



Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2012



**Robot Analizátor (RWA) alkalmazása az ortofoszfát
koncentráció monitorozása területén**

Készítette: **Pintér Balázs**

Témavezető: **Kovács Zsófia, Dr. Rédey Ákos**

Mérnöki Kar, Környezetmérnöki Intézet

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1. Antropogén foszfátforrások.....	3
2.1.1 Élelmiszeradalékok	3
2.1.2 Mosó- és tisztítószeres	3
2.1.3 Mezőgazdasági hasznosítás	5
2.2 Eutrofizáció	5
2.3 Jogszabályi háttér	6
2.4 Foszfát meghatározás lehetőségei	9
3. Anyag és módszertan	11
3.1 Az RWA bemutatása	11
3.1.1 Az RWA felépítése.....	11
3.1.2 Mérési ciklus	13
3.2 Foszfát meghatározási módszerek.....	15
3.2.1 Meghatározás RWA-val	15
3.2.2 Szabvány szerinti módszer	16
3.3 Vizsgálatok bemutatása.....	16
4. Eredmények bemutatása.....	18
4.1 Határkoncentráció vizsgálat	18
4.2 Megbízhatóság, értéktartás.....	19
4.3 Kifolyó szennyvíz vizsgálata	20
5. Összefoglalás.....	21
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	22
IRODALOMJEGYZÉK.....	23

1. Bevezetés

Az on-line mérőeszközök alkalmazása napjainkban egyre rohamosabb ütemben terjed. Ez annak tudható be, hogy az emberiség kezd rádöbbseni, hogy a megelőzés vagy az a beavatkozás ami időben történik rendkívül értékes. Ezekből a speciális mérőeszközökből kialakított rendszer arra hivatott, hogy információval lásson el és ellenőrizzen egy adott területet, és ezáltal segítsen a szakembereknek a döntéshozatalban és a tervezésben.

Amióta Magyarország ratifikálta az Európai Unió Víz Keretirányelvét (VKI) (2000/60/EK), az elmúlt időszakban egyre nagyobb figyelem irányul víztesteink állapotára. Az egyre kitolódó határidők, azt mutatják, hogy rendkívül problémával terhelt feladat az egyes országok vizeinek jó ökológiai és kémiai állapotra hozatala. Ezen folyamatok egyik szegmense, az eutrofizáció visszaszorítása, aminek feltétele, hogy felismerjük a nagyobb foszforkibocsátó szennyezőket és azokat folyamatosan ellenőrizzük. Az ortofoszfát koncentráció azért fontos mutatója az eutrofizációnak, mivel a növények egyik korlátozó tápanyaga, amit csak ortofoszfát formájában képesek felvenni. Igaz folyamatos biológiailag hozzáférhető foszfát keletkezik a kőzetek oldódásával, vagy biológiai anyagcsere következtében, mégis ez lassú folyamatnak nevezhető a már oldatban lévő ortofoszfát eutrofizációs hatásával szemben.

Munkánk célja volt a hazai fejlesztésű és a monitoring méréseken belül egy újszerű online automata vízvizsgáló eszköz (Robotic Water Analyser - RWA) alkalmazhatóságának és lehetőségeinek feltérképezése. Az általunk mért komponensek (ammónia, nitrát, foszfát) a tápanyagháztartásra vonatkozó főbb kémiai szennyezőkre irányultak. A z RWA-val végzett vizsgálatunkat az eutrofizáció egyik legfőbb forrására az oldott (biológiailag hozzáférhető) ortofoszfát koncentráció on-line mérésére éleztük ki. Az RWA egy spektrofotometriás elven alapuló on-line mérőeszköz, mely a vizsgálatokat képes rövid idő alatt elvégezni, emberi felügyelet nélkül.

Az alkalmi (szakaszos) ellenőrzéseknek nagy hátránya, hogy kizárólag a mintavételi időpontra vonatkozó vízminőség állapotáról kapunk információt. Erre vonatkozó vizsgálati módszerek a mintavétel helyszínén alkalmazható kevésbé pontos gyorsesztek, vagy a mintavétel után elvégzett laboratóriumi vizsgálatok (időigényes, költséges). Nem tudhatjuk, hogy mikor találunk egy tényleges szennyező hullámot, mikorra szervezzük a vizsgálatot, hogy reprezentatív mintát vehessünk a vizsgált víztestből. Amennyiben bejelentett hatósági

ellenőrzésről van szó, természetesen mindenki igyekszik minimalizálni a szennyezés kibocsátását, majd az ellenőrzés elmúltával „tömbösítve” engedik a szennyezőanyagokat befogadóba. Ezért van létjogosultsága a távvezérelhető telepített on-line mérőeszközöknek. Ezek használata nem igényel emberi felügyeletet, és folyamatos adatszolgáltatást biztosító folyamatos ellenőrzésre ad lehetőséget. Ezáltal figyelemmel követhetők szennyezési időszakok, a szennyezés levonulásának ideje és a beavatkozás időben megtehető.

Ilyen vizsgálatokra ad lehetőséget ez az innovatív hazai fejlesztésű automatikus víz-analizátor, amelynek alkalmazhatóságát a várpalotai szennyvíztisztító telep kifolyó tisztított szennyvizének vizsgálatára adaptáltuk. A Robotic Water Analyzer validálását is elvégeztük. Párhuzamosan ugyanazon vízminta ortofoszfát koncentrációját szabványos módszerrel is meghatároztuk. Az RWA segítségével képesek lehetünk online, gyors és rendszeres kémiai állapotfelmérésre.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Antropogén foszfátforrások

A foszfátok pótolhatatlan építőkövei az emberi test és a többi élő szervezet számára. Nélkülözhetetlen a csontok, a fogak, a fehérjék felépítésénél, a fotoszintézis és a biológiai energia körforgásoknál. A foszfor-ciklus egy lassú körforgás, ami a foszfor-tartalmú kőzetekből (apatit, whitlockit) másással/aprózódással válik oldható szerves foszforforrássá, ezt követően a növények számára már hozzáférhető, szerves foszforra alakul és végül üledék és foszfát-sók formájában képes kilépni a biológiai ciklusból.

A foszfátok használata biztonságos, engedélyezett és széles körben használt. Alapvető tápanyagok, amit a műtrágyákban való elengedhetetlen használatuk is mutat. Az egyetlen aggodalom a foszfát használatával kapcsolatban az eutrofizáció.

2.1.1 Élelmiszeradalékok

A foszfátok széles körben használtak élelmiszeradalékként, ahol főként a következő szerepeket töltik be;

- savanyúságot szabályozó anyagok (E 340-349)
- emulgálószer (E 450-459, E 540-545)
- antioxidánsok (E 339-349)
- stabilizáló szer (E 450-459, E 1410-1414)
- csomósodást gátló anyag (E 341-343, E542)

A foszforsav és sói (E338-341), a difoszfátok és polifoszfátok (E450-452, E540-544) főként a virsli gyártásnál használatosak, hogy a hideg húsból, zsírból és vízből lédúsnak és frissnek látszó terméket tudjanak készíteni. A mellékhatása vitatott, bár nem egyértelműen ártalmasak, a legvitatottabb adalékok közé tartoznak. A túl sok foszfát felborítja a szervezet kalcium-anyagcseréjét, és a kalcium kiürüléséhez vezethet, mivel megakadályozhatja a szervezet kalcium felvételét, ami csonttrikuláshoz vezethet. Ezért a napi maximum beviteli mennyisége (ADI¹) 70 mg/testsúly kg-ban van korlátozva. [1,2]

2.1.2 Mosó- és tisztítószer

A foszfátok nagy mennyiségben használatosak még a mosó- és tisztítószer nagy részarányú összetevőjeként. Fő funkciója, hogy erősítse a detergens tisztítási hatásfokát azáltal, hogy

¹ Az ADI érték (Acceptable Daily Intake) az egyes élelmiszeradalékokra vonatkozó elfogadható napi beviteli mennyiséget jelenti.

vízlágyító hatású. A folyamat során a természetes víz kalcium és magnéziumtartalmát kötik le. Ez azért szükséges, mert kemény vízben a detergensek kevésbé hatékonyak. A leggyakrabban használt ilyen adalék az STPP². Az úgy nevezett nátrium-trifoszfát ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) amely a fentebb leírtak tükrében képes a keménységet okozó sók oldatban tartására, segít a szálakra lerakódó anyagok eltávolításában, a mosóoldat bázisos pH-jának állandó értéken tartásában, illetve kelátképző tulajdonsága miatt rendkívül jó hordozó anyag a mosó- és tisztítószerek egyéb összetevői számára.

A mosó- és tisztítószerek használatával kapcsolatban a legújabb kutatások szerint sem merültek fel egészséget károsító hatások. A legfrissebb tudományos adatok szerint az STPP lenyelés vagy bőrön át történő felszívódása esetén nagyon kicsi a kockázata az akut toxicitásnak, és nem voltak megfigyelhetők mutagén vagy genotoxikus hatások. [3]

Az EU 25 tagállamában az éves foszfát tartalmú mosó- és tisztítószerek mennyisége évente 1,8 millió tonna, ami megközelítőleg 110 000 tonna foszfáttartalmat jelent. Ennek a mennyiségnek a 90-95%-át adják a háztartási mosó és mosogatószeresek.[5]

Az 1970-es és 1980-as években a növekvő eutrofizáció miatt a lakosság aggodalmát fejezte ki. Ekkor kezdődtek meg a foszfát tartalmú mosó- és tisztítószerek használatának visszaszorítása, illetve egyéb alternatíva kutatása. USA, Japán, és egyes EU tagállamok cselekvésprogramot vezettek be, amivel a lakossági és ipari pontforrások foszfát kibocsátását csökkentették. Az 1980-as és a korai 1990-es évek elejére már javulást tapasztaltak. Ennek okai:

- Nátrium-trifoszfát (STPP) alapú detergensek mennyiségének csökkentése, és alternatív nem-foszfát alapú mosó és tisztítószerek bevezetése.
- Települési szennyvízkezelés javuló hatásfokának megvalósítása. Kezelésről szóló irányelvek bevezetése (UWWDT³ - III. fokozatú szennyvíztisztítás).[6]

A nátrium-trifoszfát (STPP) legígéretesebb alternatívája zeolit. Ez egy alumínium-szilikát-ásvány, melynek nagyon jó az ioncserélő tulajdonsága. A zeolit szerkezetéből adódóan üregeket tartalmaz, ezáltal a zeolitok felülete fajlagosan nagy, és sok „aktív helyet” tartalmaz. A szerkezetben található nátrium ionok a víz kalcium és magnézium kationjaival kicserélődnek és így lágyítják a vizet.[4]

² Sodium triphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

³ Urban Waste Water Treatment Directive (91/271/EGK)

2.1.3 Mezőgazdasági hasznosítás

A mosó és tisztítószeresek meglehetősen magas kibocsátási értéke második helyen szerepel az antropogén foszfátforrások tekintetében. Az első helyen a mezőgazdaság áll. Az Európai Unió évente 1,25 tonna foszfátnak megfelelő mennyiségű trágyát helyeznek ki. Így a mosószeresek foszfát mennyiségénél egy nagyságrenddel nagyobb mennyiség kerül a környezetbe. A trágya és műtrágya ésszerű kihelyezésével a felszíni vizeket érő terhelés jelentősen csökkenthető. [5]

A foszfátok a növények energiaforgalmában szükséges vegyületeket építőelemei. Ezek az adenzin-foszfátok (ATP, ADP), melyek a növekedésben, a magképzésben és ez által közvetve a termés hozamra is hatással vannak. A növények az oldott foszfor több formáját is képesek felvenni, de csak kis távolságból. Ezért szükséges a mezőgazdasági terület gondos, megfelelő mennyiségű foszfáttal való trágyázása a nagyobb hozam reményében.

A talajokban többnyire a foszfortartalmú vegyületek oldhatatlan formában vannak jelen, de ezeket a mikroorganizmusok anyagcseréjük folytán oldhatóvá teszi. Ezért, ha nem szükséges hirtelen, nagymértékben megnövelni a talaj foszfát tartalmát akkor elég kalcium-foszfátot ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) vagy állati csontlisztet kihelyezni. Amennyiben hirtelen nagy mennyiség szükséges, - például csírázáskor, vagy virágzáskor – akkor vízben jól oldódó szuperfoszfátot ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) lehet alkalmazni. [7]

2.2 Eutrofizáció

Az eutrofizáció definíció szerint: *„tápanyagoknak, különösen nitrogén-, illetve foszforvegyületeknek a vízben való feldúsulása, ami algák és magasabb rendű növények növekedésének felgyorsulását okozza, és ezzel a biológiai egyensúly megbomlásához, és a szóban forgó víz minőségének romlásához vezet”*⁴.

Tehát a foszfát használatának egyetlen aggálya, hogy alkalmazása során a felszíni és felszín alatti víztestekben megindítja a növényi szervezetek szaporodását és növekedését. Bár ez egy természetes és reverzibilis folyamat, mégis jelentős környezeti problémával állunk szemben. Mindazonáltal az Eutrofizáció egy nagyon összetett jelenség, nem csak a tápanyagban való ellátottság (foszfát, nitrogén háztartás), hanem a víztest vízhozamától, az éghajlattól, a zooplankton- és halpopulációtól illetve a vízminőségtől is függ.[8]

⁴A 91/271/EGK irányelv, HL L 135., 1991.5.30., 40. o.

A legtöbb tó keletkezését követően oligotrófnak⁵ nevezhető. Azonban az idő múlásával jelentős mennyiségű szerves üledék ülepszik ki a tavak medrébe, ezáltal feltöltve azokat. Az átlagos vízmélység csökkenésével és a megnövekedett tápanyag-ellátottsággal együtt jár, hogy a tó jellege eutróf⁶ lesz. Ez a folyamat a tavak természetes öregedése, amit az antropogén források (szennyvizek, műtrágya bemosódás) jelentősen felgyorsíthat.[9]

A növények túlzott elszaporodása által kevesebb fény jut az alsóbb rétegekbe, ezáltal a növények saját pusztulásukat idézik elő. Amikor ezek a növényi szervezetek (fitoplankton szervezetek) elpusztulnak, és megkezdődik a rothadás illetve a baktériumok megkezdik a lebontásukat, ez a folyamat a mineralizáció, aminek meglehetősen nagy az oxigénigénye. Ezáltal oxigénhiány és halpusztulás léphet fel. A nagy mennyiségben rendelkezésre álló tápanyagot olyan fitoplankton szervezetek is felveszik, melyek anyagcseréjük folytán méreganyagokat, toxinokat termelnek, aminek bekerülése a táplálékláncba más fajok pusztulását is előidézhetik.[10]

Egyes esetekben képes elnyelni a megnövekedett tápanyagszintet egy nagyobb növényi populáció a növekedésével illetve ez által a táplálékláncba való bejutásával, ami magával hozza a nagyobb halhozamot. Azonban ez mégis a természetes ökoszisztémának a felborulásával jár, akár egyes őshonos fajok kárára és ez által a biodiverzitás kárára is.[8]

Egy vízgyűjtőre nézve a foszfátforrások relatív fontossága vagy problémával terheltsége széles skálán mozog, attól függően, hogy milyen:

- az urbanizáció foka a területen
- a szennyvízkezelés hatáskora, szabályozása
- a mezőgazdaság jellege és intenzitása (állattenyésztés vagy növénytermesztés)

2.3 Jogsabályi háttér

Több közösségi direktíva is korlátozza a tápanyagok felszíni vizekbe engedését, koncentrációját és ez által az eutrofizáció csökkentését segítik.

A települési szennyvízkezelésről szóló 91/271/EGK irányelv [11] (UWWTD), előírja, hogy a 10 000 lakosegyenértéket⁷ (továbbiakban LE) meghaladó agglomerációknak és a tisztított szennyvizet eutrofizációra érzékeny területre kibocsájtó szennyvíztisztító telepeknek

⁵ Oligotróf tavak: Tápanyagban szegény, kevés szerves anyagot termelő, többnyire fiatal állóvizek.

⁶ Eutróf tavak: A tápanyag-ellátottság bőséges, a szervesanyag-termelés nagy, oxigén háztartásuk változó, nyáron teljesen elhasználódhat.

⁷ A lakosegyenérték (LE) azt a szerves eredetű, biológiailag lebomló terhelést jelenti, melynek 5 napos biokémiai oxigén igénye (BOI₅) 60 g oxigén/nap.

foszfát eltávolításra alkalmas III. fokozatú tisztítást kell alkalmazniuk. Az előírt kötelezettségek végrehajtása érdekében kidolgozták a Nemzeti Települési Szennyvízelvezetési és - tisztítási Megvalósítási Programról szóló 25/2002. (II. 27.) Korm. rendeletet.[11]

A környezetszennyezés integrált megelőzéséről és csökkentéséről szóló 96/61/EK irányelv előírja, hogy csak olyan ipar létesítményeknek adható működési engedély, amely az elérhető legjobb technikákat (BAT⁸) alkalmazza. Az irányelv III. melléklete figyelembe veendőnek sorolja azoknak a szennyező anyagoknak a kibocsátását, és ezeknek a határérték megállapítását, amik hozzájárulnak az eutrofizációhoz, különös ilyenek a foszfátok és a nitrátok.[12]

A foszfát kibocsátás szabályozása legfőképpen a települési és ipari szennyvízkezelésnél lehetséges. Ez a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendeletben van összefoglalva, ami a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól rendelkezik.[13]

A határértékeket több szempontból kell meghatározni, egyik szempont az agglomeráció nagyságához köthető. A szabályozás 10 000 LE-et meghaladó településig nem ír elő foszforeltávolítási kötelezettséget. Ezt az értéket meghaladva viszont 80%-os minimális eltávolítási hatásfokot ír elő amit III. fokozatú tisztítás alkalmazásával lehet elérni. Ezt követően egyes tevékenységek folytatása során keletkező használt- és szennyvizek kibocsátására is megállapítottak technológiai határértéket.

A kibocsátási határértékek megállapításánál figyelembe kell venni továbbá hogy a szennyvizet a vízvédelmi kategóriák szerinti milyen víztestbe kívánjuk engedni. Itt megkülönböztetünk 4 kategóriát a 240/2000. ⁹ (XII. 23.) Korm. rendelet meghatározása alapján.

1. Balaton és vízgyűjtője közvetlen befogadói (0,7 mg P/l)
2. Egyéb védett területek befogadói (5 mg P/l)
3. Időszakos vízfolyás befogadó (5 mg P/l)
4. Általános védettségű kategória befogadói (10 mg P/l)

Indokolt esetben a hatóságnak joga van enyhébb határértéket engedélyezni.

⁸ BAT: Best Available Technology

⁹ A települési szennyvíztisztítás szempontjából érzékeny felszíni vizek és vízgyűjtőterületük kijelöléséről

Jogszabályi kategóriák		Koncentráció (mg P/l)
Szennyvíz bevezetés vízminőségvédelmi területi kat. határértékei (28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet)	<i>Balatoni vízgyűjtő</i>	0,7
	<i>Védett területek</i>	5
	<i>Időszakos vízfolyás</i>	5
	<i>Általános védettség</i>	10
Települési szennyvizek tisztítási technológiai határértékei (240/2000. (XII. 23.) Korm. rendelet)	<i>< 600 LE</i>	-
	<i>601-2000 LE</i>	-
	<i>2001-10000 LE</i>	-
	<i>10000-100000 LE</i>	2
	<i>> 100000 LE</i>	1
A halas vizek vízszennyezettségi határértékei (6/2002. (XI. 5.) KvVM rendelet)	<i>Pisztrángos víz</i>	0,1
	<i>Márnás Víz</i>	0,2
	<i>Dévères víz</i>	0,4

1. táblázat: Foszfor határértékek a jogszabályokban

A 2000/60/EK irányelvnek, azaz a EU Víz Keretirányelvnek (WFD¹⁰) köszönhetően nagyobb figyelmet kapott az eutrofizáció, és előtérbe került a vízgazdálkodás holisztikusabb szemlélete. A tagállamoknak intézkedési programokat kell elfogadniuk azzal a céllal, hogy a vizek 2015-re az EU-ban mindenütt elérjék a „jó fizika, kémiai és ökológiai állapotú” besorolást. A vízügyi keretirányelv alapján végzett megfigyelések és értékelések azt mutatják, hogy a foszforbevitel jelentősen növeli az eutrofizációt, és a tagállamoknak intézkedniük kell a probléma megoldása érdekében.[14]

Magyarország szintén ratifikálta az Európai Unió Víz Keretirányelvét (2000/60/EK), ennek következtében az elmúlt időszakban egyre nagyobb figyelem irányul víztesteink állapotának felmérésére, javítására és megőrzésére. Ennek megvalósításának érdekében 2010-ben elkészült Magyarország Vízgyűjtő Gazdálkodási Terve. Viszont az egyre kitolódó határidők, azt mutatják, hogy rendkívül problémával terhelt feladat az egyes tagállamok vizeinek jó

¹⁰ WFD: Water Framework Directive (2000/60/EC)

ökológiai, fizikai és kémiai állapotra hozatala. Ezen folyamatok egyik szegmense, az eutrofizáció visszaszorítása. [14]

A fentiek tekintetében beláthatjuk, hogy a vizek minősítése érdekében elengedhetetlen feladat a folyamatos monitorozás. Az ország monitoring tervét 2006. december 22-ig kellett elkészíteni és elindítani. Egy többszintű monitoring rendszert alakítottak ki, ami a következő elemekből épül fel: [14]

- Feltáró monitoring: egy ismeretlen víztest általános állapot értékelésének és jellemzésének a felmérésére irányul
- Operatív monitoring: egy beavatkozás víztestre gyakorolt környezeti hatását méri fel és az intézkedések eredményességét ellenőrzi
- Vizsgálati monitoring: határérték túllépés vagy rendkívüli havária eseteknél szükséges, ahol az esemény hatásának nagyságát és következményeit hivatott felmérni.

A monitoring rendszernek szintén holisztikusan, nagy adattömeget kell szolgáltatnia amelynek ki kell terjednie biológiai-, hidromorfológiai- és fizikai, kémiai vizsgálatokra. A fizikai, kémiai vizsgálatok keretén belül képes segítséget nyújtani a dolgozat témáját képző automatikus vízanalizáló készülék, az RWA.

2.4 Foszfát meghatározás lehetőségei

A foszfát megtalálható a víztömegben oldva és/vagy lebegve, az üledékben szilárd részecskékhez kötve, és az élőlények testében szerves vegyületekben, ahol pirofoszfát formájában vannak jelen.

A növények csak ortofoszfátot képesek felvenni, főként ezt határozzuk meg a vízanalitikai eljárásokkal reaktív foszfor formájában. Reaktívnak nevezzük azokat a foszfát-formákat, amelyek a vizsgálatok során a különböző kémiai behatások következtében ortofoszfátként (vízoldható PO_4^{3-}) reakcióba tudnak lépni.

A magyar szabványcsaládban található módszerek a következők:

- MSZ 448-18:1977 - Ivóvízvizsgálat - Foszfát meghatározása
- MSZ EN 1189:1998 - vízminőség - Foszfor meghatározás,

Ahol mérés lényege, hogy a vízben oldott ortofoszfátot közvetlenül mérjük, az összes többi, más formájú foszfort hidrolízissal és roncsolással ortofoszfáttá alakítjuk. Az ortofoszfát molibdenáttal reagálva, kénsavas közegben, antimon(III)-ionok jelenlétében, aszcorbinsavas

redukció után kék színeződést ad, molibdénkék-komplex keletkezése miatt. Ez az elszíneződés pedig egyenes arányos a foszfát koncentrációjával. A szabványos módszer meghatározása a szabványos mintavételi eljárás után (hűtve szállítás) laboratóriumi körülmények között történik.

A módszer előnye:

- mérési eredmények pontossága,
- akkreditált laboratóriumok alkalmazzák;
- jogi eljárásoknál ezen eredmények biztosítják a háttérét a döntés (pl. egyedi határérték) meghozatalának

A módszer hátránya:

- költséges
- nincs azonnali információ a vízminőség állapotáról.

A monitoring rendszer alkalmazása:

A monitoring rendszer on-line telepítése és működtetése azt jelenti, hogy mintavétel helye és a minta analízise térben elkülönül, viszont az időbeli különbség elhanyagolható. Az on-line monitorozás folyamatos mintavételt jelent, az elemzés maximum néhány méter távolságban történik egy analizátor és egy jelfeldolgozó segítségével szinte egy időben, azonnal a mintavétel után.

A megfelelő analizátorok alkalmazásával azonnali beavatkozás lehetséges míg a laboratóriumi mérések alapján nem lehet ezt kivitelezni, mivel a laboratóriumi adatok megjelenése több időt igényel.

A folyamatos adatszolgáltatás másik előnye az, hogy hirtelen, lökészerű változás is mérhető (és adatrögzítéssel követhető), míg laboratóriumi méréseknél ehhez igen sűrű mintavételre, nagyszámú minta elemzésére lenne szükség, ami jelentős többletköltséget eredményezne.

A korszerű folyamatos üzemű műszerek beszerzése és a vegyszerigénye magas költségekkel jár.

3. Anyag és módszertan

3.1 Az RWA bemutatása

A Robotic Water Analyser (továbbiakban RWA) egy automatikus vízanalizátor robot modul, amelyet Kovács Szilárd (AquaControl Kft) hazai fejlesztő dolgozott ki. A Robotic Water Analyser alkalmazható különállóan vagy on-line mérőrendszerek építőelemeként. Ez egy innovatív magyar termék, amely a vízanalitika területén széles körben elterjedt spektrofotometria elvén működik, így a vízvizsgálat területén fontosnak számító komponensek túlnyomó többségének meghatározására alkalmazható megbízható módon.

Az RWA nagyszámú szabványos vagy felhasználó által kidolgozott fotometriás analitikai módszer automatikus végrehajtására programozható. Különböző bemeneti és kimeneti opciókkal szállítható, irányítástechnikai és kommunikációs rendszerekbe könnyen beépíthető.

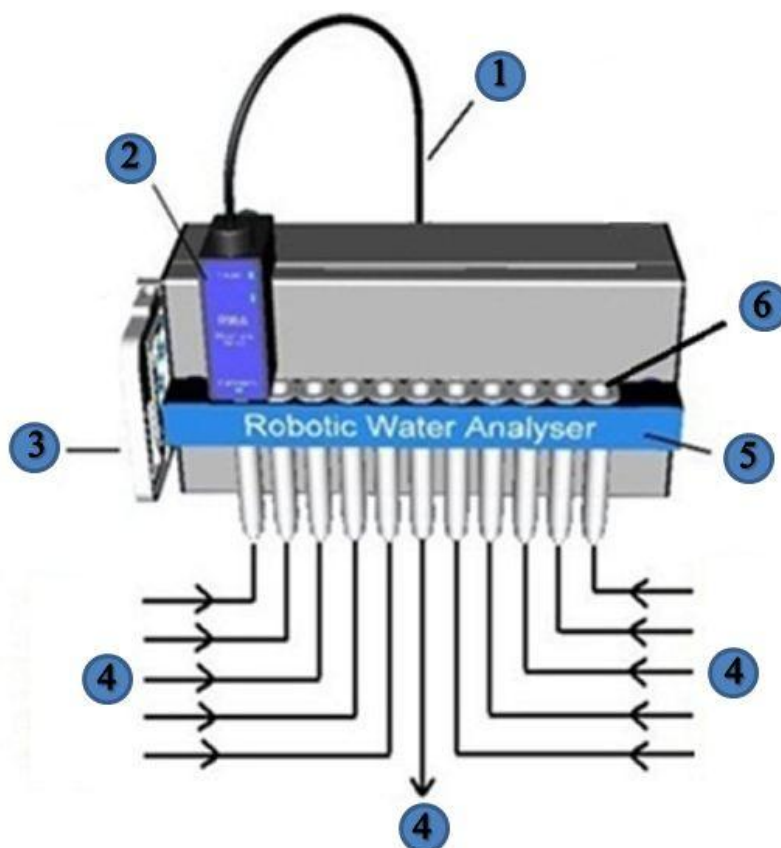
A készülék előremutató fejlesztés eredménye, amely a következő előnyökben mutatkozik meg:

- Innovatív robotizált adagolási technológia belső csőkapcsolatok és mágnesszelepek nélkül
- Több komponens egymás utáni analízisének lehetősége
- Több mintaág, egyedi minták mérési lehetősége
- Alternáló mintaáram, dugulásmentes üzemelés, öntisztító funkciók
- Egyszerű és gazdaságos üzemeltetés, egyetlen fogyóanyag (szivattyúcső)
- Alacsony reagens fogyasztás
- Automatikus rendszerellenőrzés, öndiagnosztika
- Kis méret és tömeg

3.1.1 Az RWA felépítése

Az műszer felépítése és részei a következő ábrán látható (1. ábra). A folyadékok mozgatásáról egy perisztaltikus pumpa (3) gondoskodik, így nincs szükség mágneses szelepekre, vagy belső csőkapcsolatokra. A szenzor egység (2) az analizátor „lelke”, ez egy úgy nevezett multifunkciós pipetta. Ebbe az egységbe érkezik a minta, a reagens és később a

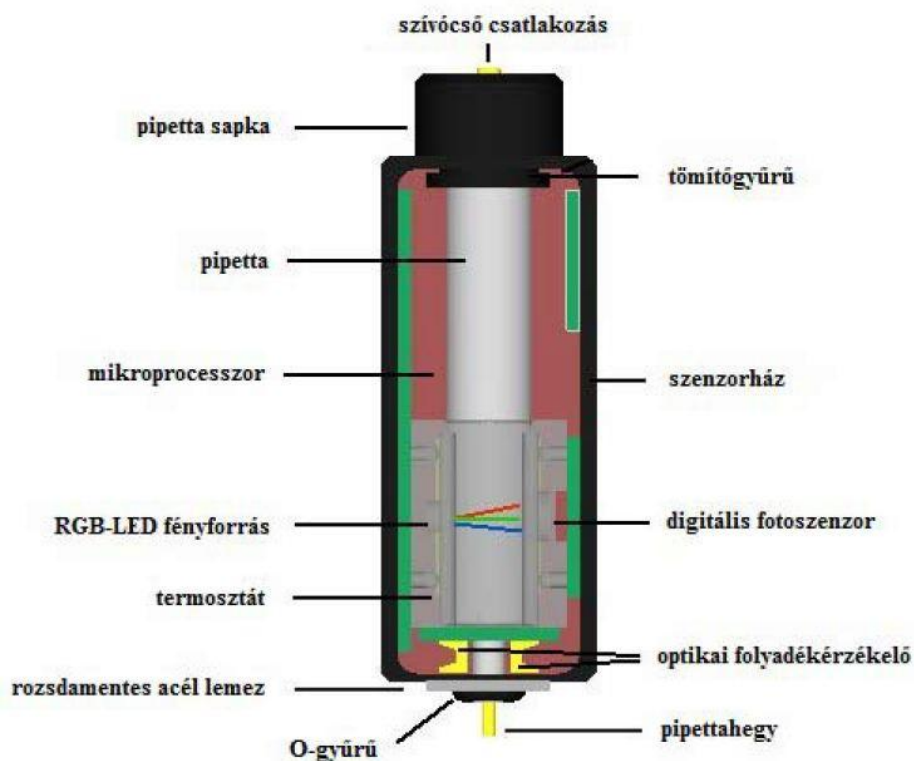
mosófolyadék, valamint ebben az egységben történik a vizsgálat, vagyis a minta fotometriás mérése.



1. ábra: Az RWA felépítése

1. Szívócső, 2. Szenzor egység, 3. Perisztaltikus pumpa, 4. Minta, standard, hígítási oldat csatlakozók, 5. Folyadékcsatlakozó profil, 6. Folyadék csatlakozók

A multifunkciós pipetta egy fotométer, amely a mozgó pipetta egységbe van integrálva, felépítését a 2. ábra mutatja. A mérőegység alján látható pipettahegyen keresztül a program beállításától függően érkezhetsz minta, reagens, referenciaoldat és amennyiben szükséges hígító folyadék. A pipetta tisztításához mosófolyadékot (desztillált víz vagy alkohol) használ az analizátor. A multifunkciós pipetta szívóhatásának beállítása úgy történt a fejlesztő által, hogy a minták lebegőanyag tartalma nem befolyásolja a fotometriás mérési eredményt. Az optikai folyadékérzékelő segítségével, figyelemmel kísérhetjük mikor éri el a folyadék a vizsgáló egységet. A multifunkciós pipettába található egy termosztát is, amivel a receptúrákban megadott hőmérsékletre felfűthetjük a mintánkat (max. 90°C). Az RGB-LED fényforrások is beszerelésre kerültek, amelyek a polikromatikus besugárzást végzik, illetve velük szemben helyezkedik el a digitális fotoszenzor, ami a sugárzás jelét rögzíti. A fotométer mikroprocesszor vezérlésű, a vezérlő program automatikusan állítja be a szükséges paramétereket, kezelői beavatkozás nem szükséges.



2. ábra: A multifunkciós pipetta felépítése és részei

3.1.2 Mérési ciklus

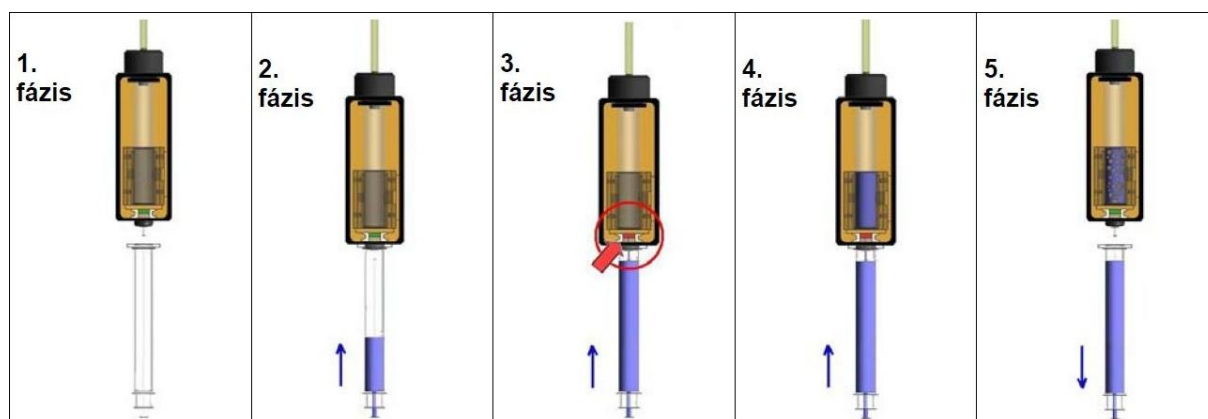
Egy mérési folyamat az előre beállított mérési program indításával kezdődik. Ilyenkor kiválasztjuk a mérendő komponenst, és a vizsgálati módszert. Tételezzük fel, hogy ez az első indítása az RWA-nak az adott programon. Mint az összes spektrofotometriás vizsgálatnál, itt is szükséges kalibráció, a mérés minél nagyobb pontosságának elérése végett.

A kalibráció szoftveresen kétpontos, és ezen manuálisan nem tudunk változtatni. Ilyenkor a programban megadjuk, hogy a két pont milyen valós koncentrációval rendelkezik, és a már elkészített referenciaoldatokat a készülék alá helyezzük. A mérés során ötször méri meg az adott oldatok abszorbanciáját és ebből szoftveresen elkészíti a kalibrációt. A kalibráció ismétlés számának a beállítását megtehetjük a programban, illetve új reagens készítését követően kalibrációt kell végezni.

Ahogy készen áll a berendezés az adott komponens vizsgálatára, indíthatjuk a mérést. Első lépés a szenzor pozicionálása. Ilyenkor a robot meghajtó egység a szenzort a program a 11 folyadékcsatlakozóból ahhoz irányítja, amelyik a program szerint a szükséges folyadékot (mintát, reagenst, desztillált vizet) tartalmazza. Tehát a robot meghajtó egység először

horizontálisan a megfelelő csatlakozóhoz vezeti a szenzort, majd vertikálisan, légmentesen csatlakoztatja ahhoz.

A szenzor egység megfelelő pozícióba csatlakozását követően az adott folyadékcsatlakozóban lévő folyadék adagolása/felszívása a perisztaltikus szivattyú által biztosított vákuum segítségével történik.



3. ábra: A folyadékok adagolásának/felszívásának fázisai

A szenzor egység légmentes csatlakozását követően megindul a folyadék felszívása (2. fázis). A folyadék eléri a folyadékérzékelő szenzort, ami a folyadékadagolás kiindulópontja lesz (3. fázis). Ezt követően a programnak megfelelő folyadékmennyiség felszívásra kerül (4. fázis) és a felszívás végén a szenzoregység felemelkedik. A szívás ezt követően sem áll el, mivel ez biztosítja a folyadék visszatartást, és a felszívott légbuborékok pedig a keveredést a pipettában.

Az analízis során megtörténik a minta megvétele, szükség esetén hígítás, melegítés és a reagens adagolása. Az analízis az abszorbancia méréssel és a rendszer kiürítésével a pipetta mosásával fejeződik be. A fotométer kétféle módon képes működni:

- Differenciál Abszorbancia Módszer (DAM¹¹)
 - Ennél a módszernél azonos hullámhosszon történik a mérés a színeképző reagens hozzáadása előtt (háttér vagy referencia abszorbancia mérés), majd a színeképző reagens hozzáadását, illetve a szín kialakulását követően (szín abszorbancia mérés). A módszer különösen előnyös pl. olyan minták esetében ahol a minta színe zavaró hatást okozhat.

¹¹ Dual Absorbance Method

- Kettős Hullámhossz Módszer (DWM¹²)
 - A módszernél a szín kialakulása után két különböző hullámhosszon történik a mérés. A referenciamérés olyan hullámhosszon történik (jellemzően infravörösben), mely hullámhosszon a kondicionált mintának nincs abszorbanciája. A módszer különösen előnyös a minta zavarossága által okozott hatás kiküszöbölésére.

3.2 Foszfát meghatározási módszerek

A foszfát meghatározását az RWA mérési módszere mellett a magyar szabvány (MSZ 448-18:1977, MSZ EN 1189:1998) szerinti vizsgálatokkal is elvégeztük. A kapott eredmények validálásakor a szabványos mérés szerinti eredményt tartottuk viszonyítási alapnak.

3.2.1 Meghatározás RWA-val

A kétpontos kalibrálást desztillált vízzel és 2 mg P/l koncentrációjú kálium-dihidrogén-foszfát oldattal végeztük. Ezek tapasztalati értékek, amiknél optimális mérési tartományt értünk el az általunk vizsgált mintákon. Természetesen ezek változtathatóak, és egyéni igényekre szabható a vizsgálat tárgyától függően.

Abszorbancia eredmények (2012.08.21)	
Referencia oldat 1. (0 mg P/l) absz..	Referencia oldat 2. (2 mg P/l) absz.
0,00384	0,03123
0,00379	0,03108
0,00428	0,03132
0,00416	0,03150
0,00399	0,03129

2. táblázat: Egy kalibráció abszorbancia eredményei

A kalibrálást követően, a mérés menete a minta vizsgálatával folytatódott. Ezzel a kalibrálással nem volt szükség az általunk mért minták hígítására. A vizsgálat reagense ammónium-metavanadát (NH_4VO_3) amely sárga színe foszfát jelenlétében halványodni kezd. A fotometrálist „kék” LED-del 468 nm-en végezzük, 45°C-ra való temperálás mellett.

A mérés előtti háttér abszorbanciából és a várakozási idő (99sec) eltelte után mért abszorbancia változásból a kalibráció segítségével a szoftver kiszámítja a vizsgált minta

¹² Dual Wavelength Method

foszfát-foszfor koncentrációját mg/ liter mértékegységben. A mérés végeztét egy öblítéssel zárjuk a mérés pontosságának megtartása érdekében.



4. ábra: Az ammónium-metavanadát reagens sárga színe

3.2.2 Szabvány szerinti módszer

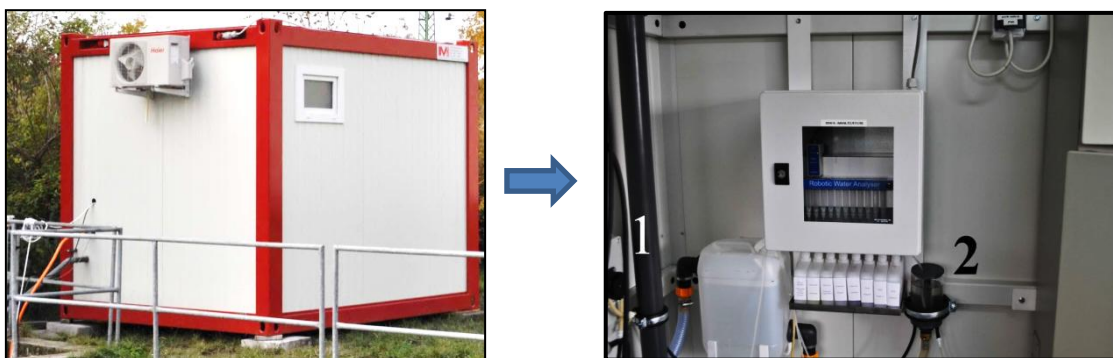
A kapott eredmény validálása érdekében párhuzamosan a mintából szabvány szerint (MSZ 448-18:1977, MSZ EN 1189:1998) is meghatároztuk az ortofoszfát koncentrációját. Ennél a vizsgálati módszernél a reagens savas közegű ammónium-heptamolibdenát $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$.

Mivel a szabvány rendre 2 mg P/l illetve 0,8 mg P/l koncentrációig alkalmazható, magasabb koncentrációk esetében hígítást alkalmaztunk. A méréshez SpectroDirect típusú spektrofotométert használtunk. [16, 17]

3.3 Vizsgálatok bemutatása

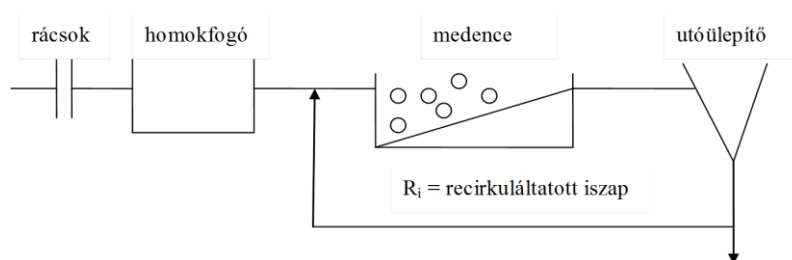
A kutatási feladatban vizsgáltuk az RWA ortofoszfát meghatározási módszerének használhatósági koncentrációtartományát, illetve a folyamatos automatikus mérések során egy adott mintára számított koncentráció tartását, megbízhatóságát.

Az RWA helyett kapott több analizátor mellett a várpalotai szennyvíztisztító telepre kihelyezésre került mobil mérőkonténerben a SZETIKO projekt (GOP-2008-1.3.1/B.) keretében. A mérőkonténer folyamatos adatszolgáltatást biztosított a telep működéséről. Az általunk végzett kutatás vizsgálati periódusa 2012. február 29.-március 12. közötti időszak.



5. ábra: Monitoring konténer (bal oldalt) és a beépített RWA készülék (jobb oldalt)

A szennyvíztisztító telep egy kizárólag lakossági szennyvizek kezelését végzi. A kezelt agglomeráció 27 000 LE és naponta megközelítőleg 2500 m³ szennyvizet fogad, amit egy OMS rendszerű tisztításon vezet keresztül. Illetve ez a telep kezeli a környék szippantott szennyvíziszapját (60m³/d). A befogadó egy pufferként üzemelő tó, amin keresztül a Séd-patakba ömlik.



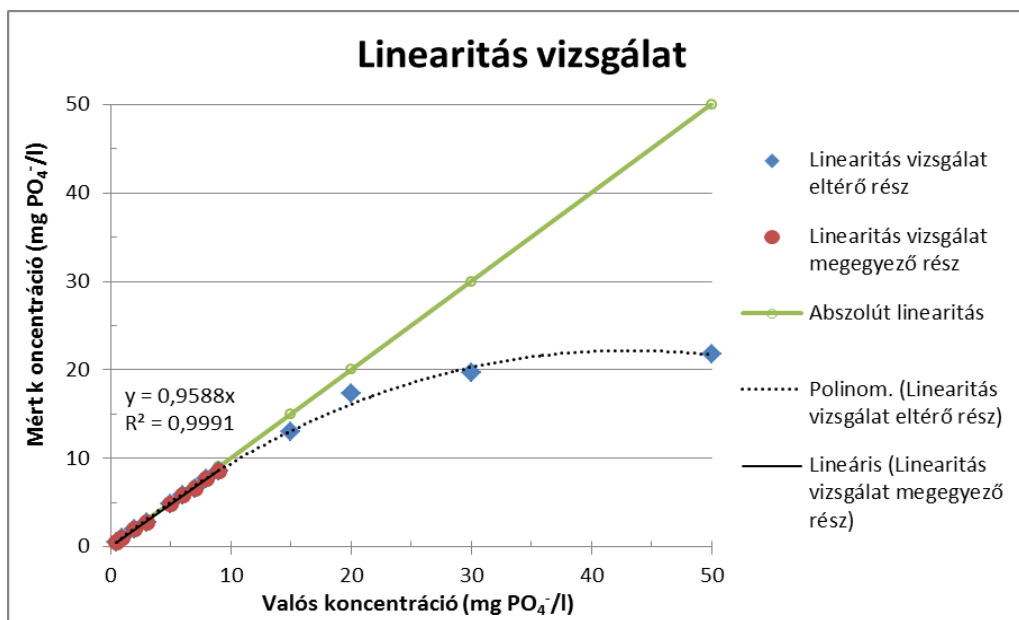
6. ábra: A vizsgált szennyvíztisztító telep technológia ábrája (OMS-rendszer)

A kifolyó szennyvíz analízálása automatikusan óránként történt. A mérőkonténerben elhelyezésre került továbbá egy folyamatos vízminta vevő készülék is, amely lehetőséget adott arra, hogy az óras mintákat laboratóriumban is megvizsgálhassuk szabvány szerint. Így lehetőség nyílt az RWA által mért eredmények validálására. A minták a laboratóriumba érkezésig szabványos módon temperált körülmények között (4°C-on) voltak tárolva.

4. Eredmények bemutatása

4.1 Határkoncentráció vizsgálat

A vizsgálati módszer biztos méréstartományát mértük ki a következő elemzéssel:



7. ábra: A használhatósági koncentráció linearitász vizsgálat

Az ortofoszfát mérési módszer használhatósági-koncentrációjának vizsgálatának eredményét a 7. ábra szemlélteti. A vizsgálat lényege az volt, hogy az RWA készülékkel mértünk egyre növekvő ismert koncentrációjú foszfát oldatokat, és az ismert (valós) koncentráció függvényében az RWA által mért eredményeket ábrázoltuk.

A 7. ábrán látható piros és kék pontok jelölik az RWA által mért eredményeket. A zöld vonal mutatná az abszolút linearitást, azaz amikor a várt és a mért értékek megegyeznek. A piros pontok a lineáris szakaszt, míg a kék az attól eltérő eredményeket jelzi.

A 3. táblázat számszerű ábrázolásából kiolvashatjuk, hogy a linearitász 1 és 6 mg P/l koncentráció tartományban alkalmazható a legnagyobb pontossággal az RWA foszfát vizsgáló módszere a jelen beállításokkal.

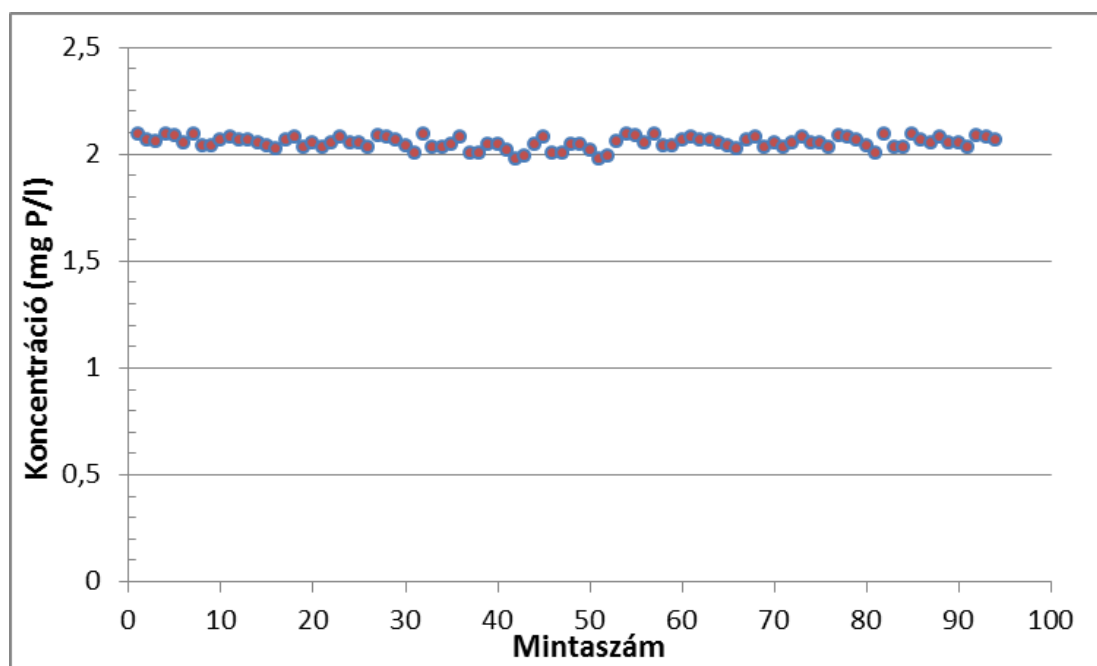
Koncentrációk (mg PO ₄ ⁻ - P/l)	
Valós	Mért
1	0,99
2	1,96
3	2,81
5	4,87
6	5,89
7	6,75
8	7,61
9	8,67
15	13,1
20	17,3
30	19,6
50	21,8

3. táblázat: Határkoncentráció vizsgálatának eredményei

4.2 Megbízhatóság, értéktartás

Az RWA alkalmazhatóságának következő kérdése, hogy mennyire megbízható egy tartósabb önálló mérésidőszak alatt. Milyen mértékben torzulnak az értékek, amennyiben egy on-line mérőműszerhez méltón, emberi beavatkozás nélkül kell mérnie.

A vizsgálat abból állt, hogy a referenciaoldatnak használt 2mg P/l koncentrációjú foszfát oldalt nagyobb mennyiségét helyeztük a készülék alá, és programozott 5 percenkénti mérést végeztünk. Az eredmények ábrázolását a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra: Megbízhatósági vizsgálat

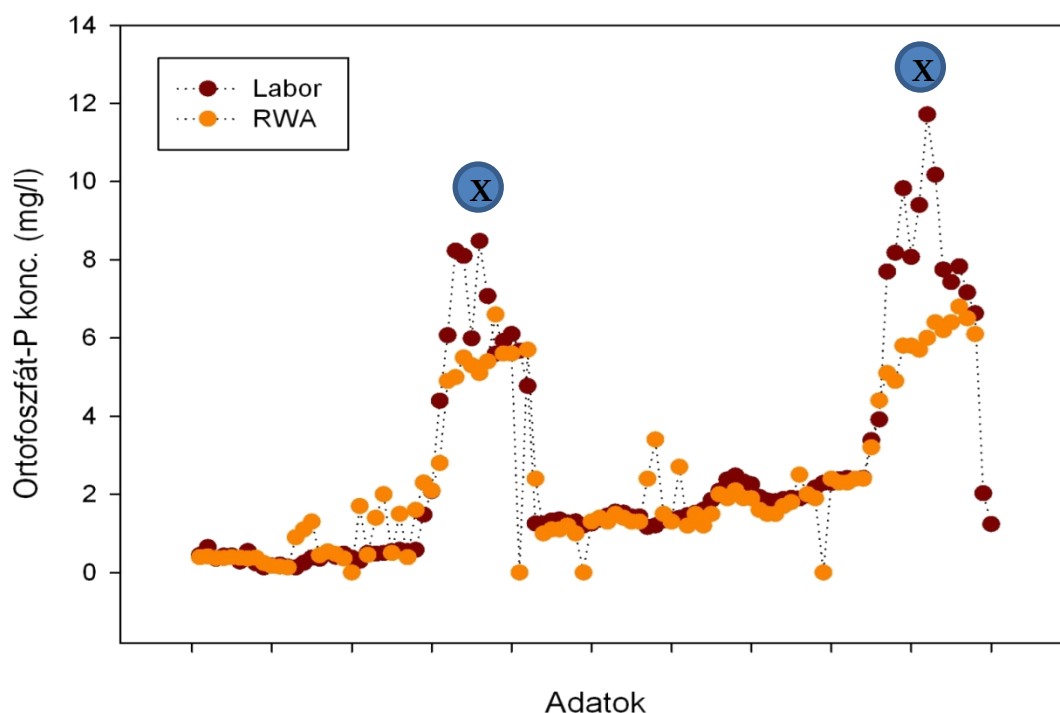
A megközelítőleg 100 mérés adatait láthatjuk a fenti 8. ábrán. Az eredmények átlaga 2,05 mg P/l koncentrációt adott, aminek a szórása 0,028 volt. A tényleges koncentráció visszaméréssel szabvány szerint ellenőrizve 2,01 mg P/l koncentráció volt.

Megállapítható ebből, hogy tartós, beavatkozás nélküli időszakban is lehet használni az RWA-t. Az egyes mérések közötti mosás megfelelőnek bizonyul. A vizsgálat nem mutat - foszfát esetén a jelenlegi beállításokkal - semmilyen komponens akkumulációt, ami megzavarhatná a folyamatos monitoringot.

Amennyiben mégis koszosodás jelét vennénk észre a készüléken, programozható extra mosás alkohollal vagy egyéb speciális oldószer alkalmazásával.

4.3 Kifolyó szennyvíz vizsgálata

A fentebb 3.3 fejezetben tárgyalt SZETIKO projekt keretében kihelyezett on-line szennyvíz monitoring konténer egyik mérőműszere egy RWA készülék volt. A készülék által mért adatokat összevetettük ugyanazon minták szabvány szerint vizsgált eredményeivel. Az ebből készített diagramot a 9. ábra mutatja.



9. ábra: Kifolyó szennyvíz foszfát koncentráció értékei
X – hétvégék

A kifolyó szennyvíz technológiai határértéke 10 000 LE-t meghaladó szennyvíztisztítók esetében – jelen esetben is - 2 mg P/l határkoncentráció. A 9. ábrán látható, hogy az adott szennyvíztelep nem minden esetben képes megfelelni ennek a határértéknek, és ilyenkor szinte kezeletlenül engedi tovább a befolyó szennyvizet.

Az eredmények alacsonyabb koncentrációk esetén együtt futnak, egy-két mérési pontatlanságot leszámítva a tendencia jól követhető. Azonban a magasabb koncentrációk, szennyező hullámok esetén, a mérési határkoncentráció vizsgálatnál megállapított 6 mg P/l plafon értéket veszi fel az RWA. Az ilyen minőségű szennyvizek általában zavarosak, ami nem kedvez a spektrofotometriás mérési módszereknek. (Esetek többségénél, még szűrést is meghatároz a szabvány, a nagyobb pontosság elérése érdekében).

A 9. ábrán látható kettő nagyobb kiugrási szakasz. Ez az időszak a két hetet lefedő folyamatos méréssorozat két hétvégéje. Ilyenkor nem tartózkodik olyan kompetens ember a telepen, aki felismerné a műszaki hibát és képes lenne beavatkozni. Ez is bizonyíték arra, hogy mennyire fontos az ilyen telepek önellenőrzése. Minden egyes ehhez hasonló műszaki meghibásodás során a természet nagy környezetterhelést szenved el. Azonban az RWA és ehhez hasonló innovatív on-line automata víz analizátorok a segítségünkre lehetnek ilyen esetekben.

5. Összefoglalás

Az RWA jól alkalmazható egy szennyvíztisztító telep, vagy egy terheltebb élő vízfolyás on-line önellenőrző mérőrendszer építőelemeként, vagy akár önmagában is, amennyiben megoldott a víz eljuttatása az analizátor rendszerhez. Az analizátor igény szerint fejleszthető, akár egy roncsoló elhelyezésével a mérőegység elé, így képes lenne az RWA a minták TP mennyiségét is meghatározni.

Megállapítottuk, hogy az általunk mért minták esetében, szennyvízkifolyó vize és terheltebb víztestek mintáinak vizsgálata során a műszer megbízhatósága megfelelő. Az RWA által adott értékek szórása alacsonynak mondható. Nem volt kimutatható zavaró komponens akkumulálás folyamatos mérés során. A használati méréstartomány 1 és 6 mg P/l koncentrációban mutatkozott a legmegbízhatóbbnak a jelen beállításokkal, és ezt lehet alkalmazni hasonló minták vizsgálata esetén.

A napjaink környezetterhelésének megfékezése miatt hiánypótlók azok a mérőeszközök, amelyek emberi beavatkozás nélkül, időjárástól és napszaktól függetlenül, extrém körülmények között is gyorsan és relatív olcsó működtetési költségek mellett képesek adatokat szolgáltatni a környezeti elemek állapotát tekintve.

Az eutrofizáció visszaszorításának egyik alappillére, hogy a lakossági és ipari szennyvízforrások folyamatos ellenőrzés alatt legyenek tartva, értve ez alatt a szennyvíztisztító telepeket is. A beavatkozás gyorsaságát mindenképpen a detektálás és riasztás gyorsasága tudja előremozdítani. Látható a vizsgálati telep példája.

Jelen dolgozatban ezekre a vízminőségi és ellenőrzési vizsgálatok alkalmazásában az RWA-t innovatívnak és megfelelőnek találtuk.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni Kovács Zsófiának, hogy témavezetőként lehetőséget nyújtott egy ilyen innovatív eszköz alkalmazásának kutatásban.

Köszönetemet szeretném kifejezni továbbá Kovács Szilárdnak (AquaControl Kft), hogy a hazai fejlesztésű RWA rendelkezésünkre bocsátotta és a vizsgálatokat elvégezhattük valamint a szakmai támogatását is, illetve az ÖKORET Spin-off Zrt ÖKORET Monitoring Laboratórium dolgozóinak, hogy részt vehettem a SZETIKO projektben.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Food-info honlapja: (Letöltés dátuma: 2012.10.27)
<http://www.food-info.net/uk/e/e339.htm>
- [2] 152/2009. (XI. 12.) FVM rendelet - A Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-95/2 számú előírása az édesítőszereken és a színezékeken kívüli egyéb élelmiszer-adalékanyagokról
- [3] Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products: „Sodium Tripolyphosphate (STPP) CAS: 7758-29-4 Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products”, HERA (2003).
- [4] A KFKI campus - a Magyar Tudományos Akadémia öt kutatóintézetének közös telephelye - közös honlapja: (Letöltés dátuma: 2012.10.27)
<http://www.kfki.hu/chemonet/hun/tudakozo/mm/zeolit.html>
- [5] 648/2004/EK európai parlamenti és tanácsi rendelet (2004. március 31)
A mosó- és tisztítószerokról szóló, 16. cikke értelmében, a foszfátok használatáról
- [6] EU ENVIRONMENT DIRECTORATE PHOSPHATES AND ALTERNATIVE DETERGENT BUILDERS – FINAL REPORT
WRc Ref: UC 4011 June 2002
- [7] Tudásbázis honlapja: (Letöltés dátuma: 2012.10.27)
<http://tudasbazis.sulinet.hu/hu/termeszet tudomanyok/kemia/szervetlen-kemia/vizoldekony-karbonatok-es-hidrogen-karbonatok-mutragyak/mutragyak>
- [8] CEEP (2007) Phosphates a good environmental solution for detergents
- [9] Padisák Judit: Általános limnológia ELTE Ötvös Kiadó, Budapest, 2005
- [10] Globális problémák honlap: (Letöltés dátuma 2012.10.28)
<http://globalproblems.nyf.hu/a-viz/eutrofizacio/>
- [11] 91/271/EGK irányelv (2010. június) - Magyarország településeinek szennyvízelvezetési és –tisztítási helyzetéről, a települési szennyvíz kezeléséről szóló 91/271/EGK irányelv Nemzeti Megvalósítási Programjáról
- [12] 96/61/EK irányelv (1996. szeptember) - a környezetszennyezés integrált megelőzéséről és csökkentéséről

- [13] 240/2000. (XII. 23.) Korm. rendelet a települési szennyvíztisztítás szempontjából érzékeny felszíni vizek és vízgyűjtőterületük kijelöléséről
- [14] 2000/60/EK, (X. 23.) Európai Unió Víz Keretirányelve
- [15] Combit Zrt. (2011): RWA Robot Analizátor kézikönyv
- [16] MSZ 448-18:1977 - Ivóvízvizsgálat - Foszfát meghatározása
- [17] MSZ EN 1189:1998 - Vízminőség - Foszfor meghatározás, Ammónium-molibdenátos fotometriás módszer