5 \text{ mM}$, $t_{levegő} = 60 \text{ perc}$, $v_{levegő} = 200 \text{ ml/perc}$.

Ez alapvetően az egymással kinetikai csatolásban lévő reakciólépések eltérő koncentrációfüggésére vezethető vissza. Nagy teljes vaskoncentráció mellett a szulfition katalitikus autooxidációja válik meghatározóvá, miközben a szerves komponensek oxidációja és az S(IV) egyidejű regenerálódása háttérbe szorul.

A szakirodalmi információk szerint a fenti rendszert KOI_{ps} csökkentésére korábban nem alkalmazták, azonban eredményeink igazolják, hogy a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő együttes alkalmazásával a kísérletek során a KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a reaktánsok koncentrációjának alkalmas megválasztásával optimalizálható.

5.2. A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának optimalizálása

A paraméterértékek optimalizálását az RSM módszerrel végeztük, ehhez három-szintű FC-CCD (*face centered-central composite design*) eljárással terveztük meg a kísérletekben alkalmazott reakcióelegyek összetételét. Az egyes paraméterek értékei a következő tartományokba estek: c_{Fe} : 1,0-4,5 mM; $Fe(II)\%$: 0-100%; $c_{S(IV)}$: 0,5-2,5 mM; $t_{levegő}$: 30-90 perc. Az előzőekben részletezett kísérleti tapasztalatok alapján a levegő áramlási sebességét minden esetben 200 ml/perc értéken tartottuk.

A $c_{S(IV)}$ esetében figyelembe kell venni, hogy az S(IV) a folyamat során teljes mértékben szulfáttá alakul át. A jelenlegi előírások szerint viszont a szulfátion koncentrációja nem haladhatja meg a 2,5 mM-t az ivóvízben, így ennél nagyobb a vízhez adagolt S(IV) koncentráció sem lehet.

Az említett paramétereknek megfelelő négy független tényezőt (X_1 , X_2 , X_3 , X_4) három szinten kódoltuk -1 és $+1$ között. Az FC-CDD-vel összhangban 21 kísérletet végeztünk. A kísérleti körülményeket és a kapott KOI_{ps} csökkentés hatékonyságot a 4. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a csökkentés hatékonysága 0,03–87,5% között változott.

4. táblázat A *face centered-central composite design* (FC-CCD) eljárással tervezett kísérleti körülmények és a megfelelő KOI_{ps} csökkentés hatékonyságai.

Kísérletek száma	c_{Fe} (mM)	$Fe(II)\%$	$c_{S(IV)}$ (mM)	$t_{levegő}$ (perc)	KOI_{ps} csökkenés (%)
1	1,70	20	0,9	42	87,3
2	2,80	0	1,5	60	0,03
3	4,50	50	1,5	60	0,03
4	2,80	50	2,5	60	46,6
5	2,80	50	1,5	60	80,8
6	2,80	50	1,5	60	80,7
7	3,80	80	0,9	42	0,03
8	2,80	50	1,5	90	77,1
9	1,00	50	1,5	60	66,9
10	2,80	50	0,5	60	0,03
11	3,80	80	0,9	78	0,03
12	2,80	50	1,5	60	80,8
13	1,70	80	2,1	78	79,7
14	1,70	20	0,9	78	87,5
15	3,80	20	2,1	78	66,5
16	1,70	80	2,1	42	78,4
17	2,80	50	1,5	60	80,8
18	2,80	50	1,5	60	80,8
19	3,80	20	2,1	42	60,6
20	2,80	50	1,5	30	42,5
21	2,80	100	1,5	60	54,8

A kísérlettervezési eljárásnak megfelelően a kísérletsorozatba véletlenszerűen beillesztve öt párhuzamos mérést hajtottunk végre a középponthoz tartozó paraméterértékek mellett, ami lehetővé teszi a mérések hibájának becslését. Az 5., 6., 12., 17. és 18. sorszámú a KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának kiváló egyezése (80,69 – 80,83 %) azt mutatja, hogy az alkalmazott módszer jól reprodukálható eredményt ad.

A válaszparamétert (KOI_{ps} csökkentés hatékonyságot) a 10. egyenlet szerinti köbös közelítő modellel illesztettük, majd ANOVA-elemzéssel értékeltük.¹²⁷

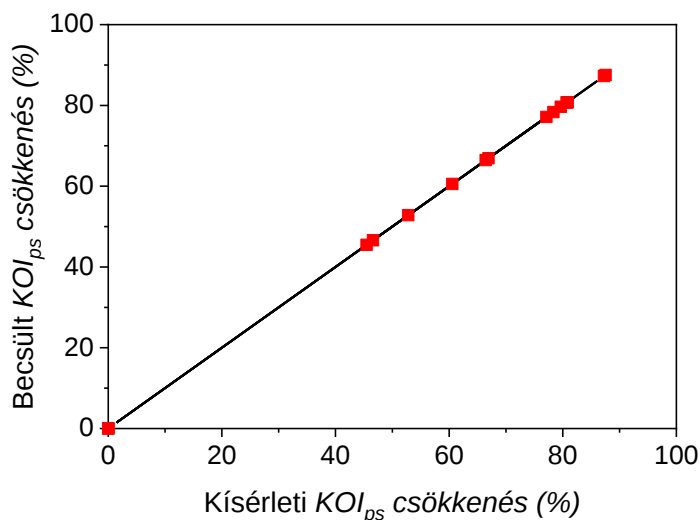
$$\begin{aligned} Y = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 \\ & + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{123}X_1X_2X_3 + \\ & b_{234}X_2X_3X_4 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{112}X_1^2X_2 + b_{113}X_1^2X_3 + b_{114}X_1^2X_4 \\ & + b_{122}X_1X_2^2 + b_{133}X_1X_3^2 + b_{144}X_1X_4^2 + b_{223}X_2^2X_3 + b_{224}X_2^2X_4 + b_{233}X_2X_3^2 \\ & + b_{244}X_2X_4^2 + b_{334}X_3^2X_4 + b_{344}X_3X_4^2 + b_{111}X_1^3 + b_{222}X_2^3 + b_{333}X_3^3 + b_{444}X_4^3 \end{aligned} \quad (10)$$

Az eredmények statisztikai elemzése során megkaptuk a paraméterek F- és p-értékét (5. táblázat). Az R^2 együttthatók (1,0000), a korrigált R^2 ($R^2_{adj} = 1,0000$) és a modell F-értéke ($3,621 \times 10^5$) megerősítik, hogy a köbös modell használata ebben az esetben megfelelő.

5. táblázat Az FC-CCD köbös modell ANOVA-elemzése.

	Eltérés négyzetösszeg	df	Átlag eltérés négyzete	F-érték	p-érték	
Model	22708,10	16	1419,26	3,621E+05	< 0.0001	szignifikáns
X ₁	1500,42	1	1500,42	3,828E+05	< 0.0001	
X ₂	1083,92	1	1083,92	2,765E+05	< 0.0001	
X ₃	600,31	1	600,31	1,531E+05	< 0.0001	
X ₄	2237,81	1	2237,81	5,709E+05	< 0.0001	
X ₁ X ₂	112,60	1	112,60	28724,68	< 0.0001	
X ₁ X ₃	2,96	1	2,96	756,28	< 0.0001	
X ₁ X ₄	0,0168	1	0,0168	4,28	0,1075	
X ₂ X ₃	5,97	1	5,97	1522,58	< 0.0001	
X ₂ X ₄	3887,74	1	3887,74	9,918E+05	< 0.0001	
X ₃ X ₄	2,32	1	2,32	592,35	< 0.0001	
X ₁ ²	4068,78	1	4068,78	1,038E+06	< 0.0001	
X ₂ ²	4719,60	1	4719,60	1,204E+06	< 0.0001	
X ₃ ²	628,98	1	628,98	1,605E+05	< 0.0001	
X ₄ ²	3197,21	1	3197,21	8,156E+05	< 0.0001	
X ₁ X ₂ X ₃	0,0000	0				
X ₁ X ₂ X ₄	3915,38	1	3915,38	9,988E+05	< 0.0001	
X ₁ X ₃ X ₄	0,0000	0				
X ₂ X ₃ X ₄	0,0000	0				
X ₁ ² X ₂	0,0000	0				
X ₁ ² X ₃	290,79	1	290,79	74182,15	< 0.0001	
X ₁ ² X ₄	0,0000	0				
X ₁ X ₂ ²	0,0000	0				
X ₁ X ₃ ²	0,0000	0				
X ₁ X ₄ ²	0,0000	0				
X ₂ ² X ₃	0,0000	0				
X ₂ ² X ₄	0,0000	0				
X ₂ X ₃ ²	0,0000	0				
X ₂ X ₄ ²	0,0000	0				
X ₃ ² X ₄	0,0000	0				
X ₃ X ₄ ²	0,0000	0				
X ₁ ³	0,0000	0				
X ₂ ³	0,0000	0				
X ₃ ³	0,0000	0				
X ₄ ³	0,0000	0				
Pure Error	0,0157	4	0,0039			
Cor Total	22708,11	20				

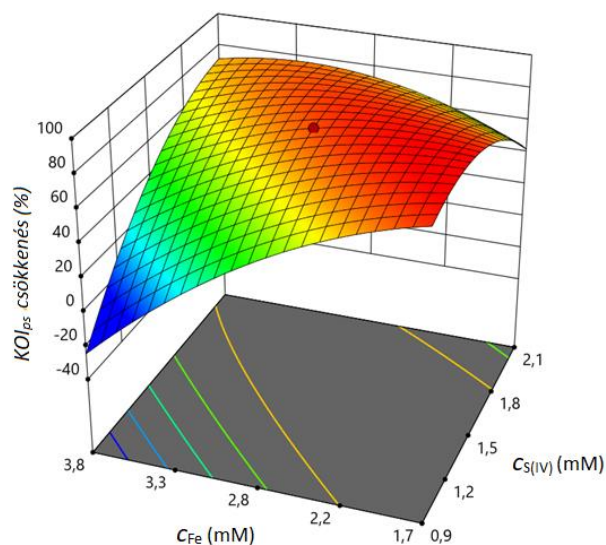
Az előre jelzett és a kísérleti KOI_{ps} csökkentés hatékonyság közötti korreláció (13. ábra) szintén megerősíti a modell megbízhatóságát.



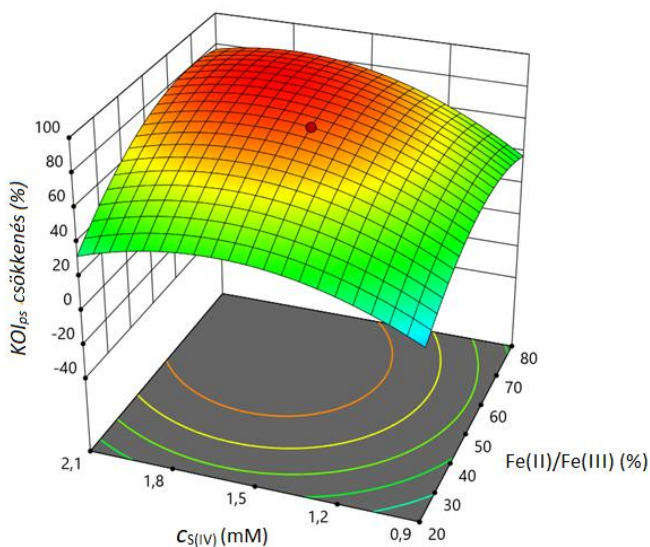
13. ábra A becsült és a kísérleti KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának összefüggése.

A modell által előre jelzett KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának függését a reagenskoncentrációktól 3D válaszfelületi ábrák szemléltetik.

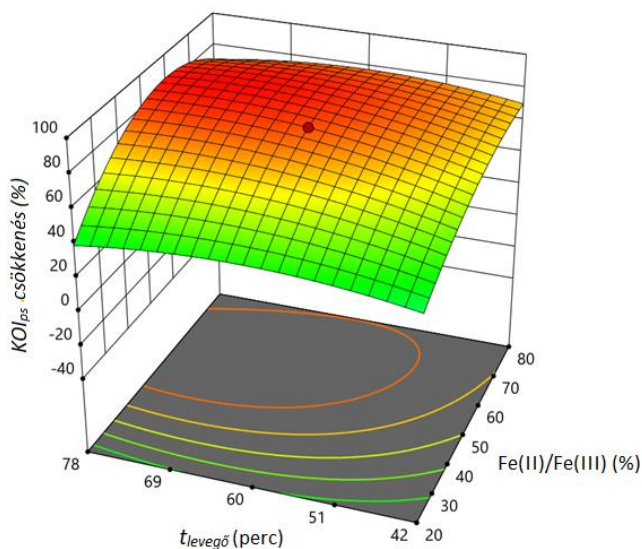
Példaként a 14. ábra mutatja az előre jelzett KOI_{ps} csökkentés hatékonyságot a c_{Fe} és a $c_{S(IV)}$ függvényében. (A 15-19. ábrák további felületi válaszdíagramokat mutatnak be).



14. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a teljes Fe koncentráció és az S(IV) koncentráció függvényében.
 $Fe(II)\% = 50 \%$, $t_{levegő} = 60$ perc, $v_{levegő} = 200$ ml/perc.

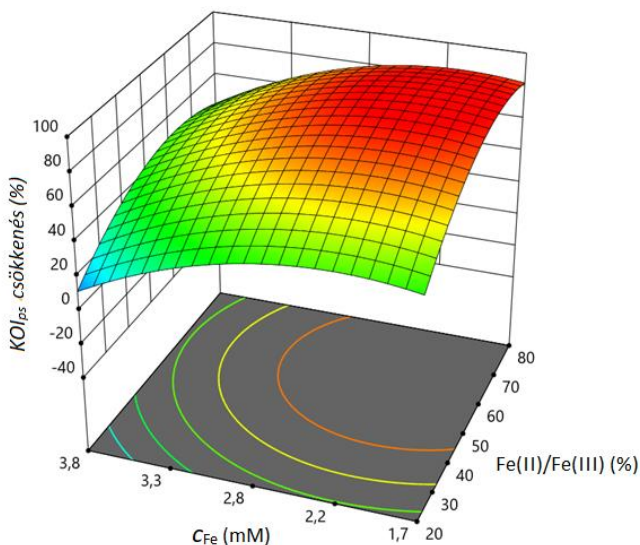


15. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a $Fe(II)/Fe(III)\%$ és az S(IV) koncentráció függvényében.
 $t_{levegő} = 60$ perc, $C_{Fe} = 2,8$ mM, $v_{levegő} = 200$ ml/perc.



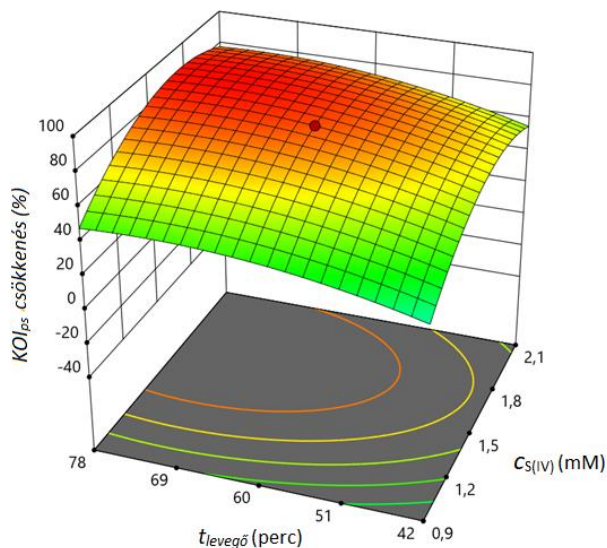
16. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a reakcióidő és a $Fe(II)/Fe(III)\%$ függvényében.

$c_{S(IV)} = 1,5 \text{ mM}$, $c_{Fe} = 2,8 \text{ mM}$, $v_{levegő} = 200 \text{ ml/perc}$.



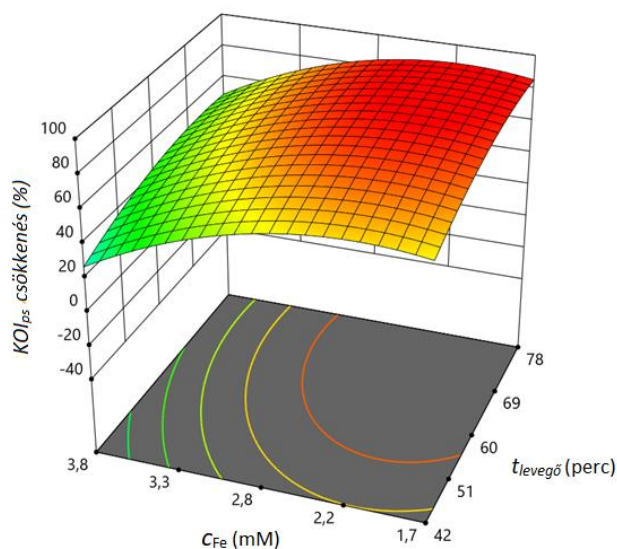
17. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a $Fe(II)/Fe(III)\%$ és a teljes Fe koncentráció függvényében.

$c_{S(IV)} = 1,5 \text{ mM}$, $t_{levegő} = 60 \text{ perc}$, $v_{levegő} = 200 \text{ ml/perc}$.



18. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a reakcióidő és az S(IV) koncentráció függvényében.

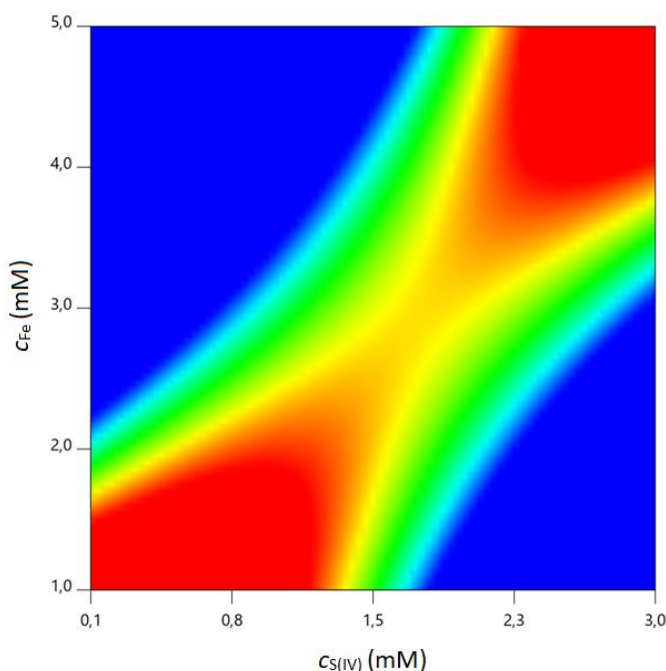
$Fe(II)\%$: 50%, c_{Fe} = 2,8 mM, $v_{levégő}$ = 200 ml/perc.



19. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának válaszfelülete a reakcióidő és a teljes Fe koncentráció függvényében.

$c_{S(IV)}$ = 1,5 mM, $Fe(II)\%$: 50%, $v_{levégő}$ = 200 ml/min.

Az RSM-számítások szintén igazolják a rendszer összetettségét. Amint a 20. ábra mutatja, a KOI_{ps} csökkentés hatékonysága nem monoton módon változik a c_{Fe} és a $c_{S(IV)}$ növelésével. A kontúrdiagram két kedvező régiót (piros zónák) mutat viszonylag kis és nagy reaktáns-koncentrációknál.



20. ábra A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának kontúrdiagramja a teljes Fe koncentráció és az S(IV) koncentráció függvényében. A színek az alábbiak szerint jelzik a csökkentés hatékonyságát, kék: 0 %, piros: nagy (85,4% optimális esetben).

$Fe(II)\% = 20 \%$, $t_{levegő} = 42$ perc, $v_{levegő} = 200$ ml/perc.

A köztes régióhoz tartozó zöld zónában a KOI_{ps} csökkentés hatékonysága romlik, ami arra utal, hogy az S(IV) oxidatív fogyása válik dominánssá a szubsztrátum katalitikus oxidációjával szemben. A 6. táblázatban szereplő eredményekkel összhangban, bizonyos koncentrációtartományokban (kék zónák) egyáltalán nem várható KOI_{ps} csökkenés.

A statisztikai eljárás 0,880-as elvárási szinten (*desirability level*) a következő becsült optimalizált paraméterértékeket eredményezte: $c_{\text{Fe}} = 1,7 \text{ mM}$, $\text{Fe(II)\%} = 20\%$, $c_{\text{S(IV)}} = 0,9 \text{ mM}$ és $t_{\text{levegő}} = 42 \text{ perc}$. Ilyen körülmények között a KOI_{ps} csökkenésének mért és előre jelzett értéke $87,5 \pm 0,02\%$, illetve $85,4\%$. Ez a kiváló egyezés igazolja a modell helytállóságát.

A KOI_{ps} csökkentés hatékonyságának robusztusságát oly módon vizsgáltuk, hogy az optimális paraméterértékek körül a reaktánsok koncentrációját $\pm 20\%$ -kal változtattuk, azonos reakcióidő (42 perc) mellett. A 6. táblázatban feltüntetett eredmények mutattak némi változást, de látható hogy továbbra is kielégítően jó értékeket kaptunk a KOI_{ps} csökkentés hatékonyságra.

6. táblázat A módszer robusztusságának demonstrálása az optimális paraméterértékek $\pm 20\%$ -kal történő változtatásával:

$c_{\text{Fe}} = 1.7 \text{ mM}$, $\text{Fe(II)\%} = 20 \%$, $c_{\text{S(IV)}} = 0,9 \text{ mM}$ és $t_{\text{levegő}} = 42 \text{ perc}$.

$c_{\text{Fe}} \text{ (mM)}$	$\text{Fe(II)\%}$	$c_{\text{S(IV)}} \text{ (mM)}$	$t_{\text{levegő}} \text{ (perc)}$	KOI_{ps} csökkenés (%) (Átlag $\pm$ SD)
1,70	20	0,90	42	$87,5 \pm 0,02$
1,50	20	0,90	42	$82,2 \pm 0,01$
1,90	20	0,90	42	$75,4 \pm 0,01$
1,70	10	0,90	42	$86,3 \pm 0,01$
1,70	30	0,90	42	$79,5 \pm 0,02$
1,70	20	1,08	42	$85,9 \pm 0,02$
1,70	20	0,72	42	$82,2 \pm 0,01$

Ismereteink szerint az itt bemutatott eredmények mutatják az első példát arra, hogy az RSM módszer, a gyakorlati szempontból jelentős vízkezelési folyamatok optimalizálására alkalmazható.

5.3. Felszín alatti nyersvizek KOI_{ps} csökkentésének hatékonysága

A $Fe(II)/Fe(III)$ - $S(IV)$ -levegő oxidatív módszer általános alkalmazhatóságának igazolására a királyhegyesi kútvízre megállapított optimális paraméterértékek mellett vizsgáltunk a KOI_{ps} csökkentés hatékonyságát különböző kutakból származó nyersvizekből. A 7. táblázatban felsoroltuk a különböző nyersvizekre vonatkozó KOI_{ps} csökkentés hatékonyságokat, amelyek $62,0 \pm 0,15\%$ - $88,5 \pm 0,05\%$ között változtak.

7. táblázat A $Fe(II)/Fe(III)$ - $S(IV)$ -levegő rendszer KOI_{ps} csökkentés hatékonysága a különböző forrásvizekben.

Mintavételi helyek	KOI_{ps} (mg/l)	KOI_{ps} csökkenés (%) (Átlag $\pm$ SD)
Apátfalva (3. kút)	$5,21 \pm 0,02$	$88,5 \pm 0,01$
Apátfalva (4. kút)	$6,91 \pm 0,01$	$88,1 \pm 0,02$
Biharkeresztes (3. kút)	$7,88 \pm 0,01$	$62,0 \pm 0,01$
Földeák (3. kút)	$2,70 \pm 0,01$	$85,5 \pm 0,01$
Kismarja (2. kút)	$6,52 \pm 0,02$	$81,8 \pm 0,01$
Makó (1-2-3. kút)	$2,30 \pm 0,01$	$85,4 \pm 0,02$
Nagyér (4. kút)	$3,20 \pm 0,005$	$87,8 \pm 0,01$
Pocsaj (3. kút)	$6,80 \pm 0,01$	$81,0 \pm 0,02$
Pocsaj (4. kút)	$9,18 \pm 0,01$	$82,9 \pm 0,02$

$c_{Fe} = 1,7$ mM, $Fe(II)\% = 20$ %, $c_{S(IV)} = 0,9$ mM $t_{levegő} = 42$ perc, $v_{levegő} = 200$ ml/perc.

Összességében elmondható, hogy a különböző paramétereket ugyan nem optimalizáltuk külön-külön az egyes nyersvizekre, mégis figyelemre méltó KOI_{ps} csökkentés hatékonyságot tapasztaltunk. Ez ismét jelzi ennek az új módszernek a robusztusságát, és bizonyítja, általános alkalmazhatóságát a kútvizekből jelentős mértékű KOI_{ps} csökkentésre, vagyis az ivóvízellátásban felhasznált nyersvizek előkezelésére.

5.4. Toxikus melléktermékek vizsgálata

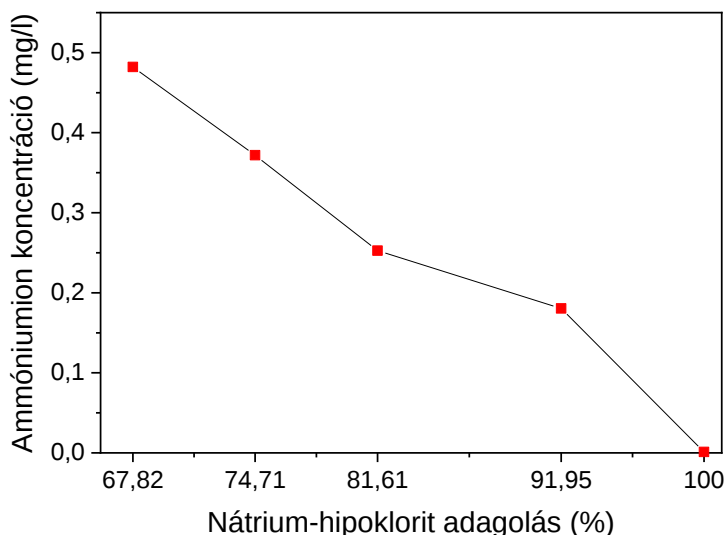
5.4.1. Az ammóniumion-tartalom eltávolítása törésponti klórozással

A törésponti klórozáson alapuló ammóniumion-mentesítés során előfordulhat, hogy a klór aluladagolása esetén a töréspontot nem tudjuk elérni, ezáltal ammóniumionok kerülnek a hálózatba, és klóraminok képződnek, amelyek kellemetlen szagot eredményeznek. Ezzel szemben a klór túlادagolása esetén a maradék szabad klór reakcióba lép a vízben található szerves anyagokkal, ami közegészségügyi kockázatot jelentő THM és AOX vegyületek képződését eredményezi. Ezek a vegyületek a technológia további lépéseiben hozzájárulnak az aktív szén adszorberek és egyéb technológiai elemek gyorsabb kimerüléséhez.

A törésponti klórozáson alapuló ammóniumion-mentesítő technológia esetében tehát alapvető fontosságú az üzemeltetés során alkalmazott klórgáz vagy nátrium-hipoklorit optimális mennyiségének meghatározása és folyamatos ellenőrzése. A törésponti klórozást befolyásoló tényezők a kiindulási ammóniumion-nitrogén tartalom, a pH, a hőmérséklet és az egyéb szerves és szervetlen anyagok.

Annak érdekében, hogy a szükséges elméleti klórigényt pontosan meghatározzuk, mérésorozatot végeztünk a királyhegyesi nyersvízzel. A vízhez adagolt nátrium-hipoklorit koncentrációjának növelése mellett meghatároztuk a vízben maradó ammóniumion koncentrációját (19. ábra).

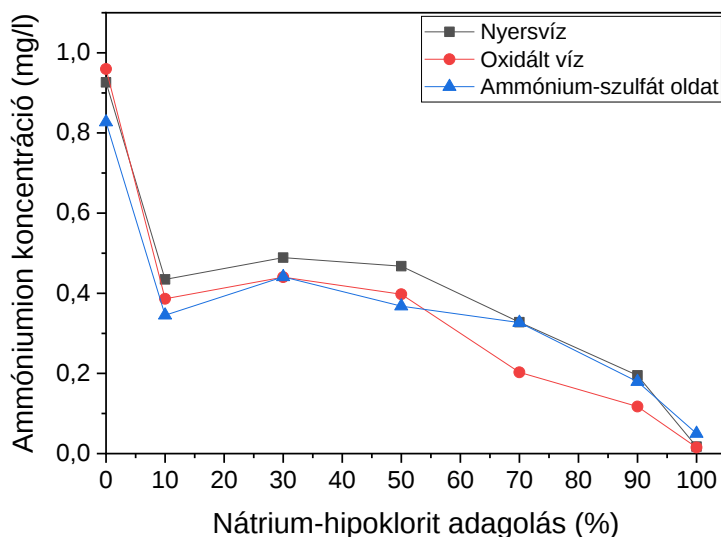
A 21. ábra igazolja, hogy az ammóniumion koncentrációja fokozatosan csökken a nátrium-hipoklorit koncentrációjának növelésével. Az eredmény a 3.2.2. fejezetben említettekkel összhangban alátámasztja, hogy a töréspont eléréséhez a 8,7 : 1 HOCl : NH₄⁺ tömegarányra (100% nátrium-hipoklorit dózis) van szükség. A további kísérletekben ezt a tömegarányt alkalmaztuk.



21. ábra A királyhegyesi nyersvíz 1,4 mg/l ammóniumion koncentrációjának csökkenése az adagolt nátrium-hipoklorit koncentrációjának függvényében, szobahőmérséklet.

HOCl : NH_4^+ tömegarány: 8,7 : 1, ami 100% nátrium-hipoklorit dózisnak felel meg (reakcióidő=90 perc).

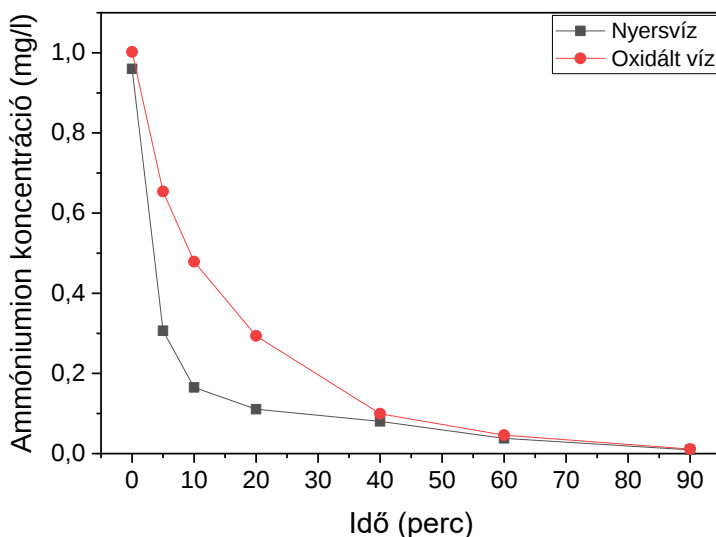
A 22. ábra mutatja be a királyhegyesi klórozott nyers- és oxidált vízből, valamint egy ammónium-szulfát oldatból az ammóniumion eltávolítás mértékét az adagolt nátrium-hipoklorit koncentrációjának függvényében. Várakozásainknak megfelelően, mindhárom minta esetében a töréspont 100% nátrium-hipoklorit hozzáadásánál van (szobahőmérséklet, 90 perc klórozás). Az ammónium-szulfát oldattal történő kísérletsorozat a mátrixmentes közegben lejátszódó klórozási folyamatról ad információt.



22. ábra A királyhegyesi nyers- és oxidált vízből, valamint ammónium-szulfát oldatból az ammóniumion eltávolítása az adagolt nátrium-hipoklorit koncentrációjának a függvényében szobahőmérsékleten.
HOCl : NH_4^+ tömegarány: 8,7 : 1, ami 100% nátrium-hipoklorit dózishoz felel meg (reakció idő=90 perc).

Megállapítható, hogy összességében a háromféle mintában a kapott eredmények hasonló tendenciákat mutatnak. Ugyanakkor 50 %-nál nagyobb nátrium-hipoklorit dózis adagolása mellett az oxidált vízmintából nagyobb az ammóniumion eltávolításának mértéke, mint a másik két mintából. Ugyanakkor 100 % nátrium-hipoklorit hozzáadása után gyakorlatilag minhárom mintából eltávolítható az ammóniumion teljes mennyisége.

A 23. ábra a királyhegyesi nyers- és oxidált víz törésponti klórozásának időfüggését mutatja. Az ábrán jól látható, hogy mind a klórozott nyersvíz és mind a klórozott oxidált víz esetében egyaránt 90 perc reakcióidőre van szükség a töréspont eléréséhez.



23. ábra A királyhegyesi nyers- és oxidált víz törésponti klórozásának időfüggése szobahőmérsékleten.

$\text{HOCl} : \text{NH}_4^+$ tömegarány: 8,7 : 1, ami 100% nátrium-hipoklorit dózissal felel meg.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a törésponti klórmennyiség hozzáadása után a reakció első 40 percében az ammóniumion eltávolítása eltérő sebességgel történik meg a kezeletlen és oxidált nyersvízből. Ez feltehetően azzal magyarázható, hogy az oxidatív kezelés következtében a nyersvízminta KOI_{ps} értéke közel 87%-kal csökkent így a két mintában eltérő mátrixhatás érvényesül. A 23. ábrán az is látható, hogy a kiindulási ammóniumion tartalom mindkét minta esetében közel azonos volt, azaz az oxidatív kezelés nem változtatja meg az ammóniumion koncentrációját.

A kísérletek során vizsgáltuk, hogy a minták pH-ja milyen mértékben változik a klórozás előtt és után. Amint a 8. táblázat is mutatja, mindhárom mintában a pH kissé növekedett a törésponti klórmennyiség hozzáadását követően, amit a nátrium-hipoklorit oldat viszonylag nagy lúgtartalma okoz. A klórozási folyamat szempontjából a legideálisabb körülmény az, amikor a pH 6,5 és 8,5 között van.⁶⁷

8. táblázat A pH-értékek változása a törésponti klórozás előtt és után.

Mintaszám	Nyersvíz		Oxidált víz		Ammónium-szulfát oldat	
	klórozás előtti pH érték	klórozás utáni pH érték	klórozás előtti pH érték	klórozás utáni pH érték	klórozás előtti pH érték	klórozás utáni pH érték
1.	8,16	8,37	8,15	8,35	7,05	7,33
2.	8,15	8,35	8,16	8,35	7,07	7,31
3.	8,16	8,37	8,15	8,34	7,02	7,35
Átlag	8,15	8,36	8,15	8,35	7,05	7,33
Szórás (SD)	0,006	0,01	0,005	0,005	0,03	0,02

Amint a 8. táblázatban látható, a nyersvíz és az oxidált víz pH-értéke gyakorlatilag megegyezett, azaz az oxidatív kezelés a nyersvíz pH-ját nem változtatja meg. Az ammónium-szulfát oldat pH-ját NaOH oldat adagolásával állítottuk be közel semleges értékre.

A 9. táblázatban foglaltuk össze a klórozás előtti és utáni ammóniumion koncentrációkat a háromféle mintában.

9. táblázat Ammóniumion koncentrációk a törésponti klórozás előtt és után (reakcióidő = 24 óra, T = szobahőmérséklet).

Mintaszám	Nyersvíz		Oxidált víz		Ammónium-szulfát oldat	
	klórozás előtti NH_4^+ (mg/l)	klórozás utáni NH_4^+ (mg/l)	klórozás előtti NH_4^+ (mg/l)	klórozás utáni NH_4^+ (mg/l)	klórozás előtti NH_4^+ (mg/l)	klórozás utáni NH_4^+ (mg/l)
1.	1,11	0,05	1,11	0,02	0,86	0,11
2.	1,11	0,04	1,12	0,01	0,87	0,12
3.	1,12	0,05	1,11	0,01	0,86	0,12
Átlag	1,11	0,05	1,11	0,01	0,86	0,12
Szórás (SD)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Az oxidatíván kezelt mintában valamelyest kevesebb ammóniumion marad a kezelést követően. A különbség a kezeletlen nyersvízhez képest nem számottevő. Valamivel nagyobb az eltérés az oxidatíván kezelt mintára és az ammónium-szulfát oldatra kapott eredmények között, amit az oldatok eltérő kiindulási pH-ja is okozhat.

5.4.2. THM és AOX vegyületek eltávolításának vizsgálata

Az elvégzett kísérletek során az elsődleges célunk az volt, hogy megállapítsuk, hogy az alkalmazott oxidatív módszer segítségével, azaz a nyersvíz előkezelése során a szerves anyag csökkentésével párhuzamosan milyen mértékben tudjuk csökkenteni a nyersvizekben a törésponti klórozás után keletkező THM és AOX koncentrációkat. Várakozásaink szerint az előkezelés során a nyersvíz szervesanyag tartalmának csökkentése, valamint a törésponti klórozás optimalizálása egyaránt hozzájárulhat ahhoz, hogy a THM és AOX koncentrációk is csökkenjenek.

Ahhoz, hogy THM, illetve AOX összegző paraméterekben kifejezett halogénezett szerves vegyületek, mint melléktermékek keletkezzenek a víztisztítás során, a nyersvízben előforduló prekursorok jelenlétére van szükség. Alapfeltételezésünk az volt, hogy az oxidatív kezeléssel ezen prekursorok koncentrációját csökkentve a képződő THM és AOX koncentrációkat is csökkenteni tudjuk. Emellett az is lényeges, hogy a klór ne kerüljön túladozásra. A kitermelt nyersvíz magas szervesanyag tartalmának kezelésére tehát az értekezésben már részletesen bemutatott RSM-optimalizált Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő oxidációs módszert alkalmaztuk, mely során az eredmények azt mutatták, hogy a KOI_{ps} csökkenése 86,35-86,49% között volt ($86,43 \pm 0,07\%$). Az előzőkkel összhangban meghatároztuk a királyhegyesi kezeletlen, illetve az oxidatíván kezelt nyersvízben a törésponti klórozás után képződött THM és AOX koncentrációját (10. táblázat).

10. táblázat Az ammóniumion és a klórozási melléktermékek koncentrációja a törésponti klórozás után a királyhegyesi nyers- és oxidált vízben. *

Mintaszám	Nyersvíz			Oxidált víz			A klórozási melléktermékek koncentráció-csökkenése (%)	
	NH_4^+ (mg/l)	AOX (μ g/l)	THM (μ g/l)	NH_4^+ (mg/l)	AOX (μ g/l)	THM (μ g/l)	AOX (%)	THM (%)
KH1	0,01	429,80	21,65	0,01	96,10	8,35	77,64	61,43
KH2	0,01	504,60	45,97	0,01	110,76	4,79	78,05	89,58
KH3	0,02	549,00	38,96	0,01	101,74	5,39	81,47	86,17
Átlag	0,013	494,47	35,53	0,01	102,87	6,18	79,05	79,06
Szórás (SD)	0,006	60,24	12,52	0,00	7,39	1,91	2,10	15,36

* Oxidatív kezelés előtti $KOI_{ps} = 7,02$ mg/l, oxidatív kezelés utáni $KOI_{ps} = 0,89$ mg/l és törésponti klórozás előtti NH_4^+ koncentráció = 1,11 mg/l.

$$*AOX \text{ eltávolítás (\%)} = 100 - (AOX_{\text{oxidáció után}} / AOX_{\text{oxidáció előtt}}) \times 100$$

$$*THM \text{ eltávolítás (\%)} = 100 - (THM_{\text{oxidáció után}} / THM_{\text{oxidáció előtt}}) \times 100$$

Várakozásainkkal összhangban megállapítottuk, hogy a nyersvíz előkezelésére alkalmazott oxidatív eljárás egyik fontos következménye, hogy a törésponti klórozás során lényegesen kevesebb szerves halogénvegyület képződik az előkezeletlen nyersvízhez képest.

Míg a kezeletlen vízben a THM koncentrációja viszonylag közel van a 201/2001. (X.25.) Korm. rendeletben⁶ megadott 50 µg/l-es határértékhez, az oxidatív kezelést követően ez a szennyeződés a határérték 13%-a. Az AOX koncentrációcsökkenés mértéke is kiemelkedően jó.

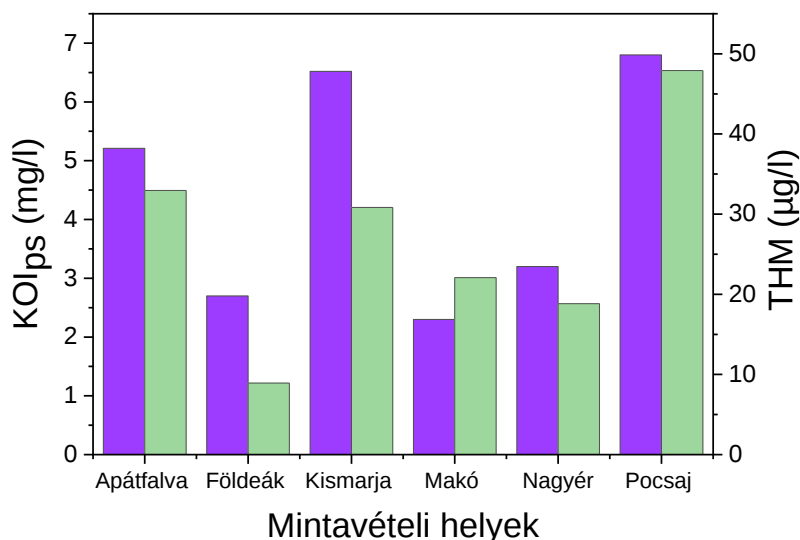
Több az ivóvízellátásban aktívan használt mélyfúrású kút esetében is vizsgáltuk az oxidatív előkezelés hatását a THM és AOX képződésére. Ahogyan az 5.3. fejezetben is említésre került, ezen vizek oxidatív kezelésére a királyhegyesi nyersvízre optimalizált reagenskoncentrációkat alkalmaztuk.

A vizsgált nyersvizeket, azok oxidatív kezelés előtti és utáni KOI_{ps} értékeit, az ammóniumion kezdeti koncentrációját a képződő halogénezett szerves komponensek koncentrációját és azok csökkenését az oxidatív kezelés hatására a 11. táblázat mutatja be. Az egyes minták ammóniumion koncentrációja viszonylag széles határok között változik (0.22 – 1,58 mg/L), ami azt jelenti, hogy az egyes minták esetében a törésponti klórozáshoz szükséges nátrium-hipoklorit koncentrációja is jelentősen különbözik. Emellett a nyersvizekben lévő szerves prekursorok koncentrációjában a különbség 2 – 2,5-szörös.

11. táblázat A vizsgált nyersvizek, azok oxidatív kezelés előtti és utáni KOI_{ps} értékei, az ammóniumion kezdeti koncentrációja a képződő halogénezett szerves komponensek koncentrációja és azok csökkenése az oxidatív kezelés hatására.

Mintavételi helyek	Nyersvíz				Oxidált víz				Klórozási melléktermékek csökkenése (%)	
	KOI_{ps} (mg/l)	klórozás előtti NH_4^+ (mg/l) (Átlag $\pm$ SD)	AOX (µg/l)	THM (µg/l) (Átlag $\pm$ SD)	KOI_{ps} (mg/l)	klórozás előtti NH_4^+ (mg/l) (Átlag $\pm$ SD)	AOX (µg/l)	THM (µg/l) (Átlag $\pm$ SD)	AOX (%)	THM (%) (Átlag $\pm$ SD)
Apátfalva (3. kút)	5,21 $\pm$ 0,02	1,39 $\pm$ 0,01	568,50	32,96 $\pm$ 0,97	0,60 $\pm$ 0,02	1,39 $\pm$ 0,01	150,69	17,66 $\pm$ 0,18	73,49	46,42 $\pm$ 1,15
Földeák (3. kút)	2,70 $\pm$ 0,01	1,58 $\pm$ 0,01	96,70	8,92 $\pm$ 0,04	0,39 $\pm$ 0,01	1,58 $\pm$ 0,01	19,47	2,38 $\pm$ 0,02	79,87	73,32 $\pm$ 0,07
Kismarja (2. kút)	6,52 $\pm$ 0,02	0,71 $\pm$ 0,02	312,40	30,83 $\pm$ 0,09	1,19 $\pm$ 0,01	0,71 $\pm$ 0,02	105,24	11,09 $\pm$ 0,04	66,31	64,03 $\pm$ 0,12
Makó (1-2-3. kút)	2,30 $\pm$ 0,01	1,56 $\pm$ 0,01	226,00	22,08 $\pm$ 0,87	0,36 $\pm$ 0,01	1,56 $\pm$ 0,01	36,04	8,42 $\pm$ 0,06	84,05	61,87 $\pm$ 0,91
Nagyér (4. kút)	3,20 $\pm$ 0,05	0,20 $\pm$ 0,02	158,90	18,83 $\pm$ 0,07	0,39 $\pm$ 0,01	0,20 $\pm$ 0,02	61,50	11,08 $\pm$ 0,68	61,30	41,16 $\pm$ 0,75
Pocsaj (3. kút)	6,80 $\pm$ 0,01	1,22 $\pm$ 0,01	331,80	47,92 $\pm$ 2,74	1,29 $\pm$ 0,02	1,22 $\pm$ 0,01	120,84	14,49 $\pm$ 0,51	63,58	69,76 $\pm$ 3,21

Összességében ennek az a következménye, hogy egyértelmű és szoros korreláció nem állapítható meg a nyersvizek összetétele és a képződő THM és AOX koncentrációja között. Általános trendként azonban az érvényesül, hogy nagyobb szervesanyag tartalom esetén nagyobb mennyiségben képződnek a klórozott szerves komponensek (24. ábra).

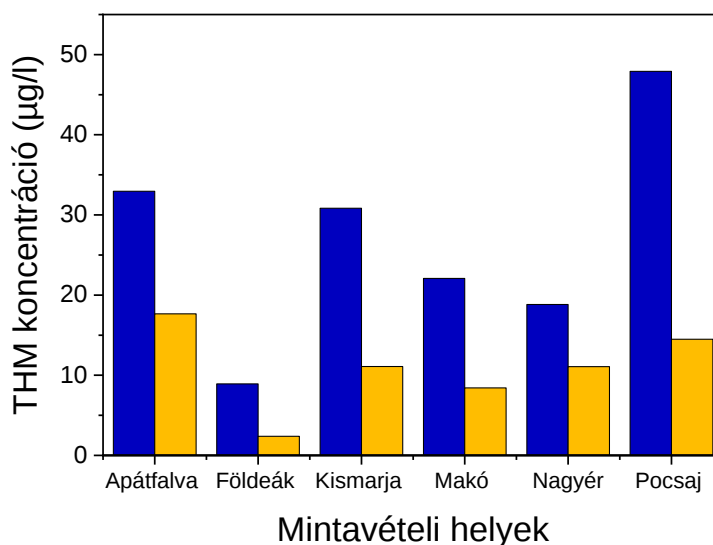


24. ábra A különböző nyersvizek KOI_{ps}-ja és a törésponti klórozás során keletkező THM koncentrációja.

A lila szín: KOI_{ps}, a zöld szín: THM koncentrációk.

HOCl : NH₄⁺ tömegarány: 8,7 : 1, ami 100% nátrium-hipoklorit dózissnak felel meg.

Az oxidatív előkezelés hatására bekövetkező THM koncentrációjának csökkenését a 25. ábra szemlélteti, melyen jól látható, hogy a szerves anyag tartalom jelentős részének oxidatív módszerrel történő eltávolításának eredményeként a THM koncentrációja is jelentős mértékben csökken.

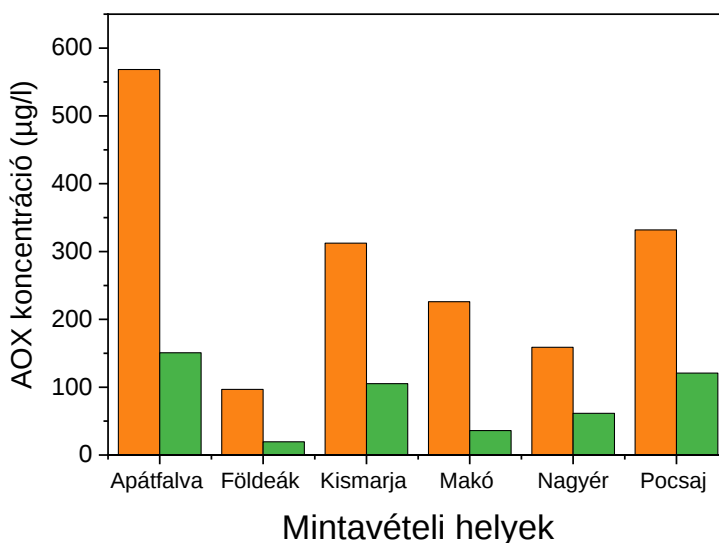


25. ábra THM koncentrációk különböző nyersvíz- és oxidált mintákban törésponti klórozás után.

A kék szín: klórozott nyersvíz, a sárga szín: klórozott oxidált víz.

HOCl : NH₄⁺ tömegarány: 8,7 : 1, ami 100% nátrium-hipoklorit dózissal felel meg.

Az AOX nem egy specifikus vegyületcsaládot jelöl, ezért e vegyületeknek az emberi egészségre gyakorolt hatását nem lehet olyan mértékben egyértelművé tenni, mint a trihalometán-származékokét. Ugyanakkor, amint azt az előzőekben tárgyaltuk, az AOX koncentrációja üzemeltetési okokból is kiemelkedő jelentőséggel bír. Amint az a 26. ábrán jól látható, a szerves anyag tartalom jelentős részének oxidatív módszerrel történő eltávolításának eredményeként az AOX koncentrációja is jelentős mértékben csökken.



26. ábra AOX koncentrációk különböző nyersvíz- és oxidált mintákban törésponti klórozás után.

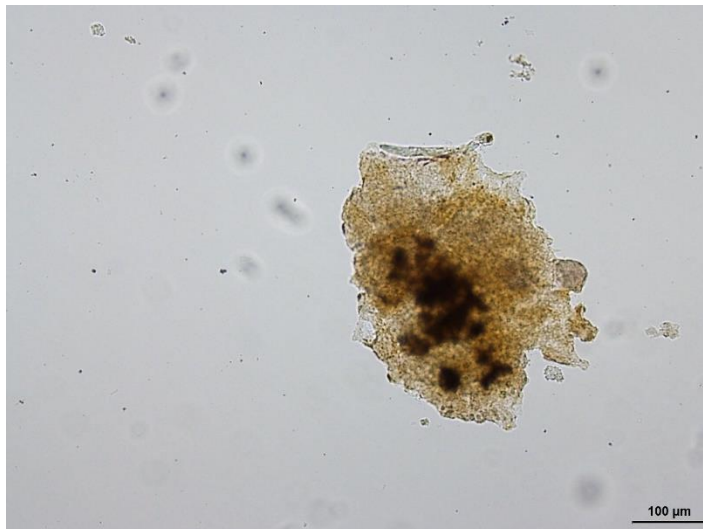
A narancssárga szín: klórozott nyersvíz, a zöld szín: klórozott oxidált víz.
HOCl : NH₄⁺ tömegarány: 8,7 : 1, ami 100% nátrium-hipoklorit dózisnak felel meg.

Megállapítható, hogy ezek az eredmények új lehetőséget kínálnak az ivóvízkezelési eljárások során jelentős problémát okozó THM és AOX koncentrációjának csökkentésére.

5.5. Mikroszkópos biológiai és bakteriológiai vizsgálatok

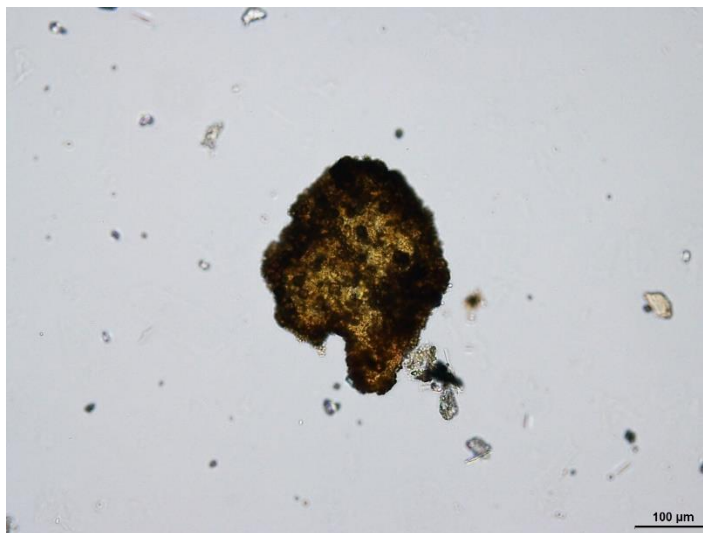
5.5.1. Mikroszkópos biológiai vizsgálatok

A mikroszkópos biológiai vizsgálatok a nyersvizek alapállapot-felmérésében nélkülözhetetlenek, ezért is kell többek között a felszíni vízből előállított víz, a külön jogszabályban meghatározott karszt-, talaj-, és partiszűrészű vízbázisokból származó vizek, sérülékeny vízbázisból nyert vizek, valamint utószennyeződésre hajlamos (pl.: 20 °C fölötti víz hőmérséklet, 0,5 mg/l-nél magasabb ammóniumion tartalom és 5,0 mg/l-nél magasabb KOI_{ps}) vizek esetén rendszeres mikroszkópos biológiai vizsgálatokat végezni. A védett vízadó rétegre telepített fúrt kutak esetében a legnagyobb mértékű szennyezést a beszivárgott talajvíz vagy a felszínről becsurgó víz okozza, ezért a jelen vizsgálatok során kapott információk, rendkívül hasznosak lehetnek a megelőzésében és a kockázatcsökkentésben egyaránt.



27. ábra Mikroszkópos felvétel *nyálkás szervesanyagról (biofilm)* oxidatív kezelés előtt (Berekböszörmény 3. kút 100x-os nagyítás).

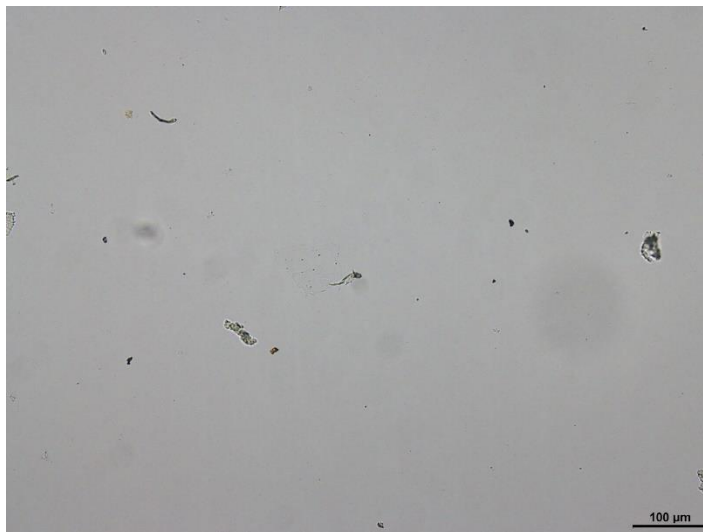
Hivatkozva a 2.3.3. fejezetre, a mikrobiális szennyezések- és a biofilm jelenlétének feltárása és eltávolítása rendkívül fontosnak. A 27-28. ábrák a berekböszörményi és a pocsaji kútvízben azonosított biofilmeket szemléltetik.



28. ábra Mikroszkópos felvétel nyálkás szervesanyagról (biofilm) oxidatív kezelés előtt (Pocsaj 3. kút 200x-os nagyítás).

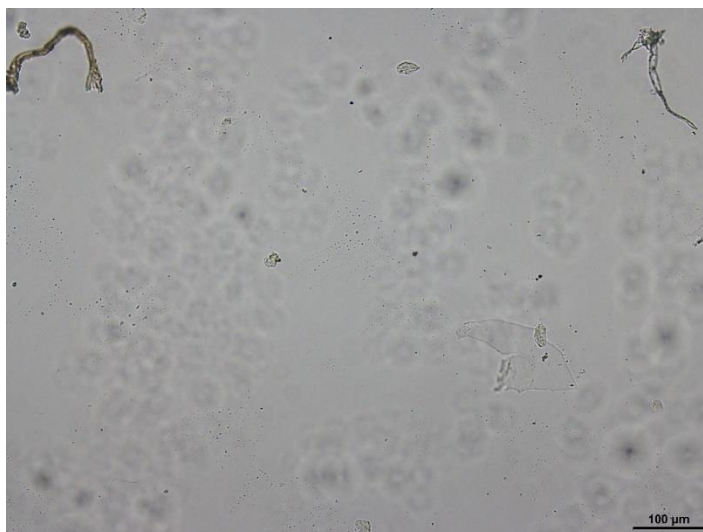
Kísérleteink során célunk volt annak értékelése, hogy a vizsgált nyersvizekben azonosított biofilmre milyen hatással van az általunk alkalmazott Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő oxidatív rendszer.

A 29-30. ábrán az oxidálás utáni berekböszörményi és pocsaji kezelt víz mikroszkópos felvételeit láthatjuk. Az eredmények azt mutatják, hogy mindkét település esetében hatásos volt az oxidatív kezelés, mivel az oxidáció utáni mikroszkópos felvételek már nem mutattak biofilm jelenlétére utaló nyomokat.



29. ábra Mikroszkópos felvétel a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerrel történt oxidatív kezelés után (Berekbőszörmény 3. kút 100x-os nagyítás).

Ezek alapján sikerült igazolnunk, hogy az ivóvíztisztítás első lépéseként a nyersvizek előkezelése során, nem csak a magas szervesanyag tartalom csökkentésére van lehetőségünk a kifejlesztett oxidatív módszerrel, hanem a nyersvízben esetlegesen jelenlévő biofilm mennyisége is csökkenthető.



30. ábra Mikroszkópos felvétel a Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerrel történt oxidatív kezelés után (Pocsaj 3. kút 200x-os nagyítás).

Annak ellenére, hogy a biofilmek szinte mindenütt jelen vannak, sajnos kevés tanulmány foglalkozik a felszín alatti vizekben jelenlévő biofilm hatásával. A mikroszkópos vizsgálatok során fontos volt azt is figyelemmel kísérnünk, hogy a fűrt kutakból kitermelt nyersvizekben gyakori lehet a nyálkás telepeket alkotó vas- és mangánbaktériumok előfordulása, amelyek képesek olyan környezetet teremteni maguk körül, ahol egyéb protozoonok is nagyon könnyen meg tudnak telepedni.

A fonalas vasbaktériumok többsejtűek, számos egyedi sejt alkot egy fonalat. Hazánkban a leggyakrabban előforduló szervezetek között említhető a *Gallionella* spp. a *Leptothrix*-fajok és a *Crenothrix polyspora*. Egyes fajoknál a fonalat egy hüvely veszi körül, mely fehérje természetű alapszerkezetből áll, melyre vas-hidroxid rakódik. A biofilmekben gyakran előfordul a *Crenothrix polyspora* fonalas vasbaktérium, mely előszeretettel szaporodik a biofilm hártvás bevonatában.¹²⁸

A *Crenothrix* néven ismert "óriásbaktérium" kémiai és biológiai vonatkozásai sok érdekes sajátosságot mutatnak, ilyen például a termékeny spóráképződés, amiről a *polyspora* nevet is kapta. Főként talajvizekben, illetve olyan víznyerő területeken jellemző az előfordulása, ahol a nyersvíz mangán- és vastartalma eléri a 0,1 és 0,2 mg/l-t. Energia-szükségletüket a vas- és mangánbaktériumok egyaránt kemoszintézissel, a $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$, illetve a $\text{Mn}^{++} \rightarrow \text{Mn}^{+++}$ redoxireakciókból nyerik. Ezen reakciók eredményeként a vas és mangán kolloidális formába kerül, ami a baktériumok számára értéktelen. Azonban a kiüledő vas-csapadék képes adszorbeálni egészségre káros anyagokat (pl. arzén, ólom), így akár eseti határérték túllépést és egészségkockázatot is okozva, míg a mangán nagy mennyiségben (0,7 mg/l felett) idegrendszeri problémákat eredményezhet, ezáltal veszélyeztetve az ivóvíz minőségét.

A magas szervesanyag tartalom, a fény hiánya is azon gyakori feltételek közé tartozik, melyek egyaránt kedveznek a biofilmek növekedésének.¹²⁹ A nyálkás, fehéres és barnásfekete bevonatot alkotó fonalas baktériumok képesek az ivóvizet élvezhetetlenné tenni, valamint tömegesen elszaporodva a szűk átmérőjű csővezetéseket is eltömíthetik. A *Crenothrix polyspora* a berlini Tegel vízellátásának súlyos szennyeződését okozta 1878-ban, ami a vízellátást biztosító Tegel-tó közelében található mélyfúrású kutak felhagyását eredményezte. 1887-ben pedig komoly gondokat okozott egy rotterdami homokszűrő vizében, amely a Maas folyóból nyerte a vízutánpótlását.¹³⁰

A *Crenothrix polyspora* fonalas baktériumok tokjában, hüvelyében rozsdavörös-barnás árnyalatú csapadékok válnak ki, majd ezek a nyélben halmozódnak fel. Ezek alapvetően az egészségre nem jelentenek veszélyt, azonban kellemetlen szagot okoznak, és nem utolsósorban hozzájárulnak az ivóvízvezeték korróziójához a keletkező anyagcseretermékek - vas (Fe^{2+}) oxidok - miatt.⁶³ Pangó vizek, áramlási holtterek kedveznek szaporodásuknak, életükhöz kétértékű vas- és mangánvegyületek, szervesanyagok, és oxigén szükségesek. Fontos tehát, hogy megelőzzük a *Crenothrix polyspora* vasbaktérium növekedését, illetve ha a számuk meghaladja a kormányrendelet által megadott határértéket (2×10^4 szám/l), akkor a számuk csökkentése érdekében, mindenképpen szükséges a beavatkozás.

A 31. ábrán a biharkeresztesi 2. kútból sterilen vételezett nyersvíz mikroszkópos felvétele látható, amelyen egyértelműen kirajzolódik az előbb említett *Crenothrix polyspora* vasbaktérium 200x-os nagyítás mellett.



31. ábra Mikroszkópos felvétel egy *Crenothrix polyspora* vasbaktériumról (Biharkeresztes 2. kút oxidatív kezelés előtt, 200x-os nagyítás).

A kísérletek során kapott eredmények azt mutatják, hogy a *Crenothrix polyspora* vasbaktériumot tartalmazó biharkeresztesi 2. kút nyersvize az oxidatív kezelés után a mikroszkópos vizsgálatok alapján már nem tartalmazott ilyen típusú vasbaktériumot, ezáltal az alkalmazott oxidatív kezelés hatásosnak bizonyult. A mikroszkópos biológiai vizsgálatok során szintén a Biharkeresztesről származó nyersvízben a *Crenothrix polyspora* vasbaktérium mellett egy zooplanktont is detektáltunk.

A 32. ábrán a biharkeresztesi 2. kútból vételezett nyersvíz mikroszkópos felvételén 200x-os nagyítás mellett egy kerekeshéreg (*Rotatoria*) látható. A felszín alatti vízben a *Rotatoria* jelenléte abból adódhat, hogy azokon a helyeken, ahol mélyfúrású kutak segítségével nyernek ki vizet nincs szemcsés anyagú szűrő és számos esetben nincs kontakt-medence sem, ahol a derítőszer bekeverése megvalósítható lenne.



32. ábra Mikroszkópos felvétel egy *Rotatoria*-ról (kerekeseféregről)
(Biharkeresztes 2. kút oxidatív kezelés előtt 200x-os nagyítás).

Emiatt a felszín alatti vízmintában megjelenő féregszám a mélyfúrású kutak szűrőbetétjének nem megfelelő minőségével, a nem megfelelően tervezett szűrővisszamosással vagy a levegőztetés során történő elszennyeződéssel, továbbá a táplálékforrásként szolgáló baktériumok jelenlétével egyaránt összefüggésben állhat. Ahogyan a biofilmek esetében kialakított kémiai ellenálló mátrix, úgy a férgek petéi és a kifejlett egyedek kutikulája (a kültakaró külső része) is rendkívül ellenálló a kémiai fertőtlenítőszerrel szemben. A biharkeresztesi mintában megfigyelt *Rotatoria* tehát képes az ún. betokozódásra (kriptobiózisra), melynek során a kültakaróját megvastagítja, majd egy hosszú nyugalmi állapotba kerül.

Ebben a nyugalmi állapotban a *Rotatoria* nem mutat életjeleket, ami segíti a túlélését, valamint a környezeti stressz időszakainak átvészelését is. Azonban a kedvezőtlen körülmények megszűnésével, mint pl. a víz fertőtlenítése, az életfolyamatok szinte azonnal újraindulnak.

A mikroszkópos biológiai vizsgálatok alapján tehát a nyersvízminták közül a biharkeresztesi 2. kútban azonosított *Crenothrix polyspora* a vas- és mangánbaktériumok csoportjába tartozik, és a kísérlet során azonosított mennyisége 60 szám/l volt a vizsgált nyersvízben, melynek a rendeletben megfogalmazott határértéke 2×10^4 szám/l. A *Rotatoria* az egyéb férgek csoportjába tartozik, melyből 1 szám/l-t azonosítottunk, ami meghaladja a rendeletben meghatározott 0 szám/l határértéket. Így a biharkeresztesi nyersvizet a mikroszkópos biológiai vizsgálatok alapján kifogásolt minőségűnek kell tekintenünk, még abban az esetben is, ha a nyersvíz bakteriológiai vizsgálatainak eredményei megfelelnek a rendeletben megfogalmazott határértékeknek (13. táblázat).

Összességében vizsgáltuk a nyersvízminták mikrobiológiai minőségét, illetve azt, hogy az alkalmazott oxidatív módszer mennyire hatásos az azonosított élőlények eltávolításában.

5.5.2. Bakteriológiai vizsgálatok

A bakteriológiai szennyezettség felderítésére és értékelésére többek között olyan mikrobiológiai vízminőségi jellemzők állnak a rendelkezésünkre, mint az *Escherichia coli* (*E. coli*), a *Coliform* baktériumok, az *Enterococcus*ok, a *Pseudomonas aeruginosa* és a 22°C-on és 37°C-on növekvő baktériumok telepszáma. A felszín alatti vízben való jelenlétük feltételezhetően a szennyező anyagok víztartó rétegbe történő bejutásával függ össze.

A kísérletek során célunk volt megvizsgálni, hogy az ivóvízellátáshoz felhasznált nyersvizek bizonyos bakteriológiai paraméterei milyen mértékben azonosíthatóak, illetve az alkalmazott Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerrel az esetlegesen jelenlévő bakteriológiai szennyezőket milyen mértékben tudjuk csökkenteni vagy eltávolítani.

A bakteriológiai vizsgálatokhoz ugyanazon településekről érkező nyersvízmintákat használtunk, mint a mikroszkópos biológiai vizsgálatok során. A különböző helyekről érkezett nyersvizekkel végzett méréseink kiterjedtek többek között a *Coliform* baktériumok, az *E. coli*, valamint a 22°C-on és 37°C-on növekvő baktériumok telepszámának elemzésére. A három különböző településről származó nyersvíz esetében a bakteriológiai vizsgálatok azt mutatták, hogy a pocsaji és berekböszörményi kutak esetében jelentkeztek kiugró értékek a szerves tápanyagtartalmú táptalajon 22°C-on és 37°C-on tenyésztendő baktériumok telepszámának vizsgálata során. Azonban a *Coliform* baktériumok és az *E. coli* komponens tekintetében egyik kút esetében sem merült fel probléma, ami azt jelenti, hogy a víztartó rétegeket nem fenyegeti komoly természetes vagy antropogén eredetű szennyezés.

12. táblázat A pocsaji vízminta bakteriológiai vizsgálata oxidálás előtt és után.

Vizsgált komponens	Nyersvíz (mért érték)	Oxidált víz (mért érték)	Határérték
<i>Coliform</i> baktériumok	0 szám/100 ml	0 szám/100 ml	0
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	0 szám/100 ml	0 szám/100 ml	0
Telepszám 37°C-on	50/ml	2/ml	20/ml
Telepszám 22°C-on	42/ml	0/ml	100/ml

A 12. táblázatban a Pocsajról származó nyersvíz bakteriológiai vizsgálatának eredményei láthatóak az oxidatív kezelés előtt és után. A 37°C-on növekvő baktériumok telepszáma esetében a sterilen vételezett, oxidatív kezelés előtti nyersvízben detektált érték 50/ml volt, ami több mint kétszerese a kormányrendeletben megfogalmazott 20/ml határértéknek. A magas baktériumszámot okozhatja többek között a víztermelő szivattyúk időszakos üzemeltetése, de utalhat biofilm kialakulására is, amit a pocsaji nyersvíz mikroszkópos biológiai vizsgálata is alátámasztanak (28. ábra).

A kísérletek során az alkalmazott oxidatív kezelést követően a mért 50/ml érték lecsökkent 2/ml-re, ami 96 %-os eltávolítást eredményezett. A sterilen vételezett, kezeletlen nyersvízben a 22°C-on nöövő baktériumok telepszáma 42/ml volt, ami nem lépte át a rendeletben megfogalmazott 100/ml határértéket, azonban az oxidatív kezeléssel teljes egészében eltávolítottuk ezeket a baktériumokat.

A 13. táblázatban a Biharkeresztesről származó nyersvíz bakteriológiai vizsgálatának eredményei láthatóak az oxidatív kezelés előtt és után. A kísérleteink során a sterilen vételezett nyersvízben sem *Coliform baktériumokat*, sem *E. coli-t* nem azonosítottunk. Illetve a 22°C-on és 37°C-on tenyésztethető baktériumok telepszámának vizsgálata során kapott eredmények (0/ml) is egyértelműen megfelelnek a rendeletben megfogalmazott határértékeknek.

13. táblázat A biharkeresztesi vízminta bakteriológiai vizsgálata oxidálás előtt és után.

Vizsgált komponens	Nyersvíz (mért érték)	Oxidált víz (mért érték)	Határérték
<i>Coliform baktériumok</i>	0 szám/100 ml	0 szám/100 ml	0
<i>Escherichia coli (E. coli)</i>	0 szám/100 ml	0 szám/100 ml	0
<i>Telepszám 37°C-on</i>	0/ml	0/ml	20/ml
<i>Telepszám 22°C-on</i>	0/ml	0/ml	100/ml

Azonban, ahogy fentebb már leírtuk a biharkeresztesi nyersvíz mikroszkópos biológiai vizsgálata során azonosított *Rotatoria* (32. ábra) miatt kifogásolt minőségűnek kell tekinteni a nyersvizet, még abban az esetben is, ha a bakteriológiai vizsgálatok alapján minden érték megfelel az előírt határértékeknek.

A 14. táblázat a Berekböszörményből származó sterilen vételezett nyersvíz és az oxidatív kezelés utáni víz bakteriológiai vizsgálatának eredményeit mutatja.

14. táblázat A berekböszörményi vízminta bakteriológiai vizsgálata oxidálás előtt és után.

Vizsgált komponens	Nyersvíz (mért érték)	Oxidált víz (mért érték)	Határérték
<i>Coliform baktériumok</i>	0 szám/100 ml	0 szám/100 ml	0
<i>Escherichia coli (E. coli)</i>	0 szám/100 ml	0 szám/100 ml	0
<i>Telepszám 37°C-on</i>	195/ml	0/ml	20/ml
<i>Telepszám 22°C-on</i>	260/ml	2/ml	100/ml

Mind a 22°C-on és mind a 37°C-on növény baktériumok telepszáma esetében a sterilen vételezett, kezeletlen nyersvízben mért értékek túllépték a rendeletben megfogalmazott határértékeket. A 37°C-on növény baktériumok telepszáma 195/ml, ami a kormányrendeletben előírt 20/ml határérték több mint 9-szerese. A 22°C-on növény baktériumok telepszáma pedig 260/ml, ami az előírt 100/ml határérték több mint 2-szerese.

A berekböszörményi kútvíz megnövekedett telepszámának mennyisége mindkét hőmérsékleten általában biofilm kialakulására vagy lokálisan jelentkező problémára utalhat. A mikroszkópos biológiai vizsgálatok csakúgy, mint a pocsaji nyersvízminta esetében, itt is alátámasztják a biofilm jelenlétét (27. ábra). Ha az ivóvíztisztítási technológia esetleges további pontjain (gerincvezeték és/vagy belső elosztóhálózat) megnövekedett telepszámot észlelünk, akkor az akár egy utószaporodás eredménye is lehet, de utalhat technológiai/fertőtlenítési problémára is.

Ezek a baktériumok általában az egészségre többnyire ártalmatlanok, azonban akadnak közöttük olyan opportunistá kórokozó szervezetek is, melyek elsősorban legyengült immunállapotú embereknel okozhatnak különböző megbetegedéseket. Túlzott elszaporodásuk íz-, illetve szagproblémákkal is járhat, de általában azonnali fertőtlenítés nem indokolt az esetükben.

Azonban mindenképpen mérlegelni kell, hogy ha mégis az azonnali fertőtlenítés vagy a megnövelt fertőtlenítőszer-dózis mellett döntünk, akkor az a klórozási melléktermékek képződése révén nem jár-e nagyobb egészségkockázattal. Az alkalmazott Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-levegő rendszerrel történő oxidatív kezelés során a 37°C-on mért telepszámot teljes egészében eltávolítottuk, míg a 22°C-on mért telepszámot 2/ml-re csökkentettük.

Az eredmények igazolják, hogy az alkalmazott oxidatív kezeléssel az előkezelt nyersvíz biológiailag stabilabbá válik, ami elősegíti az elosztóhálózatokban az esetleges bakteriális növekedés minimalizálását.

6. AZ OXIDATÍV MÓDSZER BEVEZETÉSE A VÍZKEZELÉSI TECHNOLÓGIÁKBA

Fontosnak tartjuk kiemelni, hogy az általunk alkalmazott oxidatív módszer nem a klórozás alternatívája. Azt ugyanis jellemzően törésponti klórozásra és nem a szerves komponensek oxidációjára használják. Az általunk alkalmazott módszer lehetőséget kínál a további fertőtlenítési eljárások előtti előkezelésre.

A módszer egyértelmű előnye, hogy a jelenleg alkalmazott gyakorlati eljárásokhoz képest jobb és megbízhatóbb minőségű víz állítható elő. A költségvonzat becsléséhez nincsenek adatok, erre a módszer gyakorlati alkalmazása adna lehetőséget. A módszerrel a KOI_{ps} csökkentéséhez viszonylag olcsó és könnyen beszerezhető vegyszerekre van szükség és egyéb technológiai lépések költsége is egyértelműen csökken (AOX és THM koncentráció eltávolítása).

A felmerülő költségeket alapvetően a nyersvíz minősége határozza meg, ezért azok vízművenként változnak. A módszer technológiai bevezetése során azt kell mérlegelni, hogy más módszerekkel (pelyhesítés, koagulálás, más oxidálószer használata) elérhető-e, és ha igen milyen vegyszerszükséglettel a klórozott vegyületek képződésének azonos hatékonyságú csökkentése. A vízművektől kapott információk szerint valójában megbízható és általánosan alkalmazható módszerek nincsenek a THM és AOX eltávolítására.

Korábban a munkám során tanulmányozott nyersvizek esetében a DE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken igazolták, hogy a királyhegyesi nyersvízben permanganátos oxidációval a KOI_{ps} , azaz a halogénezett melléktermékek prekursorainak koncentrációja megfelelő mértékben nem csökkenthető.

Amennyiben az elfogadható minőségű ivóvíz előállításához nincs alternatív lehetőség, az alapvető kérdés az, hogy az oxidatív eljárás költséghatékonysága hogyan növelhető. Ennek a tisztázásra szintén a módszer technológiai bevezetését követően lenne lehetőség.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

A nyersvizek kémiai oxigénigényben (KOI_{ps}) kifejezett szerves szennyezettsége komoly kihívást jelent az ivóvízkezelő üzemek számára. Az értekezésben bemutatott módszer a korábban alkalmazott más technikákkal szemben hatékony alternatívát kínál a KOI_{ps} csökkentésére. Munkánk során részletesen tanulmányoztuk a $Fe(II)/Fe(III)$ - $S(IV)$ -levegő oxidatív rendszer alkalmazhatóságát vízkezelési eljárásokban, ami a ma ismert egyik leghatékonyabb, ugyanakkor környezetbarát oxidáló és fertőtlenítő módszer.

Az eljárás fő előnye, hogy az alkalmazott reagensekből csak kis toxicitású termékek – vas(III) és szulfátion – keletkeznek. A vas csapadékká alakul, amely a vízkezelési technológia későbbi lépéseiben eltávolítható, a hozzáadott $S(IV)$ pedig a folyamat során teljes mértékben oxidálódik szulfátionná. Kiemelt jelentőséggel bír, hogy a kezelés után a reagensek és a végtermékek koncentrációja jóval a szabályozási határérték alatt marad. A kísérletek során a nyersvizeket úgy használtuk fel, ahogyan azt megkaptuk, azaz a nagyhatékonyságú KOI_{ps} csökkentéséhez nincs szükség előkezelésre.

Az oxidatív kezelés alkalmazása az ivóvízkezelés korai szakaszában egyértelműen csökkenti az antagonisták kialakulásának kockázatát a teljes technológia további lépéseiben. Igazoltuk, hogy a rendszer fertőtlenítő hatása révén különböző klór-rezisztens szennyező mikroorganizmusok inaktiválása is megvalósul a nyersvizek oxidatív előkezelésével.

Az általunk végzett vizsgálatok alapkutatás jellegűek, de eredményeink alapján megállapítható, hogy a szervesanyag tartalom jelentős részét eltávolító oxidatív kezelés után, a törésponti klórozás során képződő káros melléktermékek koncentrációja jelentős mértékben csökken.

Az alkalmazott oxidatív rendszerrel tehát lehetőség van az ivóvíz minőségének javítására, valamint a hálózaton jelentkező ún. másodlagos vízminőségi problémák és a környezetterhelés csökkentésére.

Ismereteink szerint ilyen eljárást még nem alkalmaztak az ivóvízkezelésben, amit a vízügyi szakemberektől származó információk is alátámasztanak. A doktori kutatómunka újdonságtartalma a szakirodalomban szereplő információkkal összevetve tehát egyértelműen az, hogy a kén(IV) alapú oxidatív rendszerekkel korábban csak jól definiált célvegyületeket oxidáltak a nyersvíz sajátságaitól lényegesen eltérő körülmények között pl.: a mangán eltávolítása katalitikus oxidációval. Az általunk alkalmazott módszert oxidálható szerves szennyezők nyersvízből történő eltávolítására még nem használták. A módszer jelentőségét az adja, hogy közönséges vegyszerekkel megvalósítható, és az alkalmazott reagensekből csak kis toxicitású termékek keletkeznek, melyek eltávolíthatók, ezáltal megvalósul a víz környezetbarát kezelése.

8. SUMMARY

Chemical oxygen demand (COD) in source waters presents a major challenge for drinking water treatment plants. The method presented in the dissertation offers a versatile alternative for decreasing COD compared to other techniques used earlier. In our work, we have thoroughly studied the Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-air oxidative system, which is one of the most efficient, yet environmentally friendly oxidant and disinfectant has known today.

The main advantage of this process is that only harmless compounds form from the applied reagents: iron(III) and sulfate ion. Iron is transferred into precipitate which can be removed in later steps of the water treatment technology and the added sulfur(IV) is completely oxidized to sulfate ion in the process. Most importantly, the concentrations of the reagents and the final products are far below the regulatory limits after the treatment. In this study, the source water was used as received, i.e. no pretreatment is required to achieve high-efficiency COD removal.

The use of Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-air treatment in the early stage of drinking water production is also expected to reduce the risk of the formation of antagonistic products in further steps of the overall technology. Furthermore, it has been confirmed that the disinfecting activity of the of Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-air system can efficiently be used to inactivate various chlorine-resistant pollutant microorganisms during the pretreatment of source waters.

Our studies are of a basic research by nature. Nevertheless, the results show that after oxidative treatment, which removes a significant part of the organic pollutants, the concentration of harmful by-products is significantly reduced during the breakpoint chlorination process.

Therefore, the oxidative system used in this study has high potential in water treatment technologies for improving water quality, preventing secondary water quality problems in the water distribution network and reducing environmental pollution.

To our knowledge, such a process has not yet been used in drinking water treatment, as confirmed by information from water experts. The novelty of the doctoral research work is therefore clearly that sulphur (IV)-based oxidative systems have previously only been used to oxidise well-defined target compounds under conditions that differ significantly from the properties of raw water, e.g.: removal of manganese by catalytic oxidation. The method developed here has not yet been used to remove oxidizable organic contaminants from raw water. The importance of the method lies in the fact that it requires unexpensive common chemicals and only low toxicity products are produced that can be removed, thus achieving environmentally friendly treatment of water.

9. IRODALOMJEGYZÉK

1. 123/1997. (VII. 18.) Korm. rendelet a vízbázisok, a távlati vízbázisok, valamint az ivóvízellátást szolgáló vízellátási létesítmények védelméről. In Magyarország, 1997.
2. Országos, V. F. *Magyarország Vízügyi-Gazdálkodási Terve 2021*; Budapest, 2020.
3. Ivóvízbázisok Magyarországon. <https://enfo.hu/node/3176> (2022-03-14),
4. AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS 2000/60/EK IRÁNYELVE - a vízpolitika terén a közösségi fellépés kereteinek meghatározásáról. In 2000; p 141.
5. Igazgatóság, K.-T.-v. V. *Jelentős vízgazdálkodási kérdések - Tisza részvízügyi*; Szolnok, 2020.
6. 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről. In Magyarország, 2001.
7. 98/83/EK irányelv az emberi fogyasztásra szánt víz minőségéről. In 1998.
8. 16/2016. (V. 12.) BM rendelet a közcélú ivóvízművek, valamint a közcélú szennyvízelvezető és -tisztító művek üzemeltetése során teljesítendő vízügyi és vízvédelmi szakmai követelményekről, vizsgálatok köréről, valamint adatszolgáltatás tartalmáról. In Magyarország, 2016.
9. KEHOP-2.1.6 Felhívás regionális ivóvízellátó hálózatok átalakítására, fejlesztésére, Széchenyi 2020. <https://www.palyazat.gov.hu/kehops-216-felhvs-regionlis-ivvzelt-hlzatok-talaksra-fejlesztsre>
10. Huang, Y.; Du, Y.; Ma, T.; Deng, Y.; Tao, Y.; Xu, Y.; Leng, Z., Dissolved organic matter characterization in high and low ammonium groundwater of Dongting Plain, central China. *Ecotoxicol Environ Saf* **2021**, *208*, 111779.
11. Böhlke, J. K.; Smith, R. L.; Miller, D. N., Ammonium transport and reaction in contaminated groundwater: Application of isotope tracers and isotope fractionation studies. *Water Resources Research* **2006**, *42*, (5).

12. Brandt, M. J.; Johnson, K. M.; Elphinston, A. J.; Ratnayaka, D. D., Chapter 10 - Specialized and Advanced Water Treatment Processes. In *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*, Brandt, M. J.; Johnson, K. M.; Elphinston, A. J.; Ratnayaka, D. D., Eds. Butterworth-Heinemann: Boston, 2017; pp 407-473.
13. Bai, M.; Yu, Y.; Cheng, J.; Ji, Z.; Li, J., OH degraded 2-Methylisoborneol during the removal of algae-laden water in a drinking water treatment system: Comparison with ClO₂. *Chemosphere* **2019**, 236, 124342.
14. Cabral, J. P., Water microbiology. Bacterial pathogens and water. *Int J Environ Res Public Health* **2010**, 7, (10), 3657-703.
15. Latchmore, T.; Hynds, P.; Brown, R. S.; Schuster-Wallace, C.; Dickson-Anderson, S.; McDermott, K.; Majury, A., Analysis of a large spatiotemporal groundwater quality dataset, Ontario 2010-2017: Informing human health risk assessment and testing guidance for private drinking water wells. *Sci. Total Environ.* **2020**, 738, 140382.
16. Lipczynska-Kochany, E., Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review. *Chemosphere* **2018**, 202, 420-437.
17. Schmoll, O.; Howard, G.; Chilton, J.; Chorus, I., Protecting groundwater for health: Managing the quality of drinking-water sources. In WHO, IWA Publishing: London, UK, 2006.
18. Perminova, I. V.; Frimmel, F. H.; Kovalevskii, D. V.; Abbt-Braun, G.; Kudryavtsev, A. V.; Hesse, S., Development of a Predictive Model for Calculation of Molecular Weight of Humic Substances. *Water research* **1998**, 32, (3), 872-881.
19. Rajca, M.; Bodzek, M., Kinetics of fulvic and humic acids photodegradation in water solutions. *Separation and Purification Technology* **2013**, 120, 35-42.
20. Pham, D. M.; Kasai, T.; Yamaura, M.; Katayama, A., Humin: No longer inactive natural organic matter. *Chemosphere* **2021**, 269, 128697.
21. McDonald, S.; Bishop, A. G.; Prenzler, P. D.; Robards, K., Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica chimica acta* **2004**, 527, (2), 105-124.

22. Stevenson, F. J.; Butler, J. H. A., Chemistry of Humic Acids and Related Pigments. In *Organic Geochemistry: Methods and Results*, Eglinton, G.; Murphy, M. T. J., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1969; pp 534-557.
23. Schulten, H. R.; Schnitzer, M., A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* **1993**, *80*, (1), 29-30.
24. Stevenson, F. J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons: New York, 1982.
25. Mokhtar Kamal, N. H.; Muhamad Jeffri, N. I.; Abdul Aziz, H., Effectiveness of Trihalomethane (THM) Precursors Removal in Groundwater Using Coagulant-Disinfectant. *International Journal of Integrated Engineering* **2019**, *11*, (2).
26. Matilainen, A.; Sillanpaa, M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* **2010**, *80*, 351-65.
27. Mazhar, M. A.; Khan, N. A.; Ahmed, S.; Khan, A. H.; Hussain, A.; Rahisuddin; Changani, F.; Yousefi, M.; Ahmadi, S.; Vambol, V., Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water – A review. *J. Clean. Prod.* **2020**, *273*, 123159.
28. Postigo, C.; Andersson, A.; Harir, M.; Bastviken, D.; Gonsior, M.; Schmitt-Kopplin, P.; Gago-Ferrero, P.; Ahrens, L.; Ahrens, L.; Wiberg, K., Unraveling the chemodiversity of halogenated disinfection by-products formed during drinking water treatment using target and non-target screening tools. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *401*, 123681.
29. Xu, R.; Xie, Y.; Tian, J.; Chen, L., Adsorbable organic halogens in contaminated water environment: A review of sources and removal technologies. *J. Clean. Prod.* **2021**, v. 283.
30. Baken, K. A.; Sjerps, R. M. A.; Schriks, M.; van Wezel, A. P., Toxicological risk assessment and prioritization of drinking water relevant contaminants of emerging concern. *Environ. Int.* **2018**, *118*, 293-303.
31. World Health Organization, *A global overview of national regulations and standards for drinking-water quality*. World Health Organization (Ed.): Geneva, 2018.

32. Council_of_the_European_Union DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the quality of water intended for human consumption. <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-6230-2020-REV-3/en/pdf,%20Brussels>
33. United_Nations_Economic_Commission_for_Europe_(UN-ECE), READINGS IN INTERNATIONAL ENVIRONMENT STATISTICS. **1993**.
34. Huang, X.; Zemlyanov, D. Y.; Diaz-Amaya, S.; Salehi, M.; Stanciu, L.; Whelton, A. J., Competitive heavy metal adsorption onto new and aged polyethylene under various drinking water conditions. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 385, 121585.
35. Sun, S.; Jiang, T.; Lin, Y.; Song, J.; Zheng, Y.; An, D., Characteristics of organic pollutants in source water and purification evaluations in drinking water treatment plants. *Sci. Total Environ.* **2020**, 733, 139277.
36. Coleman, B. L.; Louie, M.; Salvadori, M. I.; McEwen, S. A.; Neumann, N.; Sibley, K.; Irwin, R. J.; Jamieson, F. B.; Daignault, D.; Majury, A.; Braithwaite, S.; Crago, B.; McGeer, A. J., Contamination of Canadian private drinking water sources with antimicrobial resistant *Escherichia coli*. *Water Res* **2013**, 47, (9), 3026-36.
37. Watnick, P.; Kolter, R., Biofilm, city of microbes. *J Bacteriol* **2000**, 182, (10), 2675-9.
38. Antizar-Ladislao, B.; Galil, N. I., Biofilm and colloidal biomass dynamics in a shallow sandy contaminated aquifer under in-situ remediation conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2010**, 64, (4), 331-338.
39. Weaver, L.; Webber, J. B.; Hickson, A. C.; Abraham, P. M.; Close, M. E., Biofilm resilience to desiccation in groundwater aquifers: a laboratory and field study. *Sci Total Environ* **2015**, 514, 281-9.
40. Zhao, Y.; Qu, D.; Zhou, R.; Yang, S.; Ren, H., Efficacy of forming biofilms by *Pseudomonas migulae* AN-1 toward in situ bioremediation of aniline-contaminated aquifer by groundwater circulation wells. *Environ Sci Pollut Res Int* **2016**, 23, (12), 11568-73.

41. Crampon, M.; Hellal, J.; Mouvet, C.; Wille, G.; Michel, C.; Wiener, A.; Braun, J.; Ollivier, P., Do natural biofilm impact nZVI mobility and interactions with porous media? A column study. *Sci Total Environ* **2018**, *610-611*, 709-719.
42. Peszynska, M.; Trykozko, A.; Itlis, G.; Schlueter, S.; Wildenschild, D., Biofilm growth in porous media: Experiments, computational modeling at the porescale, and upscaling. *Advances in Water Resources* **2016**, *95*, 288-301.
43. Donlan, R. M., Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerg Infect Dis* **2002**, *8*, (9), 881-90.
44. Crampon, M.; Hellal, J.; Mouvet, C.; Ollivier, P., Degradation of tetrachloroethylene by zero valent iron nanoparticles in the presence of a natural groundwater bacterial biofilm in a sandy porous media. *Heliyon* **2021**, *7*, (1), e05854.
45. Souid, F.; Agoubi, B.; Hamdi, M.; Telahigue, F.; Kharroubi, A., Groundwater chemical and fecal contamination assessment of the Jerba unconfined aquifer, southeast of Tunisia. *Arabian Journal of Geosciences* **2017**, *10*, (10), 231.
46. Servais, P.; Passerat, J., Antimicrobial resistance of fecal bacteria in waters of the Seine river watershed (France). *Sci Total Environ* **2009**, *408*, (2), 365-72.
47. Villanueva, C. M.; Kogevinas, M.; Cordier, S.; Templeton, M. R.; Vermeulen, R.; Nuckols, J. R.; Nieuwenhuijsen, M. J.; Levallois, P., Assessing exposure and health consequences of chemicals in drinking water: current state of knowledge and research needs. *Environ Health Perspect* **2014**, *122*, (3), 213-21.
48. McCabe, L. J.; Symons, J. M.; Lee, R. D.; Robeck, G. G., Survey of community water supply system *Journal (American Water Works Association)* **1970**, *62*, (11), 670-687.
49. Evison, L. M.; James, A., A comparison of the distribution of intestinal bacteria in British and East African water sources. *The Journal of applied bacteriology* **1973**, *36*, (1), 109-18.

50. Woodward, W. E.; Hirschhorn, N.; Sack, R. B.; Cash, R. A.; Brownlee, I.; Chickadonz, G. H.; Evans, L. K.; Shepard, R. H.; Woodward, R. C., Acute diarrhea on an Apache Indian reservation. *Am J Epidemiol* **1974**, 99, (4), 281-90.
51. Dragas, A. Z.; Tratnik, M., Is the examination of drinkable water and swimming pools on presence of enteropathogenic *E. coli* necessary? . *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene. Erste Abteilung Originale. Reihe B: Hygiene, präventive Medizin* **1975**, 160, (1), 60-4.
52. Schroeder, S. A.; Caldwell, J. R.; Vernon, T. M.; White, P. C.; Granger, S. I.; Bennett, J. V., A waterborne outbreak of gastroenteritis in adults associated with *Escherichia coli*. *Lancet* **1968**, 1, (7545), 737-40.
53. Lindell, S. S.; Quinn, P., *Shigella sonnei* isolated from well water. *Appl Microbiol* **1973**, 26, (3), 424-5.
54. Greenberg, A. E.; Ongerth, H. J., Salmonellosis in Riverside, Calif. *Journal (American Water Works Association)* **1966**, 58, (9), 1145-1150.
55. Highsmith, A. K.; Feeley, J. C.; Skaliy, P.; Wells, J. G.; Wood, B. T., Isolation of *Yersinia enterocolitica* from well water and growth in distilled water. *Appl Environ Microbiol* **1977**, 34, (6), 745-50.
56. Lassen, J., *Yersinia enterocolitica* in drinking-water. *Scand J Infect Dis* **1972**, 4, (2), 125-7.
57. Schiemann, D. A., Isolation of *Yersinia enterocolitica* from surface and well waters in Ontario. *Canadian journal of microbiology* **1978**, 24, (9), 1048-52.
58. Mentzing, L. O., Waterborne outbreaks of campylobacter enteritis in central Sweden. *Lancet* **1981**, 2, (8242), 352-4.
59. Velde, T. L. V., Poliovirus in a Water Supply. *Journal - American Water Works Association* **1973**, 65, (5), 345-346.
60. Francis, J. D.; Brower, B. L.; Graham, W. F.; Larson, O. W.; McCaull, J. L. *National statistical assessment of rural water conditions: executive summary*; EPA-570-9-84-003; 1984; p 21.

61. Allen, M. J.; Geldreich, E. E., Bacteriological Criteria for Groundwater quality. *Ground Water* **1975**, 13, (1), 45-52.
62. Bufa-Dórr, Z.; Izsák, B.; Sebestyén, Á.; Róka, E.; Khayer, B.; Bártfai, B.; Vargha, M., Kis ivóvízellátó rendszerek és magánkutas ivóvízellátás egészségkockázata. *Egészségtudomány* **2020**, 64, (4), 6-29.
63. Öllös, G., *Víztisztítás-üzemeltetés*. Egri Nyomda: Eger, 1998.
64. Byun, K.-H.; Han, S. H.; Yoon, J.-w.; Park, S. H.; Ha, S.-D., Efficacy of chlorine-based disinfectants (sodium hypochlorite and chlorine dioxide) on *Salmonella Enteritidis* planktonic cells, biofilms on food contact surfaces and chicken skin. *Food Control* **2021**, 123, 107838.
65. Pressley, T. A.; Bishop, D. F.; Roan, S. G., Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination. *Environmental Science & Technology* **2002**, 6, (7), 622-628.
66. 8. Breakpoint-Chlorination. In *Studies in Environmental Science*, Halling-Sorensen, B.; Jorgensen, S. E., Eds. Elsevier: 1993; Vol. 54, pp 295-303.
67. Driss, K.; Bouhelassa, M., Modeling drinking water chlorination at the breakpoint: I. Derivation of breakpoint reactions. *Desalination and Water Treatment* **2013**, 52, (31-33), 5757-5768.
68. Srivastav, A. L.; Patel, N.; Chaudhary, V. K., Disinfection by-products in drinking water: Occurrence, toxicity and abatement. *Environ Pollut* **2020**, 267, 115474.
69. Gilca, A. F.; Teodosiu, C.; Fiore, S.; Musteret, C. P., Emerging disinfection byproducts: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes. *Chemosphere* **2020**, 259, 127476.
70. Stefán, D.; Erdélyi, N.; Izsák, B.; Záray, G.; Vargha, M., Formation of chlorination by-products in drinking water treatment plants using breakpoint chlorination. *Microchemical Journal* **2019**, 149, 104008.
71. Wistrom, A. O.; Chou, T.; Chang, D. P. Y.; Schroeder, E. D., A method for measuring haloform formation during wastewater chlorination. *Water research* **1996**, 30, (12), 3146-3151.

72. Xie, Y.; Xu, R.; Liu, R.; Liu, H.; Tian, J.; Chen, L., Adsorbable organic halogens formed during treatment of Cl⁻-containing wastewater by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 389, 124457.
73. Kali, S.; Khan, M.; Ghaffar, M. S.; Rasheed, S.; Waseem, A.; Iqbal, M. M.; Bilal Khan Niazi, M.; Zafar, M. I., Occurrence, influencing factors, toxicity, regulations, and abatement approaches for disinfection by-products in chlorinated drinking water: A comprehensive review. *Environ Pollut* **2021**, 281, 116950.
74. Kimura, S. Y.; Ortega-Hernandez, A., Formation mechanisms of disinfection byproducts: Recent developments. *Current Opinion in Environmental Science & Health* **2019**, 7, 61-68.
75. Yang, X.; Shang, C.; Huang, J. C., DPB formation in breakpoint chlorination of wastewater. *Water Res* **2005**, 39, (19), 4755-4767.
76. Tak, S.; Vellanki, B. P., Natural organic matter as precursor to disinfection byproducts and its removal using conventional and advanced processes: state of the art review. *J Water Health* **2018**, 16, (5), 681-703.
77. Zhang, F.; Wang, Y.; Chu, Y.; Gao, B.; Yue, Q.; Yang, Z.; Li, Q., Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 223, 696-703.
78. Çapar, G.; Yetiş, Ü., Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. *Water research* **2002**, 36, (5), 1379-1384.
79. McKie, M. J.; Taylor-Edmonds, L.; Andrews, S. A.; Andrews, R. C., Engineered biofiltration for the removal of disinfection by-product precursors and genotoxicity. *Water Res* **2015**, 81, 196-207.
80. Zhao, Y.; Xiao, F.; Wang, D.; Yan, M.; Bi, Z., Disinfection byproduct precursor removal by enhanced coagulation and their distribution in chemical fractions. *Journal of Environmental Sciences* **2013**, 25, (11), 2207-2213.

81. Mohd Zainudin, F.; Abu Hasan, H.; Sheikh Abdullah, S. R., An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *57*, 1-14.
82. Erdem, C. U.; Ateia, M.; Liu, C.; Karanfil, T., Activated carbon and organic matter characteristics impact the adsorption of DBP precursors when chlorine is added prior to GAC contactors. *Water Res* **2020**, *184*, 116146.
83. Lin, Y. L.; Chiang, P. C.; Chang, E. E., Reduction of disinfection by-products precursors by nanofiltration process. *J Hazard Mater* **2006**, *137*, (1), 324-31.
84. Lin, Y. L.; Chiang, P. C.; Chang, E. E., Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration. *J Hazard Mater* **2007**, *146*, (1-2), 20-9.
85. Sutherland, S.; Parsons, S. A.; Daneshkhah, A.; Jarvis, P.; Judd, S. J., THM precursor rejection by UF membranes treating Scottish surface waters. *Separation and Purification Technology* **2015**, *149*, 381-388.
86. An, D.; Chen, M.; Shen, Y., Analyses of molecular weight distribution of organic matters with pre-oxidation and PAC–UF pretreatment before seawater reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment* **2013**, *51*, (19-21), 3920-3924.
87. Baghapour, M. A.; Nasser, S.; Derakhshan, Z., Atrazine removal from aqueous solutions using submerged biological aerated filter. *Journal of environmental health science & engineering* **2013**, *11*, (1), 6.
88. Alsheyab, M. A.; Muñoz, A. H., Comparative study of ozone and MnO_2/O_3 effects on the elimination of TOC and COD of raw water at the Valmayor station. *Desalination* **2007**, *207*, (1-3), 179-183.
89. Abu Hasan, H.; Sheikh Abdullah, S. R.; Kamarudin, S. K.; Tan Kofli, N.; Anuar, N., Kinetic evaluation of simultaneous COD, ammonia and manganese removal from drinking water using a biological aerated filter system. *Separation and Purification Technology* **2014**, *130*, 56-64.

90. Sizirici, B.; Yildiz, I.; AlAli, A.; Alkhemeiri, A.; Alkhoori, A.; Bufalasa, F.; Alawadi, R., Modified biosand filters enriched with iron oxide coated gravel to remove chemical, organic and bacteriological contaminants. *Journal of Water Process Engineering* **2019**, 27, 110-119.
91. Mtavangu, S.; Rugaika, A. M.; Hilonga, A.; Njau, K., Performance of constructed wetland integrated with sand filters for treating high turbid water for drinking. *Water Practice & Technology* **2017**, 12, 25-42.
92. Galeano, L. A.; Bravo, P. F.; Luna, C. D.; Vicente, M. Á.; Gil, A., Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 111-112, 527-535.
93. Kazemi Noredinvand, B.; Takdastan, A.; Jalilzadeh Yengejeh, R., Removal of organic matter from drinking water by single and dual media filtration: a comparative pilot study. *Desalination and Water Treatment* **2015**, 1-8.
94. Kohler, S. J.; Lavonen, E.; Keucken, A.; Schmitt-Kopplin, P.; Spanjer, T.; Persson, K., Upgrading coagulation with hollow-fibre nanofiltration for improved organic matter removal during surface water treatment. *Water research* **2016**, 89, 232-40.
95. Guerra-Rodríguez, S.; Cedié, N.; Rodríguez, E.; Rodríguez-Chueca, J., Photocatalytic activation of sulfite using Fe(II) and Fe(III) for *Enterococcus* sp. Inactivation in urban wastewater. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 127326.
96. Kraft, J.; Rudi, v. E., The possible role of iron(III)-sulfur(IV) complexes in the catalyzed autoxidation of sulfur(IV)-oxides. A mechanistic investigation. *Atmospheric Environment (1967)* **1989**, 23, (12), 2709-2713.
97. Li, G.; Wang, C.; Yan, Y.; Yan, X.; Li, W.; Feng, X.; Li, J.; Xiang, Q.; Tan, W.; Liu, F.; Yin, H., Highly enhanced degradation of organic pollutants in hematite/sulfite/photo system. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 386, 124007.
98. Zhou, D.; Chen, L.; Li, J.; Wu, F., Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: A state-of-the-art minireview. *Chem. Eng. J.* **2018**, 346, 726-738.

99. Chen, L.; Xue, Y.; Luo, T.; Wu, F.; Alshawabkeh, A. N., Electrolysis-assisted UV/sulfite oxidation for water treatment with automatic adjustments of solution pH and dissolved oxygen. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)* **2021**, 403.
100. Nie, G.; Xiao, L., New insight into wastewater treatment by activation of sulfite with photosensitive organic dyes under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 389, 123446.
101. Brandt, C.; Fabian, I.; van Eldik, R., Kinetics and Mechanism of the Iron(III)-catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV) Oxides in Aqueous Solution. Evidence for the Redox Cycling of Iron in the Presence of Oxygen and Modeling of the Overall Reaction Mechanism. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, (4), 687-701.
102. Lente, G.; Fábrián, I., Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfur(iv) by iron(iii) at metal ion excess. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, (5), 778-784.
103. Xie, P. C.; Guo, Y. Z.; Chen, Y. Q.; Wang, Z. P.; Shang, R.; Wang, S. L.; Ding, J. Q.; Wan, Y.; Jiang, W.; Ma, J., Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 314, 240-248.
104. Xie, P.; Zhang, L.; Chen, J.; Ding, J.; Wan, Y.; Wang, S.; Wang, Z.; Zhou, A.; Ma, J., Enhanced degradation of organic contaminants by zero-valent iron/sulfite process under simulated sunlight irradiation. *Water Res* **2019**, 149, 169-178.
105. Dong, H.; Wei, G.; Yin, D.; Guan, X., Mechanistic insight into the generation of reactive oxygen species in sulfite activation with Fe(III) for contaminants degradation. *J Hazard Mater* **2020**, 384, 121497.
106. Xu, J.; Ding, W.; Wu, F.; Mailhot, G.; Zhou, D. N.; Hanna, K., Rapid catalytic oxidation of arsenite to arsenate in an iron(III)/sulfite system under visible light. *Appl Catal B-Environ* **2016**, 186, 56-61.
107. Xiao, Q.; Yu, S., The role of dissolved oxygen in the sulfite/divalent transition metal ion system: degradation performances and mechanisms. *Chem. Eng. J.* **2021**, 417, 129115.

108. Wang, S.; Wang, G.; Fu, Y.; Wang, H.; Liu, Y., A simple Fe³⁺/bisulfite system for rapid degradation of sulfamethoxazole. *RSC Advances* **2020**, *10*, (50), 30162-30168.
109. Wu, S.; Shen, L.; Lin, Y.; Yin, K.; Yang, C., Sulfite-based advanced oxidation and reduction processes for water treatment. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *414*, 128872.
110. Xu, J.; Wang, X. R.; Pan, F.; Qin, Y.; Xia, J.; Li, J. J.; Wu, F., Synthesis of the mesoporous carbon-nano-zero-valent iron composite and activation of sulfite for removal of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *353*, 542-549.
111. Maia, R.; Correia, M.; Pereira, I. M. B.; Beleza, V. M., Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples. *Microchemical Journal* **2014**, *112*, 164-171.
112. MSZ 1484-5:1998 - Vízvizsgálat. Illékony halogénezett szénhidrogének meghatározása. In 1998.
113. Xie, Y. W.; Chen, L. J.; Liu, R.; Tian, J. P., AOX contamination in Hangzhou Bay, China: Levels, distribution and point sources. *Environ Pollut* **2018**, *235*, 462-469.
114. ISO 9562:2004 - Water quality — Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX). In 2004.
115. MSZ EN ISO 19458:2007 - Vízminőség. Mintavétel mikrobiológiai vizsgálatokhoz (ISO 19458:2006). In 2007.
116. MSZ EN ISO 6222:2000 - Vízminőség. Tenyésztethető mikroorganizmusok számának meghatározása. Telepszám-meghatározás agar táptalaj beoltásával (ISO 6222:1999). In 2000.
117. MSZ EN ISO 9308-1:2015 - Vízminőség. Az *Escherichia coli* és a coliform baktériumok kimutatása és megszámlálása. 1. rész: Membránszűrési módszer (ISO 9308-1:2000). In 2015.
118. MSZ EN ISO 9308-1:2014/A1:2017 - Vízminőség. Az *Escherichia coli* és a coliform baktériumok kimutatása és megszámlálása. 1. rész: Membránszűrési módszer kis háttérterhelésű vizek esetében (ISO 9308-1:2014). **2017**.

119. MSZ 448-36:1985 - Ivóvízvizsgálat. Mikroszkopikus biológiai vizsgálat. In 1985.
120. Elek, J.; Mangelings, D.; Ivanyi, T.; Lazar, I.; Heyden, Y. V., Enantioselective capillary electrophoretic separation of tryptophane- and tyrosine-methylesters in a dual system with a tetra-oxadiazacrown-ether derivative and a cyclodextrin. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2005**, 38, (4), 601-8.
121. Murdani; Jakfar; Ekawati, D.; Nadira, R.; Darmadi, Application of Response Surface Methodology (RSM) for wastewater of hospital by using electrocoagulation. *Iop Conf Ser-Mat Sci* **2018**, 345, 012011.
122. Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escaleira, L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* **2008**, 76, (5), 965-77.
123. Xie, Y.; Chen, L.; Liu, R., Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical wastewater in RSM-optimized-Fenton system. *Chemosphere* **2016**, 155, 217-224.
124. Hasan, H. A.; Abdullah, S. R. S.; Kamarudin, S. K.; Kofli, N. T., Response surface methodology for optimization of simultaneous COD, NH₄⁺-N and Mn²⁺ removal from drinking water by biological aerated filter. *Desalination* **2011**, 275, (1-3), 50-61.
125. Khoshnamvand, N.; Kord Mostafapour, F.; Mohammadi, A.; Faraji, M., Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of ciprofloxacin from aqueous solutions in photocatalytic process using copper oxide nanoparticles (CuO/UV). *AMB Express* **2018**, 8, (1), 48.
126. 6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet a földtani közeg és a felszín alatti víz szennyezéssel szembeni védelméhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről. In Magyarország, 2009.
127. Stahle, L.; Wold, S., Analysis of variance (ANOVA). *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1989**, 6, (4), 259-272.
128. György, É., *Általános mikrobiológia*. Scientia Kiadó: Kolozsvár, 2021; p 190.
129. Öllös, G., *Vízellátás és csatornázás kémiája és biológiája*. Tankönyvkiadó: Budapest, 1992.

130. Jackson, D. D., A New Species of Crenothrix (C. manganifera).
Transactions of the American Microscopical Society **1902**, 23, 31.

10. FÜGGELÉK

Az értekezés alapját képező közlemények

Tudományos folyóiratban megjelent közlemények

1. **A. Truzsi, B. Kovács, I. Bodnár, I. Fábián**
Controlling the formation of halogenated byproducts in the chlorination of source waters by oxidative pre-treatment with the Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-air system
Ecotoxicology and Environmental Safety, **2022**, 244, 114036.
DOI: 10.1016/j.ecoenv.2022.114036
[Q1, IF.: 7.129, Cit.: 0/0]
2. **A. Truzsi, J. Elek, I. Fábián**
Sulfur(IV) assisted oxidative removal of organic pollutants from source water
Environmental Pollution, **2022**, 294, 118625.
DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118625
[D1, IF.: 9.988, Cit.: 0/0]

Az értekezés anyagához kapcsolódó előadások (lectures)

1. **A. Truzsi, I. Bodnár, J. Elek, I. Fábián**
Removal of organic matter from source water by the Fe(II)/Fe(III)-S(IV)-air system
Környezet, Egészség, Biztonság (EHS) Nemzetközi Szimpózium, Debrecen, Magyarország, 2021.
2. **Truzsi A., Elek J., Fábián I.**
Szennyezők eltávolítása nyersvízből kén(IV) indukált autooxidációval
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, Mátraháza, Magyarország, 2021.

Az értekezés anyagához szorosan nem kapcsolódó magyar közlemények

Magyar nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban

1. **Truzsi A., Szmolka M., Bodnár I., Varga J.**
Oxidációs eljárások összehasonlítása neonikotinoid növényvédő szerek modelloldatokból történő eltávolítására
Int. J. Eng. Manag. Sci., **2019**, 4 (2), 91-98
DOI: 10.21791/IJEMS.2019.2.11.
2. **Truzsi A., Bodnár I., Fülöp Z.**
A debreceni szennyvíztisztító telep biogáz termelő fermentációs folyamatainak nyomon követése kémiai módszerekkel = Monitoring of Debrecen WWTP biogas fermentation processes by chemical methods.
Int. J. Eng. Manag. Sci., **2017**, 2 (1), 79-83
DOI: 10.21791/IJEMS.2017.1.15.
3. **Truzsi, A., Bodnár, I., Fülöp, Z.**
Innovatív szennyvíztisztítási módszer vizsgálata kommunális szennyvíz kémiai kezelésére = Examination of innovative wastewater treatment method for chemical treatment of municipal wastewater.
Int. J. Eng. Manag. Sci. 1 (2), 136-144, **2016**. EISSN: 2498-700X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.21791/IJEMS.2016.2.18>.
4. **Truzsi, A., Bodnár, I., Fórián, S.**
Fizikai, kémiai és hidromorfológiai jellemzők vizsgálata a Hortobágy-Berettyó főcsatorna mentén.
Debr. Műsz. Közl. 13 (2), 98-103, **2014**. ISSN: 1785-0622.
5. **Truzsi, A., Bodnár, I., Lengyel, A.**
Felszín alatti víztest szénhidrogén szennyezésének monitoringja = Hydrocarbon contamination monitoring of a groundwater waterbody.
Debr. Műsz. Közl. 12 (2), 74-82, **2013**. ISSN: 1785-0622.

Magyar nyelvű konferencia közlemények

1. **Truzsi A., Bodnár I., Varga J.**
Neonikotinoid növényvédő szerek oxidatív lebontására irányuló módszerfejlesztések = Methods Development for Oxidative Degredation of Neonicotinoid Pesticides.
Műszaki tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban, 2018, 442 p. pp., 358-365., 8 p. ISBN: 9789637064388
<http://hdl.handle.net/2437/256443>
2. **Truzsi A., Bodnár I., Varga J., Bellér G., Fábíán I.**
Neonikotinoid növényvédő szerek oxidációja modelloldatokból peroxomonoszulfát-ionnal = Oxidation of Neonicotinoid Insecticides from Model Solutions with Peroxomonosulfate Ion.
Műszaki tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban, 2019, 464 p. pp., 404-407., 4 p. ISBN: 9789637064388
<http://hdl.handle.net/2437/273106>
3. **Truzsi A., Bodnár I., Fülöp Z.**
A debreceni szennyvíztisztító telep vizsgálata különös tekintettel a fermentációs folyamat megbízható értékelésére alkalmazható FOS/TAC arány nyomon követésével Examination of Debrecen WWTP Focusing on the FOS/TAC Ratio as a Reliable Assessment Parameter Used for the Fermentation Process.
Int. J. Eng. Manag. Sci., 2019, 4 (2), 91-98
DOI: 10.21791/IJEMS.2019.2.11.
4. **Truzsi A., Bodnár I., Varga J.**
Oxidatív lebontásra irányuló módszerfejlesztések biológiailag nem vagy nehezen bontható szerves anyagokkal terhelt felszíni és felszín alatti vizek in situ tisztítására = Methods Development for Oxidative Degredation in Surface and Groundwater Loaded by Non or Hardly Biodegradable Organic Pollutants.
Műszaki tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban, 2017, 630 p. pp., 571-578., 8 p ISBN: 9789637064388
<http://hdl.handle.net/2437/243208>

5. **Truzsi, A., Bodnár, I.**
Antropogén szennyezők hatásának vizsgálata a Hortobágy- Berettyó főcsatorna növényi tápanyagtartalmára.
Műszaki tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban, 2015. konferencia előadásai : Debrecen, 2015. június 11..
Szerk.: Bodzás Sándor, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 543-547, **2015**. ISBN: 9789637064326

6. **Truzsi, A., Fórián, S., Bodnár, I.**
A Hortobágy-Berettyó főcsatorna vízminőségének, kiemelten a víz ionösszetételének értékelése maucha-féle csillagdiagrammal = The assesment of ionic composition of hortobágyberettyó main canal with maucha star diagram.
Műszaki tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban, 2014. Szerk.: Pokorádi László, MTA Debreceni Akadémiai Bizottság, Debrecen, 413-418, **2014**, (Műszaki füzetek ; 14) ISBN: 9789635087525

7. **Truzsi, A., Fórián, S., Bodnár, I.**
Terepi vízminőségi vizsgálataink a Hortobágy-Berettyó főcsatornán = Our Field Measurements of Water Quality at The Main Canal of Hortobágy Berettyó.
Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka XIX: Nemzetközi Tudományos Konferencia. Szerk.: Bitay Enikő, Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, 425-428, **2014**.