

Pannon Egyetem
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola



**HUMUSZANYAGOK ÉS DICLOFENAC KÖLCSÖNHATÁSA,
ELTÁVOLÍTÁSUK VÍZBŐL AKTÍV SZENES
ADSZORPCIÓVAL ÉS MIKROORGANIZMUSOKKAL**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Készítette:

Benkőné Joó Szilvia

Témavezető:

Dr. Szakácsné Dr. Földényi Rita

Veszprém

2018.

Kivonat

Az ivóvíztisztítás egyik fő gondját a nyersvízként felhasznált felszíni vagy talajvíz esetében az oldott szerves anyagok – humuszanyagok, szerves mikroszennyezők, gyógyszerhatóanyagok – jelentik. A klórozási művelet során ugyanis egészségre ártalmas melléktermékek képződhetnek. Ennek elkerülésére az oldott szerves anyagok eltávolítását hatékonyan meg kell oldani, amelyre gyakran alkalmaznak aktív szenes adszorpciót. Az eltávolítás hatékonyságát nem csak a technológia, hanem az oldat stabilitása és a vízben oldott anyagok egymással történő kölcsönhatása is befolyásolja, valamint az adott esetben jelenlevő, illetve alkalmazott mikroorganizmusok.

Munkám során vizsgáltam humuszanyagok homoktalajból történő beoldódását három széles körben alkalmazott felületaktív anyag hatására, követtem a részecskeméret eloszlás változását és a stabilitás alakulását zéta-potenciál meghatározással, valamint az egyik leggyakrabban használt tenzid, az anionos nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) adszorpcióját a talajon. A humuszanyagok – fulvosav, nátrium-humát, homoktalajból kioldott humuszanyagok –, valamint a számos víztestben jelenlevő diclofenac gyógyszerhatóanyag eltávolítására két módszer hatékonyságát hasonlítottam össze, az aktív szenes adszorpciót és a mikrobiális lebontást az ún. „Effektív Mikroorganizmusok” készítménnyel, valamint ezek kombinációját. Foglalkoztam az adszorpciós folyamatok mechanizmusával, az említett szerves anyagok klórozhatóságával, a diclofenac bomlásának és klórozásának kinetikájával, továbbá a diclofenac és a huminsav kölcsönhatásával.

A felületaktív anyagok jelentősen befolyásolták a homoktalaj kivonatok részecskeméret eloszlását és a kisméretű részecskék mobilitását. Az anionos tenzidek jobban kioldották a klórozható szerves anyagokat a homoktalajból, mint a kationosak. A homoktalajon a NaDS adszorpciója L-típusú izotermát eredményezett, több rétegben zajlott, amit a részecskeméret eloszlás változása is követett.

A diclofenac reakcióját klórral az agyagásványok és humuszanyagok is katalizálhatják. A humuszanyagok és a diclofenac is hatékonyan távolíthatóak el aktív szenes adszorpcióval, a humuszanyagok jelenléte segítette a diclofenac adszorpcióját. A mikroorganizmusok a fulvosavat és a homoktalaj humuszanyagait részben bontották, a nátrium-humát ennek ellenállt, a diclofenac pedig kifejezetten lassan bomlott. A humuszanyagok aktív szenes eltávolításának hatékonyságát sikerült növelni, amikor a módszer kiegészült a mikroorganizmusok általi lebontással.

Bevezetés

Környezetünk bármely régióját tekintjük (atmoszféra, hidroszféra, pedoszféra) szinte minden esetben kikerülhetetlenül találkozunk a humuszanyagok jelenlétével, szerepével. Az elmúlt évtizedekben hazai és nemzetközi kutatások témaválasztása is jelzi, hogy a humuszanyagok eredetének tanulmányozása, fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálata, biológiai szerepük tisztázása és a toxikus anyagok környezeti transzportjában betöltött szerepük vizsgálata a környezettudományi kutatások egyik fontos irányát képviseli. Az ivóvíz az emberiség egyik legnagyobb kincse, amelynek kellő mennyiségben és minőségben történő biztosítása egyre nagyobb problémát okoz a növekvő népesség számára szerte a világon, ezért a vízkezelés lehetséges módjainak kutatása kiemelten fontos.

A vízben oldott szerves anyagok, így a humuszanyagok és szerves mikroszennyezők (pl. gyógyszer- és növényvédőszer-hatóanyagok) a vízkezelés során klórozódhatnak, így olyan veszélyes anyagokká alakulhatnak, mint a trihalometánok, klórozott fenolszármazékok, amelyek rákkeltő hatása ismert. Az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről szóló 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet értelmében az ivóvízben jelenlevő összes trihalometán határértéke 50 mg/L. Felszíni nyersvizekben újabban gyógyszerhatóanyagok is kimutathatóak, ezek közül az egyik leggyakoribb a gyulladáscsökkentőként és fájdalomcsillapítóként alkalmazott diclofenac, mely a természetben hosszú ideig megmarad. A víztisztítás során a fertőtlenítőszerrel reagálva klórozási melléktermékeket is képezhet.

A fentiekből következik, hogy kiemelten fontos az oldott szerves anyagok eltávolítása a nyersvizekből a fertőtlenítési lépés előtt. Az eltávolítás hatékonyságát nem csak az alkalmazott technológiai módszerek, hanem az oldat stabilitása és a vízben oldott anyagok egymással történő kölcsönhatása is befolyásolja. Érdeemes tehát ezt a három jelenséget együttesen vizsgálni.

A felületaktív anyagok oldatba viszik a vízben nem, vagy nehezen oldódó anyagokat, stabil kolloidok képződéséhez vezetnek, így a humuszanyagok beoldódását is nagymértékben befolyásolhatják. Sokféle módon kerülhetnek a talajba és a felszíni vizekbe, mivel nagyon széles körben alkalmazzák őket különböző területeken. Emiatt fontosnak tartottam három elterjedten alkalmazott tenzid (nátrium-dodecil-szulfát, Cetrimide, és Supragil WP) hatásának vizsgálatát a humuszanyagok talajból történő kioldódására. A talajból kioldódó humuszanyagok mind az ivóvízbázisként szolgáló felszíni, mind a felszín alatti vizekben megjelenhetnek, ezért a víztisztítás során különös figyelmet kell fordítani eltávolításukra.

Szerves vízszennyezők megkötésére gyakran alkalmaznak aktív szenes adszorpciót, főként, ha a vízbázis felszíni víz vagy talajvíz, mivel ezek a vízbázisok nagyobb mennyiségben tartalmaznak humuszanyagokat és szerves szennyezőket, mint más nyersvizek. A vízszennyezők bővülése egyre súlyosabb probléma, emiatt a vízben oldott anyagok aktív szenes adszorpciója folyamatosan aktuális kérdés. Ezért fontos annak vizsgálata, hogy ez a módszer milyen hatékonysággal alkalmazható a különböző humuszanyagok és a diclofenac eltávolítására a vízből.

Az „Effektív Mikroorganizmusok” (EM) forgalomban levő mikroorganizmus keveréket előnyös tulajdonságai miatt széles körben használják a mezőgazdaságban, hulladékgazdálkodásban és a szennyvíztisztításban különféle célokra. Az irodalom szerint könnyen felvehetővé teszik a növények számára a talajban levő tápanyagokat, és a természetes vizek állapotának megóvására is alkalmasak. Feltehetően hatással vannak az általam is vizsgálatra kiválasztott szerves anyagokra, ezért fontosnak tartottam megvizsgálni a humuszanyagokra és a diclofenacra gyakorolt hatásukat, így a közreműködésükkel bekövetkező esetleges lebonthatóságot.

Munkám során a vízben oldott humuszanyagok, mint a fulvosav, nátrium-humát, talajkivonatok, valamint a diclofenac eltávolítását vizsgáltam, majd az aktív szenes adszorpció és a mikrobiális lebontás hatékonyságát hasonlítottam össze. Ennek érdekében a módszereket önmagukban és egymással kombinálva is alkalmaztam. A folyamatok megértésének érdekében tanulmányoztam a diclofenac és a huminsav kölcsönhatását is.

Tézisek

1. Bizonyítottam, hogy az anionos tenzidek, a nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) és a Supragil WP, nagyobb problémát jelenthetnek a klórozható szerves anyagok homoktalajból történő kioldásának szempontjából, mint a kationos cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB).
 - a) Lézerdiffrakciós vizsgálatok segítségével megállapítottam, hogy a felületaktív anyagok jelentősen befolyásolják a talajkivonatok részecskeméret eloszlását, csökkentik a részecskék méretét. A NaDS és Supragil WP anionos tenzidek, valamint a NaCl külön-külön elősegítik a kisebb részecskék diszpergálását, azonban elektrolit jelenlétében a tenzidek asszociátum képző hatása az erőteljesebb.

- b) Szerves anyagok hiányában a vizsgált tenzidek só jelenlétében az aggregátumok képződését, a flokkulációt segítik elő.
2. A homoktalajon a NaDS adszorpciójára három lépcső jellemző, a függvény kezdeti szakasza alapján L-típusú (Langmuir) izotermát eredményezve. Igazoltam, hogy a NaDS 100 mg/L kiindulási koncentrációjánál a kalcium-iont tartalmazó rendszer több paramétere is lényegesen megváltozik. A homoktalajon fajlagosan adszorbeálódott NaDS mennyisége és a talajkivonatban a részecskeméret lényegesen növekszik, ha az egyensúlyi koncentráció meghaladja a 32,7 mg/L értékét. A NaDS homoktalajon történő adszorpcióját elsősorban a hidrofób kölcsönhatás irányítja, de a kalcium-ionok jelenléte befolyásolja a folyamatot.
 3. Az aktív szenes adszorpció a humuszanyagok eltávolításában eredményes, azonban a hatékonysága függ a humuszanyag típusától és kismértékben a pH-tól az 5-8 pH tartományban. A fulvosav gyengén savas közegben az L-típusú izotermák alapján erősen kötődik, míg 7-es és 8-as pH-n az S-típusú izoterma kisebb affinitást jelez. A nátrium-humát kis koncentrációknál kevésbé adszorbeálódik az aktív szénen, S-típusú izotermákat eredményez, de növekvő koncentrációval a fajlagos adszorbeált mennyiség nagyon hasonló mindkét humuszanyag esetén.
 4. Kimutattam, hogy az Effektív Mikroorganizmusok hatékonyan bontják a fulvosavat és a homoktalajból kioldódó humuszanyagokat. A mikroorganizmusok számára nehezen hozzáférhető nátrium-humát esetén a kisebb hatékonysághoz a csökkenő tápanyagmennyiség is hozzájárult a mért C/N arányok alapján.
 - a) A granulált aktív szén és az alkalmazott mikrobiális lebontás együttes alkalmazása a fulvosav és a nátrium-humát eltávolításában is hatékonyabb, mint ezek a módszerek önmagukban.
 - b) Az Effektív Mikroorganizmusok lassabban bontják a szerves anyagokat, mint amilyen gyorsan az aktív szénen beáll az adszorpciós egyensúly. A bontási időtartam humuszanyagok esetén néhány nap, a diclofenac esetén több hónap.
 5. A diclofenac bomlása humuszanyagokat tartalmazó vizes oldatokban csak a homoktalaj extraktumokban jelentős, ami az agyagásványok vagy az esetlegesen jelenlevő mikroorganizmusok enzimjeinek katalitikus hatásának köszönhető. Az Effektív Mikroorganizmusok a diclofenacot nagyon nehezen és lassan bontják. Bizonyítottam, hogy humuszanyagok jelenléte esetén a mikroorganizmusok előbb a humuszanyagokat bontják, majd később a gyógyszerhatóanyagot.

6. Kísérleteim igazolták, hogy a fulvosav, a nátrium-humát, a homoktalajból kioldódó humuszanyagok és a diclofenac klór hatására könnyen halogéneződnek, miközben klórozási melléktermékek képződnek.
 - a) A vizsgált fulvosav és a nátrium-humát hasonló mértékben reagál a klórral. A halogénezés a diclofenac esetén akkor a legkifejezettebb, amikor nincs mellette jelen egyéb oldott szerves anyag, amely szintén klórozódhat.
 - b) A diclofenac klórozódás mellett oxidálódik is, de ez jóval lassabb folyamat. A humuszanyagok fotokatalitikus hatása feltételezhető az oxidálási lépésben.
7. Igazoltam, hogy a diclofenac aktív szenes adszorpcióját elősegíti a humuszanyagok jelenléte a diclofenac és humuszanyagok közötti kölcsönhatás révén.

Közlemények a dolgozat témájában

Nemzetközi impact factorral rendelkező referált folyóiratban megjelent angol nyelvű cikkek

1. Rita Földényi, Szilvia Joó, Judit Tóth (2017): Adsorption of diclofenac on activated carbon and its hypochlorination in the presence of dissolved organic matter; *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(5), pp 1071–1080. doi:10.1007/s13762-016-1218-6. Impact Factor: 2,344
2. Szilvia Joó, Judit Tóth, Rita Földényi (2015): Characterization of salt- and surfactant-containing sandy soil extracts by laser light methods, *International Agrophysics*, 2015, 29, 291-298. Impact Factor: 1,067
3. Szilvia Joó, Rita Földényi (2012): Removal of dissolved organic matter (DOM) from water with activated carbon and Effective Microorganisms, *Water Science and Technology: Water Supply*, 12(1), 65-70., 2012. Impact Factor: 0,394

Nemzetközi referált folyóiratban megjelent angol nyelvű cikk

1. Szilvia Joó, Rita Földényi (2009): The Effects of Humic Substances on Human Health and their Alterations during Drinking Water Purification; *Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine*. 2009; 15(3)

Nemzetközi konferenciákon való részvétel

1. Joó Sz., Tóth J., Samu, Gy., Földényi R.: Investigation of humic substances by particle size distribution of soils and by determination of zeta potential, *Proceedings of the XV. Meeting of International Humic Substances Society*, Tenerife, Spain, 27

- June - 2 July 2010, Vol. 3. 108-111. o. (poszter és cikk a konferencia kiadványban, angol nyelven)
2. Joó Sz., Földényi R.: Removal of humic substances from water by granulated activated carbon and by a special bacterium mixture, *Proceedings of the XV. Meeting of International Humic Substances Society*, Puerto de la Cruz, Tenerife, Spain, 27 June - 2 July 2010, Vol. 1. 185-188.o. (előadás és cikk a konferencia kiadványban, angol nyelven)
 3. Joó Sz., Tóth J., Földényi R.: Characterization of humic substances by particle size distribution and zeta-potential measurement, *12th European Student Colloid Conference 2009*, Almeria, Spain, 15-18 July 2009, előadás, konferencia kiadványban kivonat (95.o.)
 4. Joó Sz., Földényi R.: The effects of humic substances on human health and their altering during drinking water purification, *11th Regional Conference on Environment and Health*, SZAB, Szeged, 2009. 05. 15-16., előadás és konferencia kiadványban kivonat (13.o.)

Hazai konferenciákon való részvétel és cikkek a konferencia kiadványokban

1. Földényi R., Joó Sz.: Fertőtlenítés szerepe diclofenac-kal szennyezett víz kezelése során, *Proc. of the 21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 2015. 09. 28. 33-37. oldal. Előadás és konferencia kiadványban magyar nyelvű cikk.
2. Joó Sz., Földényi R.: Humuszanyagok eltávolítása vizekből aktív szén és speciális baktériumkeverék együttes alkalmazásával, *XXXIII. Kémiai Előadói Napok Kiadványa*, Szeged, 2010. 10. 25-27., 180-184. o. (előadás és cikk a konferencia kiadványban)
3. Joó Sz., Földényi R.: Speciális baktériumkeverék hatása a talaj vízőldható szervesanyag-tartalmára - A tápanyagok arányának követése, *XXXII. Kémiai Előadói Napok Kiadványa*, Szeged, 2009. 10. 26-28., 147-151. o. (előadás és cikk a konferencia kiadványban)
4. Joó Sz., Földényi R.: A talaj szervesanyag-tartalmának lebonthatósági vizsgálata speciális baktériumkeverék hatására rövid tartamú kísérletek során, *Proc. of the 16th Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 2009. 09. 28., 501-505.o. (előadás és magyar nyelvű cikk a konferencia kiadványban)
5. Joó Sz., Tóth J., Földényi R.: Humuszanyagok vizekbe jutásának körülményei és eltávolításuk aktív szenes adszorpcióval, *Proc. of the 15th Symposium on Analytical*

and Environmental Problems, Szeged, 2008. 09. 22., 433-436.o. (Poszter és magyar nyelvű cikk a kiadványban)

6. Joó Sz., Földényi R.: Humuszanyagok vizekből történő eltávolítása aktív szenes adszorpcióval, *XXXI. Kémiai Előadói Napok Kiadványa*, Szeged, 2008. 10. 27-29., 145-149. o. (előadás és cikk a konferencia kiadványban)
7. Joó Sz., Tóth J., Földényi R.: Talajok szemcseméret eloszlásának vizsgálata különböző közegekben, *XXX. Kémiai Előadói Napok Kiadványa*, Szeged, 2007. 10. 29-31., 131-135. o. (előadás és cikk a konferencia kiadványban)

Hazai konferenciákon való részvétel, konferenciakiadvány nélkül

1. Joó Sz., Földényi R., Tóth J.: Talajok részecskeméret-eloszlásának vizsgálata lézerefény-diffrakciós elven működő berendezéssel, *Magyar Talajtani Társaság Talajfizikai Szakosztályának ülése*, Budapest, 2011. 03. 31., előadás
2. Joó Sz., Földényi R.: Az effektív mikroorganizmusok (EM) hatása a humuszanyagokra - rövid tartamú kísérletek talajban és vízben, *Nemzetközi Humuszanyag Társaság (IHSS) Magyar Tagozatának (Hungarian Chapter) 7. ülése*, TAKI, Budapest, 2009. 12. 16., előadás
3. Joó Sz., Tóth J., Földényi R.: Talajok részecskeméret-eloszlásának vizsgálata lézerefény-diffrakciós elven működő berendezéssel, *Magyar Talajtani Társaság Talajfizikai Szakosztályának és a Magyarhoni Földtani Társulat Mérnökgeológiai és Környezetföldtani Szakosztályának együttes ülése*, MÁFI, Budapest, 2008. 12. 11., előadás
4. Joó Sz., Tóth J., Földényi R.: Talajok részecskeméret-eloszlásának vizsgálata lézerefény-diffrakciós elven működő berendezéssel, *IHSS Magyar Tagozatának ülése*, Debreceni Egyetem AMTC, Karcagi Kutató Intézet, Karcag, 2008. 10. 30., előadás
5. Joó Sz., Tóth J., Földényi R.: Humuszanyagok vizekbe jutásának körülményei és eltávolításuk aktív szenes adszorpcióval, *IHSS Magyar Tagozatának ülése*, Debreceni Egyetem AMTC, Karcagi Kutató Intézet, Karcag, 2008. 10. 30., poszter