

Eleveniszap-respiráció mérése és hasznosítása.

Kárpáti Árpád

Veszprémi Egyetem, Környezetmérnöki és Kémiai Technológia Tanszék
8200 Veszprém, Egyetem u. 10, Pf.: 158.

Összefoglalás

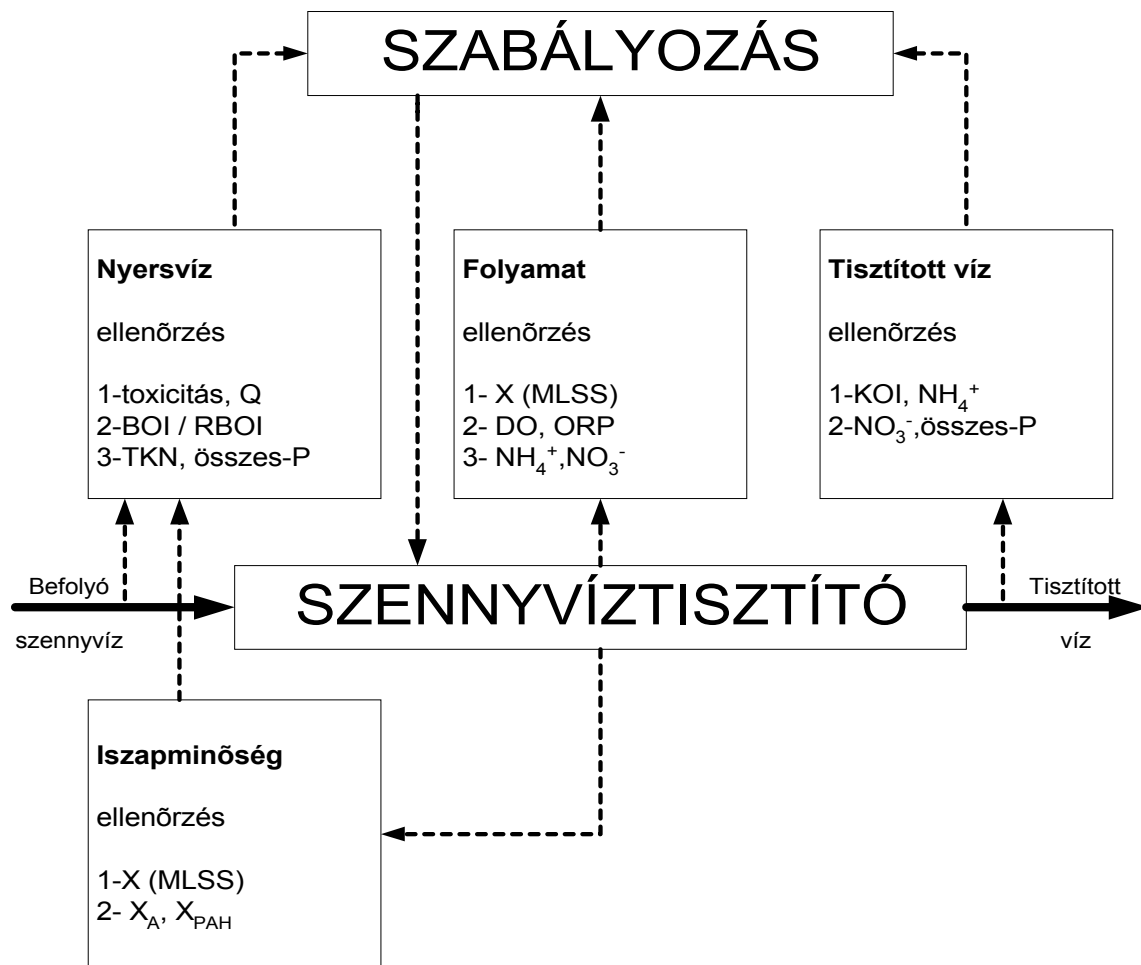
Az eleveniszapos rendszereknél a respiráció a szennyező anyagok oxidatív átalakításának oxigénfelvételét jelenti. Az ilyen szennyvíztisztítók egyre bonyolultabb kialakításával, anoxikus és anaerob reaktorterek beiktatásával a heterotróf mikroorganizmus (MO_H) mellett más csoportok, mint a nitrifikálók (MO_A), s a többletfoszfor felvételre képes, úgynevezett foszforakkumuláló heterotrófok (MO_{PAH}) aktivitásának ismerete is elengedhetetlen. Mindezek meghatározása az oldott oxigén hasznosításának sebességén túl a CO_2 , N_2 , $(NH_4)^+$, $(NO_2)^-$, $(NO_3)^-$, $(PO_4)^{3-}$, H^+ és $(OH)^-$ egyes reaktorterekben, vagy azoknak megfelelő körülmények között mérhető keletkezésének / fogyásának meghatározásával lehetséges. A különböző folyamatokra jellemző átalakulások alapján egyrészt a tisztításra érkező szennyvíz minőségére (BOI_{ST} , összes redukált és oxidált nitrogén, valamint foszfor koncentrációk), másrészt a szennyvíz, valamint a szennyvíztisztító rendszer adottságainak - környezeti feltételeinek -, üzemeltetésének eredményeként kialakuló biomassza minőségére, az azzal elérhető átalakítások kinetikai jellemzőire lehet következtetni. Fontos ugyanakkor a rendszer üzemeltetési biztonságának érdekében a tisztítandó szennyvíz esetleges toxicitásának ugyanilyen módszerrel történő ellenőrzése is. Az áttekintő az ilyen mérések lehetőségeit (bioszenzorok) és az általuk biztosított információk kapcsolatát kívánja rendszerezni. Ehhez részletezi a főbb szennyezők átalakításának folyamatait is.

Bevezetés

A szennyvíztisztítás a lakosság táplálkozása, valamint egyéb tevékenységei következtében vizes fázisba kerülő, oldott és lebegő állapotú melléktermékek, hulladékok döntő mennyiségének lebegő állapotú szennyvíziszappá alakítása és az utóbbi vizes fázisból történő hatékony eltávolítása. Az első döntően biokémiai átalakítások sorozata. Az utóbbi a lassan ülepedő iszap vizes fázisból történő fizikai szeparációja, majd azt követő valamilyen feldolgozása, víztelenítése. Alapvető feladata a vizes rész befogadókra veszélyes tápanyag terhelésének megszüntetése. A tisztítás így a biológiai és fizikai lépések, az oxikus, anoxikus és anaerob folyamatok és az iszapülepítés olyan, célszerűen üzemi (ipari) technológiává rendezett sorozata, amely a szennyvíz biológiai oxigénigényének, NH_4-N , NO_3-N , valamint összes foszfor tartalmának szükséges mértékű csökkenését eredményezi. A felsorolt biológiai folyamatok közül az oxikus és anoxikus esetében az átalakításokhoz valamilyen elektronakceptor, segédanyag - oxigén, vagy nitrát - szükséges, miközben a tisztítandó víz szennyező szerves anyaga széntartalmának, valamint redukált szerves nitrogén tartalmának egy része oxidált, gáz halmazállapotú terméként (széndioxid és nitrogén) távozik a rendszerből.

A szennyvíztisztítás folyamatosságát – befogadó határértékeinek folyamatos teljesítését –, hatékonyságának minimális üzemeltetési költséggel történő stabilizálását azonban csakis megfelelő üzemellenőrzés, szabályozás esetén lehet biztosítani (Carlsson et al., 1994; Nielsen és Önneth, 1994). Az eleveniszapos biológiai szennyvíztisztítók működtetésének ennek

megfelelően szerves része kell legyen a tisztítandó szennyvíz minőségének, toxicitásának, valamint a rendszerben kialakult iszapnak az ellenőrzése is. Az utóbbira áttételesen és igen nagy késéssel ugyan a tisztított elfolyó víz jellemzőinek on-line ellenőrzése is választ ad (Lynggaard-Jensen et al., 1996; Londong és Wachtl. 1996; Thomsen és Kisbye, 1996). Az üzemzavarok megelőzése érdekében azonban a tisztítandó vizek toxicitásának ellenőrzése mindenképpen célszerű, de a nagyobb telepeken a szabályozás megfelelő hangolása érdekében az iszapminőség folyamatos ellenőrzése is igen hasznos lehet. Az iszapminőség ellenőrzésére kialakított bioszenzorok ugyanakkor általában felhasználhatók a tisztítandó szennyvíz toxicitásának, szennyezettségének (BOI és nitrogénterhelés) mérésére is. A szennyvíztisztító rendszerek üzemeltetésének ellenőrzését ezért az **1 ábrán** látható sémának megfelelően célszerű (Schlegel és Baumann 1996; Balslev et al., 1996). Az egyes jellemzők sorszámozása egyben fontossági sorrendet is jelent.



1 ábra: Eleveniszapos szennyvíztisztítás üzemviteli ellenőrzésének célszerű kialakítása.

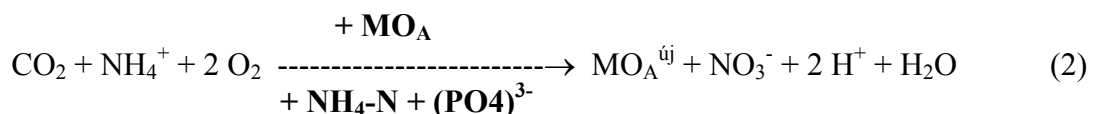
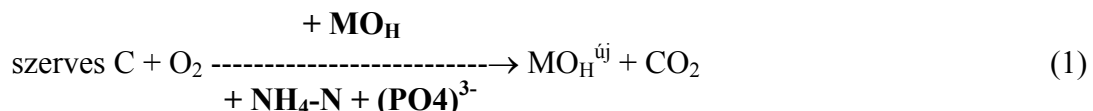
A szennyvíz tápanyagainak biokémiai átalakulásai

A szennyező anyagok biokémiai átalakításai időben egymást követő lépésekben játszódnak le. Ugyanakkor térben a különböző reaktorterekben, vagy akár magukban a különböző méretű, s így eltérő környezeti feltételeket biztosító iszaplejtőkben egyidejűleg, szimultán is bekövetkeznek. Megfelelő oxigénkoncentráció és relatív iszapterhelés esetén a szerves szén és az ammónia oxidációja párhuzamosan folyik. Az oldott és lebegő szerves tápanyagok

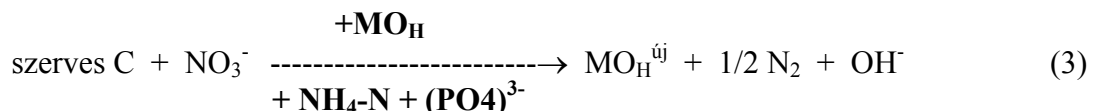
széntartalmának oxidációját a heterotróf mikroorganizmusok (MO_H), az ammónium-nitrogénét az autotrófok (MO_A) végzik. Sejtanyaguk kiépítése a szerves szén oxidációját végző heterotrófok esetében csakis szerves vegyületekben levő szénnel, míg az ammónia oxidációját végző autotrófoknál csakis szervetlen szénnel történik. Az első csoport ehhez a szerves szén oxidációjából, a második az ammónia oxidációjából nyeri a szükséges energiát. Mivel az utóbbiak fajlagos energianyeresége kisebb, maximális fajlagos szaporodási sebességük is kisebb. A környezeti feltételek iránti érzékenységük (hőmérséklet, pH, toxicitás hatása) szükségszerűen nagyobb. A gyakorlat igénye szükségessé teszi a két mikroorganizmus csoport megfelelő egyensúlyban történő tartását, szaporítását, ami karbon limitált rendszerekben lehetséges. Ekkor a folyamatok szimultán stabilitásának biztosítására éppen az autotrófoknak, mint a rendszer gyengébb szereplői tevékenységének a folyamatos ellenőrzése szükséges. Az autotrófok oxigénfelvételét a korábbi respirométereknél szinte kizárólag a biomassa összes oxigénfogyasztásának mérésével ellenőrizték (Fleps 1975; Farkas 1981)

A mikroorganizmusokba történő szerves szén beépítés - biomassa szaporulat – nem jelent számottevő oxigén felhasználást, mivel a szén átlagos oxidációs száma a kommunális elfolyó vizek szerves szennyezőinél közel egyezik a biomasszában immobilizált szerves szén átlagos oxidációs számával. Az ammónium előbb nitríté, majd abból nitráttá oxidálódik, miközben az egymást követő folyamatok sebességeinek eltérése miatt kis mértékű átmeneti nitrít-felhalmozódás is jelentkezhet. Oxigén hiányában, de nitrát jelenlétében ugyanakkor a heterotróf mikroorganizmusok nagyobb része oxigén igényét a nitrátból is biztosítani képes. Az elektron akceptor ilyenkor a nitrát nitrogénje. Oxigén hiányában azonban a nitrifikálók nem képesek az ammónia oxidációjára. A szükséges mennyiségű ammónium-nitrogén és foszfát beépítése a heterotróf mikroorganizmusok új sejtjeibe azok átlagos összetételének megfelelően mind oxikus, mind anoxikus körülmények között bekövetkezik. Igaz ez az autotrófok oxikus szaporodására is. Az oxikus és anoxikus körülmények között lejátszódó oxidációs átalakulások a következő folyamatokkal jellemezhetők:

oxikus



anoxikus



Az 1 és 2 egyenletek folyamatai biológiailag hasznosítható szerves szén és ammónium-nitrogén jelenlétében párhuzamosan játszódnak le mindkét mikroorganizmuscsoport jelenlétében. Mindkét sebesség elkülönített mérésére az összes oxigénfogyasztás mérése (Oxygen Uptake Rate - OUR) önmagában nem elegendő, hacsak az autotrófokat megfelelő specifikus méreggel egy párhuzamos mérés során nem blokkolják (Stensel et al., 1976). A két sebesség különbsége ilyenkor az autotrófok oxigénfogyasztása (Autotrophic Oxygen Uptake Rate – AUR). Az autotrófok anyagcseréjének leállítására igen egyszerű allylthioureával (ATU),

ami azonban a nitrifikálók további vizsgálatát illetően az iszapminta tönkretételét jelenti (Surmacz-Gorska et al. 1996).

Ezeknek a sebességeknek az elkülönített mérésére más megoldás lehet az ammónium fogyásának, vagy a nitrát, esetleg a sav (protonok) keletkezésének egyidejű mérése -2 egyenlet- (Massone et al., 1995, 1996). A nitrogénformák esetében elsősorban az ammónium fogyásának sebessége adhat hasznos információt. A keletkező nitrát, esetlegesen nitrát és nitrit összes mennyiségének mérése csakis nagy oxigén koncentráció esetén használható az oxidált ammónium mennyiségének meghatározására, mivel kis oxigén koncentrációnál az iszapelyhekben szimultán denitrifikáció is kialakulhat -3 egyenlet-.

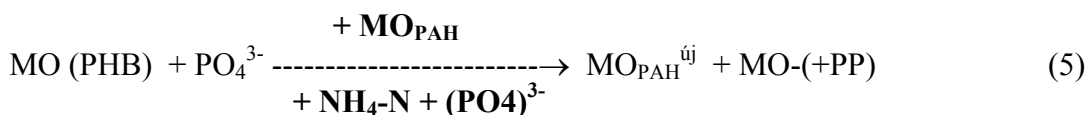
A 3 egyenlettel jellemzett denitrifikáció sebességének (Nitrate Uptake Rate – NUR) ismerete fontos lehet egyrészt a nitrát elfogyasztásának, másrészt az ahhoz szükséges szerves szén és reakcióidő tervezésénél (Nielsen and Önneth, 1994; Schlegel and Baumann, 1996). Meghatározása a nitrát-fogyás sebességének mérésével történhet. A több lépcsőben redukálódó nitrát egy része átmenetileg nitritként is jelentkezhethet, ezért ilyen esetben is célszerű a nitrit tartalom egyidejű elemzése. A nitrifikációhoz hasonlóan a denitrifikáció esetében is lehetőség van a folyamat sebességének a pH visszaállításához szükséges vegyszer mennyiségének mérésével történő meghatározására (Surmacz-Gorska et al., 1995; Massone et al., 1995, 1996; Bogaert et al., 1997; Gearney et al. 1997 a/b).

Az oxidatív átalakításokkal párhuzamosan a heterotróf mikroorganizmusok egy része, az úgynevezett foszforakkumuláló heterotrófok (MO_{PAH} vagy PAH) ha periodikusan anaerob és oxikus vagy anoxikus körülményeknek vannak kitéve, az utóbbi körülmények között ortofoszfátból polifoszfátot (PP) képesek betárolni a sejt belsejébe polifoszfát granulákat (+PP) képezve abban. Az anaerob szakaszban ugyanakkor a másik két lépcsőben betárolt polifoszfátot energiaforrásként képesek hasznosítani kis molekulatömegű zsírsavak, elsődlegesen acetátot poli-hidroxil-alkanoátokként, döntő tömegében poli-hidroxi-butirátként (PHB) történő betárolására (Comeau et al., 1997). A depolimerizált foszfor az anaerob fázisban a sejtől a vizes fázisba kerül. Ezek a folyamatok a következő egyenletekkel írhatók le:

anaerob



oxikus / anoxikus



Más heterotróf mikroorganizmusok az acetátot glükogénné alakítva is képesek tárolni az anaerob fázisban, miközben nem végeznek anaerob foszforleadást, illetőleg anoxikus vagy oxikus polifoszfát betárolást (Cech et al., 1993; Liu et al., 1996). A fenti két szerves tápanyag betárolásra képes mikroorganizmus csoport dominanciáját a rendszer relatív acetát ellátottsága és biológiailag oxidálható szén és foszfor aránya határozza meg. Bonyolítja a többletfoszfor eltávolítást, hogy a PAH mikroorganizmusok egy része anoxikus és oxikus körülmények között egyaránt, más részük csak oxikus körülmények között képes a foszfor betárolására (Bortone et al., 1996; Meinhold et al., 1998). Ezekről a specifikus képességektől

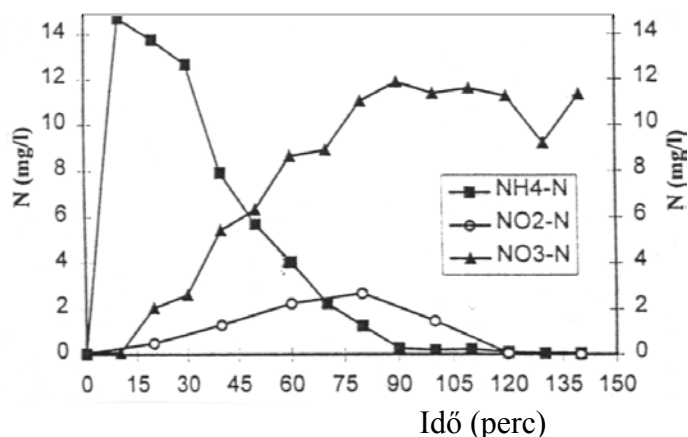
függetlenül a különböző körülmények között végbemenő átalakulások sebességére az ortofoszfát leadásának, vagy felvételének a sebessége, annak az egyes zónákban mérhető koncentrációjának alakulása adhat felvilágosítást. (Isaacs and Temmink, 1996).

A szerves tápanyag mennyiségének (BOI, KOI, TOC) mérése az előzőekben bemutatott folyamatok sebességeire a kevert, iszapos rendszerben a korábban említett összetevőkkel szemben alig ad értékelhető információt, azoknak az iszapfázison történő gyors adszorpciója, kiszűrődése következtében. Újabb vizsgálatok szerint nem csak adszorpcióról, hanem a sejtekbe történő részleges betárolásról is beszélhetünk, ami még komplikáltabbá teszi a szerves tápanyag eltávolításának folyamatait (Majone et al., 1998). Az 1-5 egyenletek folyamatainak ellenőrzésére ezért alkalmasabb a segédanyagok fogyásának, valamint a reakciótermékek keletkezésének a mérése - DO, széndioxid, nitrogén, ammónium-, nitrát-, hidrogén-, és foszfát-ion – (Lynggaard-Jensen et al., 1996, Londong és Wachtl 1996; 1998).

Respiráció közvetlen mérése

A biokémiai oxidáció sebességének a meghatározásánál az oxigén felvételét és a széndioxid termelését egyaránt hasznosítható jellemző. A denitrifikációnál elvileg a nitrogén keletkezésének sebességével is ellenőrizhető a folyamat. A szennyvíztisztítás gyakorlatában azonban sokkal egyszerűbbnek bizonyult a folyadékfázisban lévő oxigén koncentrációjának, vagy abból történő oxigénfogyasztás sebességének a mérése. A gáz vagy folyadékfázis, vagy mindkettő koncentrációjának mérése szakaszos vagy folyamatos tápanyag és oxigén betáplálású rendszerekben is lehetővé teszi az oxigénfelvétel (OUR) sebességének meghatározását (Spanjers et al., 1996). A gyakorlatban a folyadékfázis koncentrációjának ellenőrzése a legegyszerűbben kivitelezhető változat.

Az egyes koncentrációk változásának mérése az SBR típusú rendszerekben magában a levegőztető medencében is lehetővé teszi ezeknek a folyamatoknak a mérését. Csak az oxikus szakaszban mérve is több komponens koncentrációjának egyidejű változását pontosabb információ nyerhető a tápanyagok átalakításáról, az oxigénnel történő oxidáció, respiráció sebességéről. Ilyen mérés lehetőségét mutatja be **2. ábra**, melyen mind az oxigénkoncentráció, mind az oxigén felvételi sebesség, mind a különböző nitrogénformák koncentrációjának alakulása látható az oxidáció előrehaladtával.

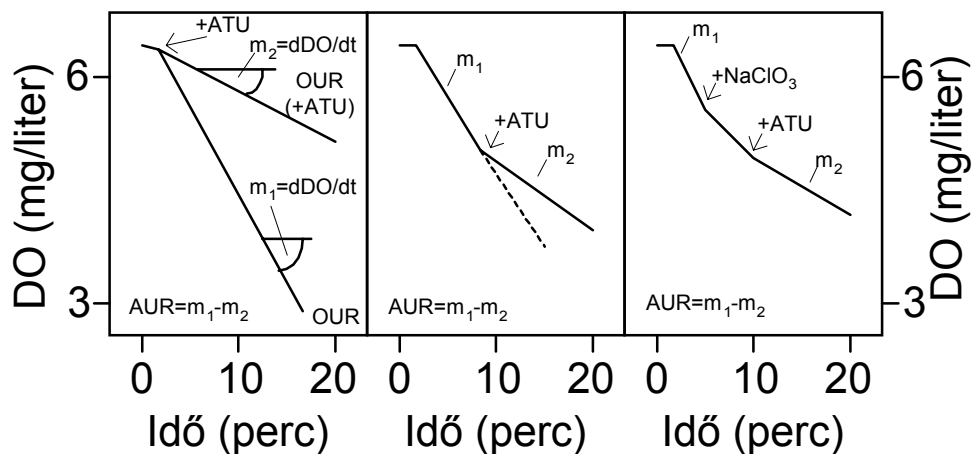


2. ábra: Oxigénkoncentráció, oxigén felvételi sebesség és az egyes nitrogénformák koncentrációjának változása SBR esetében a tápanyag betáplálás és azt követő levegőztetési ciklus alatt szabályozott levegőztetés esetén (Demuynek et al., 1994).

Az OUR mérése természetesen a nem levegőztetett szakaszokban az oxigén fogyasztása sebességének meghatározásával történt. A vizsgálat során a levegőztetés ciklusainak gyakorisága a berendezés kialakításától, a levegőztetés intenzitásától és a rendszer iszap- és tápanyag koncentrációjától függ. A nem levegőztetett szakaszokban mért oxigén felvételi sebesség (OUR) mindig tartalmazza az AUR-t is, ha van a rendszerben megfelelő számban nitrifikációra alkalmas mikroorganizmus. Az anoxikus oxigénfogyasztás ugyanígy mérhető a megfelelő szakaszban a nitrit és nitrát koncentrációjának ellenőrzésével. Olyan rendszerek iszapjainak vizsgálatánál, melyek eleve nem nitrifikálnak, vagy csak elhanyagolható mértékben nitrifikálnak, az oxigénfelvétel sebessége a heterotróf mikroorganizmusok oxigénfogyasztását jellemzi.

A különböző folyamatok sebességeinek mérésnél fontos, hogy a szükséges tápanyagok, reakciósebesség meghatározó komponensek megfelelő koncentrációban legyenek a rendszerben. Ez azt jelenti, hogy a reakciók sebességének az adott komponensek koncentrációjától függetlennek kell lennie. Az AUR mérésénél például a folyadék oldott oxigén koncentrációját a mérés során néhány mg/dm³ fölött kell tartani. Ezzel biztosítható a szimultán denitrifikáció kizárása. Megfelelő ammónium koncentráció biztosítása is elengedhetetlen. Újabb tapasztalatok szerint a rendszer foszfortartalma is jelentősen befolyásolhatja a nitrifikáció sebességét, ezért azt is megfelelő koncentrációban biztosítani szükséges a vizsgálatok során (Nowak et al., 1996).

A nitrifikálókat allylthiourea-val (ATU) szelektíven is le lehet mérgezni a vizsgálatnál, ami azonban az iszapminta tönkretételét jelenti a nitrifikáció további vizsgálatát illetően. Az ATU mind az ammónia nitritté történő oxidációját, mind a nitrit nitráttá történő oxidációját leállítja. Két párhuzamos mérés azonban lehetőséget ad az összes oxigénfelvétel (Oxygen Uptake Rate - OUR), valamint a kizárólagosan heterotróf oxigénfelvételének meghatározására. A kettő különbsége a nitrifikáció oxigénfogyasztása AUR (**3 ábra**).



3 ábra: Az OUR és AUR meghatározásának lehetősége előlevegőztetett rendszer oxigénfogyasztásának mérésével (Surmacz-Gorska et al., 1995) .

A - ATU hozzáadásával és hozzáadása nélkül végzett oxigénfogyasztás

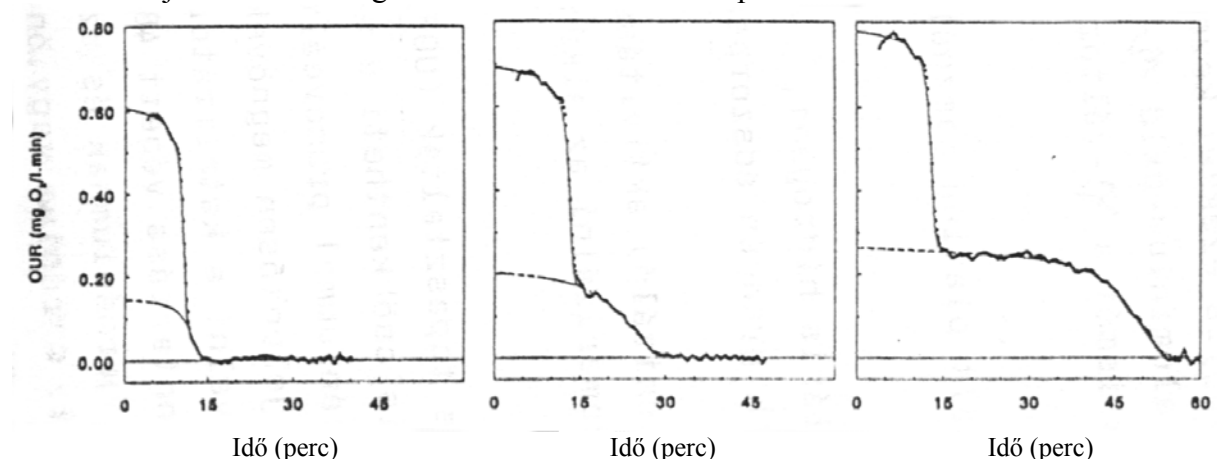
B - ATU hozzáadása az OUR meghatározását követően (nitrifikálók mérgezése)

C - perklorát majd ATU hozzáadása a nitrit oxidáció, majd teljes nitrifikálás leállítására

Ma már az autotrófok specifikus lemérgezése is megoldható. Első lépésben blokkolhatók a nitrit oxidálók perkloráttal, míg azt követően az ATU hozzáadásával a teljes autotróf tevékenység leállítható (Surmacz-Gorska et al., 1995). Az ilyen oxigénfelvétel mérések ma még csak szakaszos változatban megoldottak (Verschuere et al., 1995), de elvileg folyamatos

respirációs sebesség mérésre is alkalmasak lehetnek többcsatornás kialakítás esetén. Az ilyen mérésekkel általában az iszap endogén légzési sebessége, illetőleg nitrifikáló képessége, esetlegesen a hozzáadott modell vegyületek toxicitása pontosítható.

A respiráció mérésénél az egyes folyamatok úgy is elkülöníthetők, ha a vizsgálat során kizárják az aktuális zavaró komponens, vagy komponenseket. Ilyen az OUR vizsgálata minimális ammónium ellátottság mellett, amikor a csak a heterotrófok fogyasztják a rendszerből az oxigént. Kizárandó ilyenkor a nitrát zavaró hatása, ami megfelelő oldott oxigén koncentráció tartásával biztosítható. Meghatározható így különböző szerves tápanyagok biológiai hasznosításának, oxidációjának a sebessége, esetlegesen a heterotrófokra gyakorolt akut toxicitás mértéke is (Eilersen et al., 1994). Tápanyag adagolás nélkül a mindenkori endogén légzési sebessége (igen lassan változó alapjel) mérhető. Ez ammónium hozzáadása esetén az AUR nagyságával nő (Drtil et al., 1993). Az egyes oxigén felvételi sebességek így célirányos, egymást követő mérésekkel is pontosíthatók zárt és nyitott (szakaszosan és ciklikusan levegőztetett) szakaszos tápanyag ellátással működtetett rendszerekkel egyaránt (Vanrolleghem és Verstraete; Spanjers et al., 1996; Kong et al., 1996). Az AUR ilyen megoldású mérésével olyan vegyszerek nitrifikációra gyakorolt hatása, esetleges toxicitása mérhető, melyek nem hasznosíthatók szerves tápanyagként, azaz a heterotrófok egyidejű tápanyagfelvételét nem növelik. Ciklikus levegőztetés mellett, ammónium jelre mért OUR görbét mutat szemléltetés képen a **4 ábra**.



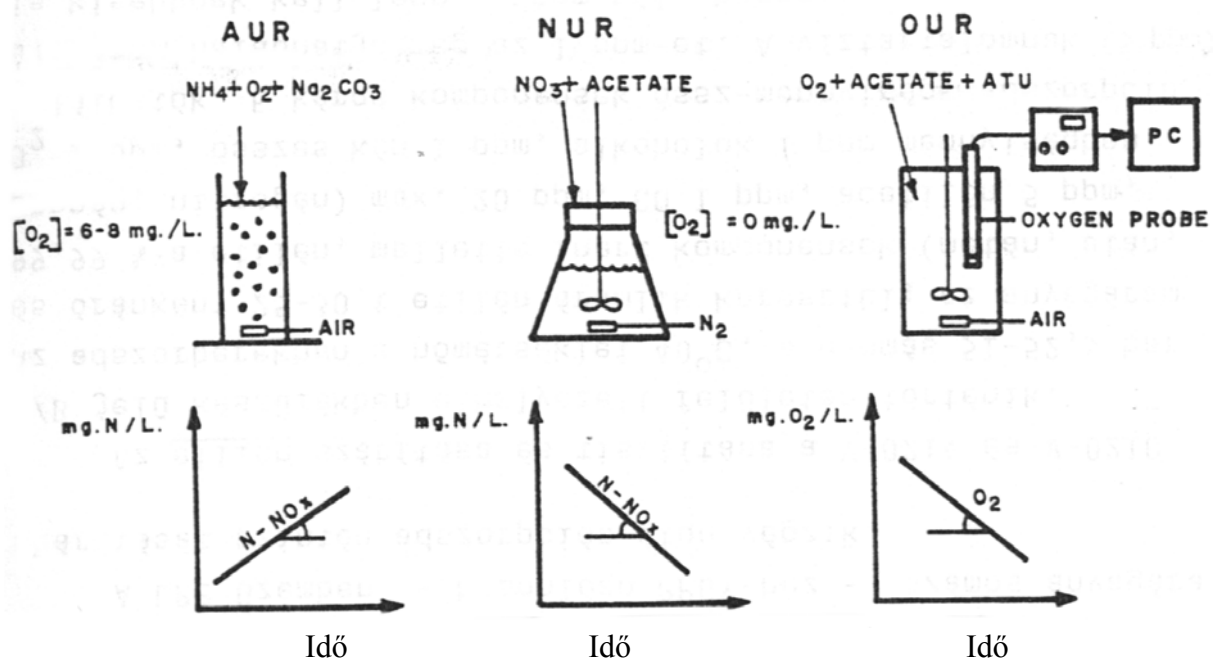
4 ábra: Célszerűen megválasztott szerves tápanyag (acetát) és ammónium dózissal mérhető oxigénfelvétel ciklikusan levegőztetett, szakaszos tápanyag ellátású berendezés esetén. Balról jobbra a KOI/N arány csökken: 42 - 14 - 7 az egyes görbéknel.

A fenti vizsgálatoknál szerves tápanyag és ammónium hatásának szimultán mérése is végezhető a tápanyagdózisok célszerű megválasztásával. A heterotrófok oxigénfogyasztása az endogén alaplégzés és a hozzáadott szerves tápanyagok átalakításának oxigénigénye. Az utóbbi a dózistól és a hozzáadott tápanyag típusától függ. Könnyen bontható anyagoknál átlagos összetételű nitrifikáló iszapok esetében a heterotrófok oxigénfelvétele jóval gyorsabb, mint az autotrófoké. Kellően megválasztott tápanyag arányok esetén ezért a heterotrófok gyorsabb tápanyagfelvételt mutató nagyobb, de rövidebb oxigénfogyasztás lépcsője elkülöníthető az autotrófok kisebb, de időben tartósabb válasz lépcsőjétől (Vanrolleghem and Verstraete, 1993). Az oxigénfogyasztás alapértéke, endogén légzés oxigénfogyasztása, az iszap relatív BOI-terhelésének a függvénye. Ilyen vizsgálatokkal a mérési adatok megfelelő feldolgozása szimulációja alapján az oxikus átalakítások kinetikai jellemzői is pontosíthatók (Drtil et al., 1993; Pochana és Keller 1997). Ciklikus levegőztetés mellett szerves tápanyag és ammónium együttes adagolásakor mérhető OUR görbe látható a **4 ábrán**.

Respiráció közvetett mérése

A nitrifikálók aktivitásának, tevékenységének közvetett ellenőrzésére azok respirációjának az ammónium fogyasztásának mérésével is lehetséges (Wacheaux et al., 1996). Az $(\text{NH}_4)^+$ nagy fajlagos oxigénigénye miatt a vizsgálat gyakorlatilag csak ciklikusan levegőztetett rendszerben lehet megfelelően érzékeny. Szakaszos betáplálású megoldásnál az idő függvényében, folyamatos betáplálású rendszereknél a be- és kilépő pontokon kell mérni az ammónium koncentrációját. Az ilyen megoldás folyamatos betáplálású rendszerekben történő alkalmazása a túlzottan nagy tartózkodási idő igény miatt hátrányos. Az ammónium mérésére ugyan többféle módszer is rendelkezésre áll, szűrés nélkül az elemzés csakis ion-szelektív elektróddal lehetséges (Wacheux et al., 1996), egyébként a minta előkészítése igen költséges (Schlegel and Baumann, 1996). Az elektródok elég érzékenyek a szennyeződésre. A nitrifikáció előrehaladásának megfelelő követését egyébként a fotométeres NH_4^+ tartalom vizsgálatoknál a minták gyors lemérgezésével (ATU) és szűrésével lehet biztosítani. Az ammónium fogyasztást szerves tápanyag hozzáadása nélkül döntően az autotrófok ($\text{NH}_4\text{-N}$) oxidációja eredményezi. Az autotróf és heterotróf mikroorganizmusok szimultán nitrogén beépítése minimális.

Közvetetten ellenőrizhető a nitrifikáció előrehaladása a keletkező nitrát mennyiségének mérésével is. Ez UV adszorpcióval, ion-szelektív nitrát elektróddal és kolorimetriás méréssel is lehetséges. Ekkor megfelelő oxigénkoncentráció a szimultán denitrifikáció lehetőségét kizárja. Az ilyen nitrifikációs vizsgálatok során mérhető ammóniafogyást és nitrát keletkezést mutatja be az **5 ábra**.



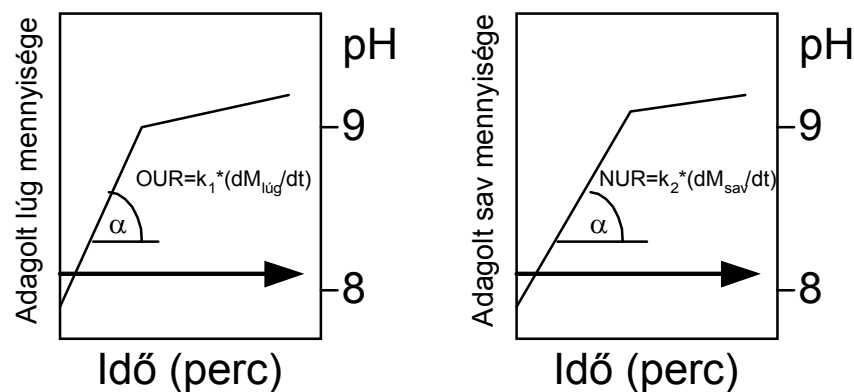
5 ábra: Nitrifikáció és denitrifikáció (AUR és NUR) mérése a rendszer ammónia fogyasztása és nitrát termelése, valamint nitrát fogyasztása alapján (Kristensen et al., 1992).
AUR – nitrifikáció, NUR – denitrifikáció

A heterotrófok aktivitása, szerves anyag hasznosítása nem csak az oxigén, de a nitrát fogyasztásának mérésével is követhető (Nitrate Uptake Rate - NUR) (Orhon et al., 1997; Sözen et al., 1998). Vizsgálata oxigénmentes környezetben történik. Mivel az autotróf mikroorganizmusok nem tudják felhasználni a nitrát oxigénjét, ilyen vizsgálatnál a

heterotrófok oxigénfelvételét az autotrófoké eleve nem zavarhatja. Ez a mérés is kivitelezhető szakaszos vagy folyamatos betáplálású rendszerekben egyaránt, mégis a szakaszos vizsgálat terjedt el (Harremoos and Sinkjaer, 1995). Zavarja a mérést, hogy a nitrát egy része nem redukálódik nitrogénné, kisebb koncentrációban nitrítként is felhalmozódhat (Eilersen et al., 1994). A pontos mérés ilyenkor is a nitrít és nitrát együttes mérésével lehetséges.

A denitrifikáció sebességének, s áttételesen tápanyagfelvétele sebességének mérésével és szimulációjával a denitrifikáció megfelelő kinetikai paramétereit is meg lehet határozni. A szimuláció lehetőséget ad ilyenkor egyéb folyamatok, mint a hidrolízis sebességének egyidejű vizsgálatára is, áttételesen befolyásolja magának az endogén légzésnek a sebességét is. Az oxikus és anoxikus sebességek összevetésével további információk nyerhetők így a rendszer pontosabb viselkedésére, a lebegő tápanyag az oxikus és anoxikus hidrolízise különbségeinek vizsgálatára (Orhon et al 1997; Sözen et al., 1998).

Mint a (2) és (3) egyenletek is mutatták, a nitrifikáció sav termelésével, a denitrifikáció sav fogyasztásával jár. Az ilyen reakciók sebessége ezért a keletkező, vagy elfogyasztott sav mennyiségével is ellenőrizhető (Massone et al., 1995, 1996; Bogaert et al., 1997). Meghatározása egyensúlyi titrálással lehetséges, ami rögzített pH tartását, s az ahhoz szükséges sav/lég mennyiségének mérését jelenti. A nitrifikáció ilyen ellenőrzésénél is zavaró lehet a nitrít időszakos felhalmozódása. Ez nagy oldott oxigén koncentráció tartásával csökkenthető. A nitrifikáció és denitrifikáció titrimetriás ellenőrzésénél mérhető változások az **6 ábrán** láthatók.



6 ábra: Sav termelése és fogyasztása a nitrifikáció és denitrifikáció titriméteres ellenőrzésénél.

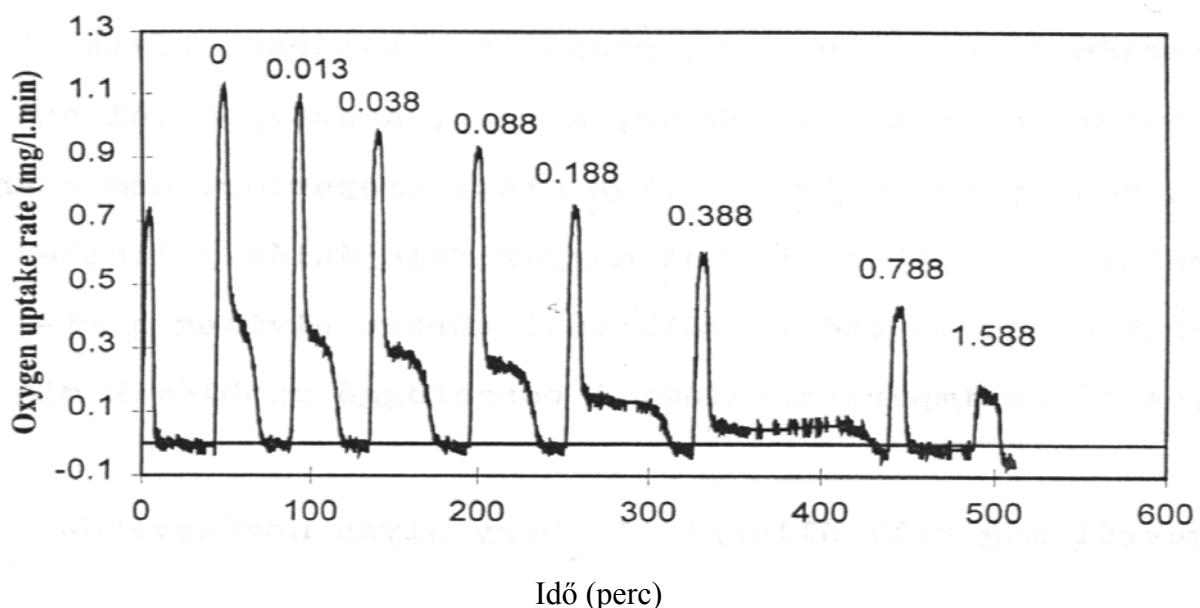
Nem respirációs mérési technika a foszfor akkumuláló heterotróf mikroorganizmusok oxikus és anoxikus terekben történő foszfát felvétele, valamint anaerob térben történő leadása sebességének mérése sem. Az ilyen aktivitás ismerete azonban napjaink szennyvíztisztító rendszereinél egyre elengedhetlenebb. A PAH mikroorganizmusok megfelelő arányú jelenléte a biológiai többletfoszfor eltávolító rendszerek iszapjában alapfeltétele a hatékony üzemeltetésnek. Jelenlétük, részarányuk mérése a foszfát/tápanyag csere sebességének mérésével, pontosabban az ortofoszfát koncentrációjának a különböző terekben történő változásának mérésével lehetséges. Ha az anaerob szakaszban megfelelő acetát adagolás mellett foszfát leadás nem következik be, nincsenek cserére alkalmas mikroorganizmusok megfelelő számban a rendszerben. Feleslegesen nagy foszfor kicsapó szer dózis esetén a

leadott ortofoszfátot a vegyszerek közvetlenül csapadékba is vihetik, s a foszforleadás azért nem mérhető. Az ellenőrzés erre az üzemeltetési hibára is felvilágosítással szolgálhat.

A foszforakkumuláló heterotróf mikroorganizmusok mellett azonban más heterotróf mikroorganizmusok is jelentős szerves tápanyag betárolást végezhetnek az anaerob /aerob ciklusokkal történő üzemeltetés esetén. A betárolás ezeknél is a kis molekulatömegű szerves anyagok, elsősorban acetát sejtmembránon történő átvitelét, és sejten belül polimerizált formában történő akkumulálását jelenti, ami azonban ezeknél nem jár együtt ellentétes irányú foszfát transzporttal. A vizsgálat az ilyen rendellenes biomassza kialakulását is jelezheti az üzemeltetőnek.

Toxicitás vizsgálata respiráció közvetlen vagy közvetett mérésével

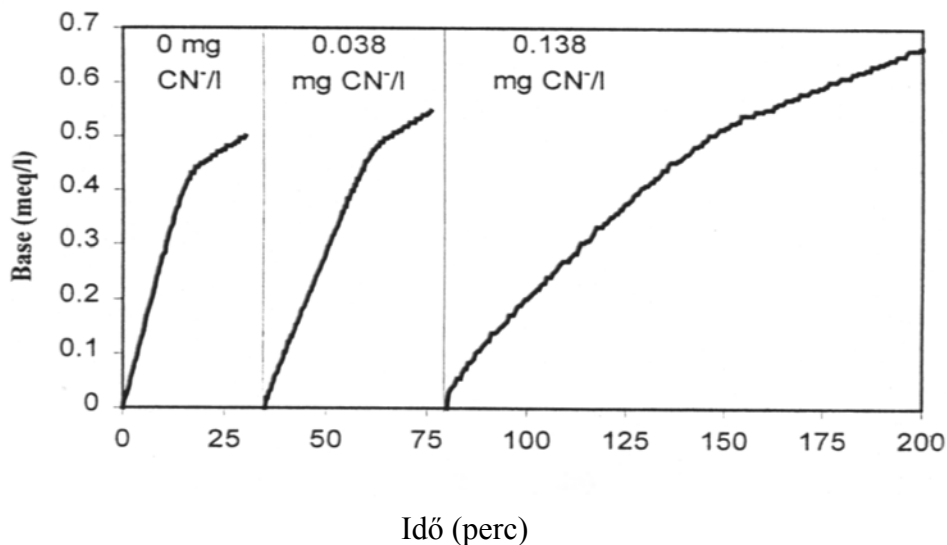
Toxikus szennyezés a szennyvíztisztító üzemek egyik legnagyobb veszélye, hiszen rövidebb - hosszabb időre tönkretelheti a tisztítás hatékonyságát, a különböző tápanyagok eltávolításának mértékét. A toxicitásra az autotróf mikroorganizmusok sokkal érzékenyebbek, mint a heterotrófok. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a tisztításnál a nitrifikáció határfoka előbb romlik, mint a BOI eltávolítása. A toxicitás mérésére az oldott oxigén koncentrációjának ellenőrzésével kifejlesztett megoldásoknál a két mikroorganizmus csoport légzésének együttes mérése miatt, illetőleg a heterotrófok és autotrófok O₂ felvételének nehéz szétválasztása miatt eddig elsősorban az OUR mérésén alapuló módszerek terjedtek el. A heterotrófok és autotrófok oxigénfelvételének elkülönítésére azonban mint ahogy a **7 ábrán** is látható, az egyes tápanyagok igen pontos arányú adagolása szükséges (Vanrolleghem and Verstraete, 1993).



7 ábra: Oxigén felvételi sebesség mérésével történő toxicitás vizsgálat acetát – ammónium tápanyag (20 és 2 mg/dm³ adagolása minden egyes injektálásnál) fogyasztásának mérésekor különböző cianid dózissal RODTOX típusú respirométerrel (Kong et al., 1996)

Az együttes oxigénfelvétellel történő toxicitás mérésnél zavaró lehet az AUR értékének a befolyó víz ammónium tartalmával arányos változása. Ez ammónium hiánya esetén is toxikus riasztást okozhat, holott az OUR csökkenése csak az ammónium hiányának eredménye. Ilyen mérésnél ellenőrző programot kell beiktatni (ammónium ugrásjel vizsgálata), amelynek tisztázni kell, nem ammóniumhiány okozza-e a lassúbb oxigénfogyasztást.

A toxicitás mérésének érzékenyebb megoldása lehetne az AUR mérés (Vanrolleghem and Verstraete, 1993; Vanrolleghem et al., 1994). A mérés az oxigén vagy ammóniumfogyás, vagy a sav termelődés sebességének ellenőrzésével lehetséges. Az első kettőnél a heterotrófok szaporodásához történő oxigén és ammónium felvétel is zavarás. Szerves tápanyag hiányában azonban a heterotrófok endogén oxigénfogyasztása stabil alapjel lesz, s ilyenkor ammónium-fogyasztás sincs. A mérés az oldott oxigén koncentráció ellenőrzésével egyszerűbb. Az ammónium koncentrációjának üzemi mérése napjaink analitikai lehetőségei mellett még jóval kevésbé általános. A savtermelés mérésével történő AUR mérés is csak szakaszos tápanyag-betáplálással működő, folyamatosan vagy ciklikusan levegőztetett rendszerekben valósult meg napjainkig. Ilyen kialakításnál a toxicitás igen drasztikus nitrifikációs sebesség csökkenést okoz, ami jól jelzi a tisztítandó szennyvizek toxicitásának mértékét is (**8 ábra**).



8 ábra: Különböző dózisban adagolt cianid toxicitásának vizsgálata a nitrifikáció savtermelésének mérésével (Gernaey et al., 1997 a/b)

Valamennyi oxigénfogyasztást mérő toxicitás-ellenőrző berendezés esetében gondot jelent a megfelelő mikroorganizmusok adagolása a vizsgáló rendszerhez. Minden lemérgezés után hatékony, nitrifikációra képes tenyészet biztosítása szükséges a további vizsgálatokhoz. Ez mind a szakaszos, mind a folyamatos tápanyagellátással működő berendezéseknél igény. Mivel a vizsgált tápanyagok bármikor lemérgezhetik a cellában / reaktorban lévő biomasszát, megfelelő aktivitású iszap folyamatos nevelése az ilyen vizsgálatoknál elengedhetetlen, de hasonlóan fontos a lemérgezett iszap további kizárása is az iszapkörből.

Az iszapnevelés problémáját kiküszöbölendő fejlesztették ki Németországban a STIP márkanévvel jelzett respirométer családot. Ez immobilizált tenyészettel végzi a tápanyag átalakítására fogyasztott oxigén mennyiségének mérését. A berendezés csak a heterotrófokra gyakorolt toxicitás mérésére alkalmas. Nitrifikálók a nagy relatív iszapterhelés következtében számottevő arányban el sem szaporodhatnak a biofilmben. A bemenő jel ammónium-koncentrációjának változása nem okoz változást az oxigénfelvétel sebességében. Az autotróf mikroorganizmusokra már veszélyes toxicitás jelzésére ezért a műszer nem megfelelően érzékeny. Ennek ellenére ez a típus is széles ipari gyakorlatban alkalmazott műszer.

Az áttekintőnek egy teljesebb, irodalmi hivatkozásokat még nagyobb számban tartalmazó változata, amely 1998 május 18-án a MASZESZ által Veszprémben szervezett rendezvényen került bemutatásra, a <http://water.sol.vein.hu> forráshelyről letölthető.

Köszönet

Az összeállítás elkészítését anyagilag az MKM PFP-46/1997 projectje (folyamat-optimalizálásra alkalmas szimulátor fejlesztése) és az EU- COST-682 project támogatta. Köszönet illeti rajtuk kívül a munka elkészítése kapcsán nyújtott segítségéért Dr. Farkas Pétert és Dr. Oláh Józsefet, továbbá a kapcsolódó vizsgálatokat végző hallgatókat, kollégákat.

Irodalomjegyzék

- Balslev P., Lynggaard-Jensen A. and Nickelsen C. (1996) Nutrient sensor based real time on-line process control of wastewater treatment plant using recirculation. *Water Sci. Tech.*, 33(1), 183-192.
- Bogaert H., Vanderhasselt A., Gernaey K., Yuang Z., Thoeye C. and Verstraete W. (1997) New sensor based on pH effect of nitrification process. *J. Environ. Eng. (N.Y.)*, 123(9), 884-891.
- Bortone G., Saltarelli R., Alonso V., Sorm R., Wanner J. and Tilche A. (1996) Biological anoxic phosphorus removal – The Dephanox Process. 18th IAWQ Biennial International Conference. Singapore, 102-109.
- Carlsson B., Lindberg C.F., Hasselblad S. and Xu S. (1994) On-line estimation of the respiration rate and the oxygen transfer rate at Kungsängen wastewater treatment plant in Uppsala. *Water Sci. Tech.*, 30(4), 255-263.
- Cech J. S. and Hartman P. (1993) Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria in enhanced biological phosphate removal system. *Water Res.*, 27, 1219-1225.
- Comeau Y., Rabinowitz B., Hall K. J. and Oldham K. (1987) Phosphate release and uptake in enhanced biological phosphorus removal from wastewater. *J. WPCF*, 59(7), 707-715.
- Demuynck C., Vanrolleghem P.A., Mingneau C., Liessens J. and Verstraete W. (1994) NDBEPR process optimization in SBRs: reduction of external carbon and oxygen supply. *Wat. Sci. Tech.*, 30(4), 169-179.
- Drtil M., Németh P. and Bodik I. (1993) Kinetic constants of nitrification. *Water Res.*, 27, 35-39.
- Eilersen A. M., Henze M. and Kloft L. (1994) Effect of volatile acids and trimethylamine on nitrification in activated sludge. *Water Res.*, 28, 1329-1336.
- Farkas P. A. (1981) The use of respirometry in biological treatment plant control. *Wat. Sci. Tech.*, 13, 125-131.
- Fleps W. (1975) An automatic, continuous flow respirometer, its description and use. *Progr. Water Technol.*, 7, 1-12.
- Gernaey K., Verschuere L. L., Luyten L. and Verstraete W. (1997) Fast and sensitive acute toxicity detection with enrichment nitrifying culture. *Water Environ. Res.*, 69(6), 1163-1169.
- Gernaey K., Bogaert H., Massone A., Vanrolleghem P. and Verstraete W. (1997) Online nitrification monitoring in activated sludge with a titrimetric sensor. *Environ. Sci. Technol.*, 31(8), 2350-2355.
- Harremoës P. and Sinkjaer O. (1995) Kinetic interpretation of nitrogen removal in pilot scale experiment. *Water Res.*, 29, 899-905.
- Isaacs S. and Temmink H. (1996) Experiences with automatic N and P measurements of an activated sludge process in a research environment. *Wat. Sci. Tech.*, 33(1), 165-173.
- Kern-Jespersen J. P. and Henze M. (1993) Biological phosphorus uptake under anoxic and oxic condition. *Water Res.*, 27 (4), 617-624.
- Kong Z., Vanrolleghem P., Willems P. and Verstraete W. (1996) Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *Water Res.* 30, 825-836.
- Liu W T., Mino T., Matsuo T. and Nakamura K. (1996) Glycogen accumulating population and its anaerobic substrate uptake abilities in anaerobic – aerobic activated sludge without biological phosphorus removal. *Water Res.*, 30, 75-82.

- Londong S. and Wachtl P. (1996) Six years of practical experience with the operation of on-line analysers. *Wat. Sci. Tech.*, 33(1), 159-164.
- Lynggaard-Jensen A., Eisum N. H., Rasmusen I., Svankjaer Jacobsen H. and Stenstrom T. (1996) Description and test of a new generation of nutrient sensors. *Wat. Sci. Tech.*, 33(1), 25-35.
- Majone M., Dircks K. and Beun J. J. (1998) Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge processes. In: *Modelling and Microbiology of Activated sludge Processes*. 16-18 March, Copenhagen, Denmark, Ch. 12.
- Massone A., Gernaey K., Bogaert H., Vanderhasselt A., Rozzi A. and Verstraete W. (1996) Biosensors for nitrogen control in wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 34(1-2), 213-220.
- Massone A., Gernaey K., Rozzi A., Willems P. and Verstraete W. (1995) Ammonium concentration measurements using a titrometric biosensor. *Med. Fac. Landbuww. Univ. Gent*, 60, 2361-2368.
- Meinhold J., Filipe C. D. M., Daigger G. T. and Isaacs S. (1998) Characterization of the denitrifying fraction of phosphate accumulating organisms in biological phosphate removal. In: *Modelling and Microbiology of Activated Sludge Processes*. 16-18 March, 1998. Copenhagen, Denmark, Ch. 9.
- Nielsen M. K. and Önnérth T. B. (1994) State of the art. Control of activated sludge plants. In: *Proceedings IAWQ International Specialized Seminar on Modelling and Control of Activated Sludge Processes*, August 22-24, Copenhagen, Denmark.
- Nowak O., Svardal V. K. and Schweighofer. (1995) The dynamic behaviour of nitrifying activated sludge systems influenced by inhibiting wastewater compounds. *Wat. Sci. Tech.*, 31(2), 115-124.
- Nowak O., Svardal K. and Kroiss H. (1996) The Impact of phosphorus deficiency on nitrification – case study of biological pretreatment plant for rendering plant effluent. *Wat. Sci. Tech.*, 34(1-2), 229-336.
- Orhon D., Ates E., Sözen S. and Ubay-Cokgör E. (1997) Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters. *Envir. Pollut.*, 95(2), 191-204.
- Pochana K. and Keller J. (1997) Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification. *Proc. of BNR3 Conference*, Brisbane, Australia, 470-477.
- Schlegel S. and Baumann P. (1996) Requirements with respect to on-line analyzers for N and P. *Wat. Sci. Tech.*, 33(1), 139-146.
- Sözen S., Ubay-Cokgör E., Orhon D. and Henze M. (1998) Respirometric analysis of activated sludge behaviour II. – Heterotrophic growth under aerobic and anoxic conditions. *Water Res.*, 32(2), 476-488.
- Spanjers H., Vanrolleghem P., Olsson G. and Dold P. (1996) Respirometry in control of the activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, 34(3-4), 114-126.
- Stensel H. D., McDowell C. S. and Ritter D. E. (1976) An automated biological nitrification toxicity test. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48, 2343-2350.
- Surmacz-Gorska J., Gernaey K., Demuynck C., Vanrolleghem P. and Verstraete W. (1996) Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements. *Water Res.*, 30, 1228-1236.
- Thomsen H.A. and Kisbye K. (1996) N and P on-line meters: requirements, maintenance and stability. *Water Sci. Technol.*, 33(1), 147-157.
- Vanrolleghem P. and Verstraete W. (1993) Simultaneous biokinetic characterization of heterotrophic and nitrifying populations of activated sludge with an on-line respirographic biosensor. *Wat. Sci. Tech.*, 28(11-12), 377-387.
- Vanrolleghem P.A., Kong Z., Rombouts G. and Verstraete W. (1994) An on-line respirographic biosensor for the characterization of load and toxicity of wastewaters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 59, 321-333.
- Verschuere L., Gernaey K. and Verstraete W. (1995) De NITROX: een snelle en gevoelige on-line toxiciteitsmeter voor water en afvalwater. *Water*, 14, 163-168.
- Wacheux H., Millon J.-L., Guillo C. and Alves E. (1996) NH₄ automatic analysers for WWTP: evaluation test at lab and field level. *Wat. Sci. Tech.*, 33(1), 193-201.