

## **Felszínalatti vizek (vízkutak) vízminőségi, gázparamétereinek és radonkoncentráció vizsgálata**

A vízminőségi és gázparaméterek folyamatos monitorozásával az a célunk, hogy ezen paraméterek hosszú távú változásait rögzítsük és kövessük nyomon. Ehhez fejlesztjük monitoring rendszerünket, amely egy adatgyűjtő segítségével rögzíti a pH, ORP és vezetőképesség, CO<sub>2</sub> (gáz), radonkoncentráció változását. A pH, ORP, vezetőképesség elektrokémiai, a CO<sub>2</sub> koncentráció optikai elven, míg a radon koncentrációt ionizációs kamrával mérjük. A vízminőségi paramétereket mérő detektorok jeleit egy transzmitter egység fogadja, majd küldi az adatgyűjtőnek. A széndioxid koncentráció mérését távadó végzi, aminek 4...20 mA-es kimeneten küldi a mért adatokat az adatgyűjtőnek. A radon regisztráló eszköz detektora Genitron Instruments gyártmányú ionizációs kamra, amelynek jeleit saját fejlesztésű jelfeldolgozó egység értékeli és továbbítja az adattároló felé. Az adattárolóból excel formában menthetők ki a mért idősorok.

A vizsgált paraméterek kiválasztásánál különös tekintettel voltunk arra, hogy olyan paramétereket válasszunk, amelyek a általánosan (többé-kevésbé) meghatározzák a vízben lejátszódó lényeges kémiai reakciók irányát. Ez kihatással van a vízben levő szennyezőanyagok viselkedésére, valamint a kivett víz későbbi felhasználási lehetőségeire és korlátaira is utal.

Ebben a rövid összefoglalóban azokat a vizekben lejátszódó kémiai reakciókat mutatjuk be (a teljesség igénye nélkül), amelyek kimenetelére következtethetünk a mért vízminőségi paraméterek és a szén-dioxid koncentráció alapján következtetni lehet.

### **1.1. Vízszennyezés és hatásai**

A vízszennyeződés „szerencsére” nem természeti, hanem emberi - antropogén - hatás, így a szennyezés mértékének szabályozása is az emberek kezében van. Vízszennyezésnek nevezünk minden olyan rendszerint mesterséges, külső hatást, mely a felszíni és felszín alatti vizek minőségét úgy változtatja meg, hogy a víz alkalmassága a benne zajló természetes folyamatok biztosítására és az emberi használatra csökken vagy megszűnik. [1] A vízminőség - a víz tulajdonságainak összessége - mind a természetes, mind az emberi használatot érinti. Egy adott térség vizeinek minősége - a hidrometeorológiai viszonyok mellett - visszatükrözi a vízgyűjtőterületen folytatott ipari, mezőgazdasági tevékenységet, a település szerkezetét, a terület sajátságos hasznosítását. A természetes vízminőség mindenkor a hidrológiai állapotokhoz kötődik. Ez a hidrológiai helyzetet a vízgyűjtő talaj geológiai tulajdonságai és a meteorológiai körülmények - csapadék, napfény, hőmérséklet - szabályozzák.

#### **1.1.1. A vízben megtalálható szénformák**

Az élet kémiai alapjait a széntartalom különleges tulajdonságaiban kell keresnünk. Az élőlények testét szerves vegyületek építik fel, az életjelenségek elképzelhetetlenek a szén nélkül.

A földön előforduló szénvegyületek:

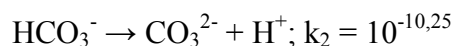
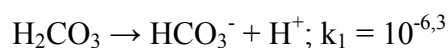
- karbonáttartalmú kőzetek (mészkö, dolomit),

- fosszilis szén- és olajtermékek (szén, kőolaj),
- élőlények, humusz,
- levegőben, vízben lévő szén-dioxidok stb.

Az atmoszférában jelenlevő szén-dioxid könnyen oldódik a vizes rendszerben. Az oldódás mértékét felszíni vizekben a gázok oldhatóságára vonatkozó szabályok - nyomás és hőmérséklet viszonyok - befolyásolják. Felszín alatti vizekben a szén-dioxidtartalom lényegesen magasabb lehet, a talajon átszivárgó víz különösen gazdag CO<sub>2</sub>-ben.

Az atmoszférában körülbelül 400 ml/l mennyiségben van jelen, s ebből egyensúlyi állapotban 0,7 ml/l szabad szén-dioxid oldódik a vízben. [1]

Ha a szabad szén-dioxid vízben oldódik, s szénsav keletkezik, az könnyen disszociál, létrejön a szabad szén-dioxid-bikarbonát rendszer. [1]



Az egyenletekből következik, hogy az adott oldatban és hőmérsékleten a CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vegyületek közötti mennyiségi összefüggés a mindenkori hidrogénkoncentráció függvénye. pH = 4 érték alatt gyakorlatilag szabad szén-dioxid, 10,3 pH fölött karbonátió van jelen. A természetes kémhatás környezetében, 6,2-10,3 pH között mindhárom forma jelen lehet, bár inkább a hidrokarbonát dominál.

A karbonát - hidrokarbonát - szén-dioxid rendszernek nagy szerepe van a víz természetes kémhatásában. Ahol az uralkodó kation a kalcium, ott nagy a víz pufferkapacitása, azaz állandó a pH-értéke, mivel ha CO<sub>2</sub> jelenik meg a rendszerben, azt a jelenlevő CaCO<sub>3</sub> köti meg. A CO<sub>2</sub> eltávolítását pedig a hidrokarbonát-karbonát reakció kompenzálja. Így a pH-érték változása nélkül jelentős CO<sub>2</sub> ki- és belépés történhet.

## 1.2. Szervetlen mikroszennyezők (toxikus nehézfémek)

A vízminőségi problémák egyik legfontosabb kérdése: milyen és mennyi a mérgező fémtartalom. Szennyvizeink általában alacsony koncentrációban tartalmazzák a fémszennyezéseket, ám a biológiai folyamatok során ezek megkötődnek és a termelődött biomasszában lényegesen nagyobb koncentrációban fordulnak elő. A tápláléklánc végén lévő állat (vagy ember) már egy nagy dózisu abszorbeált fémet kap (bioakkumuláció).

A környezetbeni viselkedésük más szempontból is különleges. A szerves vegyületek - például a perzisztensnek mondott peszticidek - környezeti káros hatásukat csak meghatározott kémiai szerkezet formájában fejtik ki. Ha egyszer - bár tudjuk némely esetben igen hosszú idő alatt - a természetes rendszerekben ez a szerkezet - pl. lebontás révén - meg bomlik, akkor a káros hatás megváltozik. Tehát a szerves mikroszennyezők esetén a tulajdonság és ezáltal a környezetre gyakorolt hatás is szerkezetfüggő; ha egyszer ezt a szerkezetet meg tudjuk bontani, a hatás is megváltozik. Más a helyzet a fémek esetén; a fémek meghatározatlan ideig megmaradnak egyik, vagy másik formában, a környezetbeni tartózkodási formák egymásba átalakulása miatt bármikor megjelenhet a „környezetre legkárosabb fémforma”. Így végső

oron a fémek a környezetre sokkal szennyezőbb hatással vannak, mint a „perzisztens” szerves anyagok.

### 1.2.1. A fémek toxikus hatása

A fémek a biológiai rendszerekben egymástól több nagyságrendben is eltérő koncentrációban fordulnak elő. Ismeretes, hogy egyes fémek kis mennyiségben szükségesek az élővilág számára, tehát ezek hiánya a növényi (állati) szervezet fejlődési rendellenességét okozhatja; míg más fémek nem sorolhatók ide. Az emberi fogyasztásra kerülő táplálék, víz minőségi előírásai között szereplő kilenc fém - a bór, cink, króm, kobalt, mangán, molibdén, ón, réz és vas - az esszenciális elemek közé tartozik; míg az arzén, kadmium, ezüst, higany, ólom, berillium - élő szervezetre idegen fémeknek tekinthetők, s így határozottan toxikusnak minősülnek. Hasonló a helyzet a vízi élővilág esetén is. [1]

A fémek növekvő koncentrációjára az élőszervezet kétféle hatásmechanizmust mutat. Az esszenciális fémek adott koncentráció alatti hiánya fejlődési rendellenességet okoz, ezeknél meghatározható az optimális tartomány, mely a fejlődést segíti. Az esszenciális és nem esszenciális fémek esetén egyaránt káros az adott koncentráció feletti túladagolás.

A fémek toxikus hatásának megítélése biológiai tesztek alapján lehetséges. A legtöbb esetben tesztállat pusztulását néhány napos - 24-96 óras - hatás után ítélik meg (akut toxikológiai teszt). [1] Figyelembe kell azonban venni, hogy a legtöbb fém esetén a káros hatás csak hetek, hónapok, évek múltán jelentkezik (krónikus toxicitás). Ez esetben tehát a fém nem korai pusztulást, hanem csak változást, rendellenességet okoz az emésztő-, idegrendszerben, az életfunkciókban. Ez esetben krónikus hatás az életfunkciók megváltozásának leírásával jellemezhető. Az egyes toxikus fémek mérgező hatását vízben a 4. táblázat foglalja össze.

Ismeretes a relatív hatás is, ez esetben a vízben párhuzamosan jelenlévő különböző fémek toxikus hatása additív, szinergetikus és antagonisztikus is lehet, attól függően, hogy az összetett hatás egyes fémek hatásából egyszerűen összegződik, vagy annál erősebb, vagy gyengébb. [1]

Szinergetikus hatású például a réz és a cink együttes jelenléte lágy vízben; a legtöbb nehézfém mérgező hatása a vízkeménységgel növekszik. Hasonló az általános szabály, hogy vízben oldott oxigén csökkenése szintén növeli a fémek toxikus hatását. [1]

Az előzőekben részletezettekből kitűnik, hogy a fémek toxikus hatásának jellemzésére nincsen egyértelmű mérőszám. Ezért gyakran olyan vízminőségi követelményeket írunk elő, amelyiknél még nem jelentkezik a károsító hatás (küszöbértékek, megengedhető értékek, káros értékek). Ugyanakkor ezeknek a megadására a rövid idejű toxikológiai tesztek alkalmazhatók. Ilyen például a tesztállatok felének elpusztításához szükséges dózisérték, az LD<sub>50</sub> értékének megadása. A vízügyi gyakorlatban használatos a „hígítási igény” kifejezés is, mely azt a vízmennyiséget jelenti, mely az ártalmatlan koncentráció eléréséhez. Mivel a 24, 48, vagy 96 óras toxikológiai tesztek és küszöbértékek között egyértelmű átszámítási faktor nem létezik, a gyakorlatban még egy biztonsági szorzófaktort - általában 0,01-gyei való szorzást is figyelembe vesznek.

Ahhoz, hogy a fémek környezetvédelmi megítélését megvilágosítsuk, előbb meg kell ismerni azok mozgását, illetve a fémek környezeti rendszerekbeni „vándorlását” és az azt befolyásoló alapvető folyamatokat.

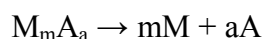
Ezeket a folyamatokat a környezeti rendszerben uralkodó

- oldhatósági,
- ionerősségi,
- pH,
- és oxidációs-redukciós viszonyok határozzák meg.

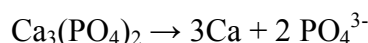
### 1.2.2. Oldhatóság

Alapvető és fontos szempont, hogy a fémek oldhatósága egyenesen arányos a környezeti károsítás mértékével. Az oldhatatlan fém biológiailag inaktív, így semmilyen hatással nincs a vízminőségre. A vízminőség szempontjából elsősorban azt kell megítélnünk, hogy a jelenlévő összes fémtartalom hányad része van oldható formában és azt, hogy - ez legalább olyan fontos szempont - az oldhatatlan részek milyen körülmények között kerülhetnek ismét oldott állapotba.

A fémek szilárd és oldott fázisa között egyensúlyi állapotban felírható reakció: [1]



illetve a kalcium-foszfát példáján: [1]



Ekkor az oldhatóságot meghatározó egyensúlyi állandót ( $K_s$ ) a

$$K_s = M^m A^a$$

illetve

$$K_s = (Ca)^3 \times (PO_4^{3-})^2$$

formában írhatjuk fel. [1] Az egyensúlyi állapot adott hőfokon állandó, s a legtöbb fém esetén táblázatokból ismert. A kalcium-foszfát esetén: [1]

$$K_s = 1 \times 10^{-27}$$

Könnyen belátható, hogy az egyik ion koncentrációjának (pontosabban aktivitásának) ismeretében az oldatban lévő másik ion koncentrációja számítható, illetve az egyik ion aktivitásának megváltozása maga után vonja a másik ion aktivitásának változását. A kalcium-foszfát modell esetén például, ha a vízhez kalcium-iont adunk, akkor - ahhoz, hogy az egyensúlyi állandó  $K_s = 1 \times 10^{-27}$  értéke maradjon - a foszfát-ion koncentráció csökkenni fog. Vagy fordítva, a foszfát-ion koncentrációt növeljük, az oldható fémtartalom - a kalcium kicsapódása révén - csökkeni fog.

Ezek a számítások azonban csak tiszta oldatok esetén állnak fenn. Szennyvizek, szennyezett vizek esetén figyelembe kell venni, hogy a fémek csak nyomnyi mennyiségben vannak jelen, és jelen vannak egyéb - komplexképző - szervetlen és szerves anyagok is.

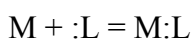
### 1.2.3. Komplexképzés

A komplexképzés - mind szervetlen, mind szerves ionokkal - fontos szerepet játszik a természetes vizes rendszerekben lefolyó fém-migrációban. A komplexek két részből állnak:

- fémionból (M), mely a komplex központi magja,
- a ligandumból (L), mely a kapcsolódó molekulák vagy ionok összessége. Ligandumként olyan molekulák, vagy ionok jönnek számításba, melyek nem kötő elektrópárt tartalmaznak.

A fémion és a ligandum között kialakuló kapcsolat legegyszerűbben úgy értelmezhető, hogy a ligandum elektrópárt ad át a fémionnak. Tehát a ligandum az elektrópárdonor és a fémion pedig az elektrópár akceptor.

Szokás a kémiában az előbbieket Lewis-bázisoknak, az utóbbiakat Lewis-savaknak is nevezni. Tehát a komplex kialakulása egy Lewis-sav és Lewis-bázis közötti reakció révén jön létre.



A legfontosabb komplex szervetlenképző anion-bikromát, klorid, hidroxid, fluorid, szulfát - bőséges koncentrációban van jelen a vizes rendszerekben; így legkülönbözőbb fémkomplexek jönnek létre. A fémion és a szervetlen ligandum között oldható és oldhatatlan komplexek egyaránt keletkezhetnek, a fém, a ligandum koncentrációjától és a pH-tól függően.

A vizes rendszerben jelenlévő több fém és még több ligandum között csak bizonyos komplexek kialakulására van lehetőség, vagyis egy adott fém egyes ligandumokat előnyben részesít, másokkal viszont gyakorlatilag nem lép kölcsönhatásba. Azt, hogy milyen kölcsönhatások kialakulása a legvalószínűbb, azt a Pearson-féle értelmezés alapján lehet előrejelezni. Pearson szerint a Lewis-féle „kemény savak” a „kemény bázisokkal”, a „lágy savak” a „lágy bázisokkal” képeznek nagyobb stabilitású komplexeket. [1]

A fémek egyik csoportja inkább fluoriddal, hidroxiddal, szulfáttal, foszfáttal képeznek komplexeket; ezek gyakran stabil csapadékot képeznek (kicsapódnak az oldatból). A természetes vizekben a karbonátok dominálnak, s ezért a szilárd fázisok gyakran vaskarbonátból, kalcium-karbonátból állnak. [1]

A fémek másik csoportja - többek között a Hg, Cd, Pb - inkább szulfidokkal, cianidokkal, rodanidokkal képez komplexet. Ezen fémek mérgező hatása egyebek között abból adódik, hogy ezek az ionok igen erősen kötődnek fém tartalmú ligandumokhoz (pl. fehérjékben a cisztein maradékhoz), s így blokkolják a létfontosságú enzimek működését.

A szerves anyagok jelenlétében történő fémoldatba menetel klasszikus példája a higany metileződése. A biológiai folyamatokban résztvevő mikroorganizmusok a higanyt metilezni képesek. A metileződési folyamat aerob és anaerob körülmények között egyaránt végbemehet. A folyamat végeredményeképpen az oldhatatlan - tehát környezetvédelmi szempontból inaktív - higanyból (Hg) különböző metil (CH<sub>3</sub>Hg) és dimetil higanyvegyületek ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg) keletkeznek. Metil higanyvegyületeket a vízi mikroorganizmusok már képesek felvenni, s így ezek a biológiai rendszerekbe beépülnek és tápláléklánc révén eljutnak az emberekhez is.

A metileződési folyamat különösképpen az üledékekben játszódik le gyorsan. A keletkezett dimetil és metil higanyformák egymáshoz viszonyított arányát a víz kémhatása is befolyásolja. A 8 pH-nál magasabb kémhatásnál gyakorlatilag a dimetil forma, 8 pH alatt a metil forma dominál. Ennek ismerete azért fontos, mert a dimetil higany illékony, s így a nyitott vizes rendszerekből eltávozik, míg a metil higany nem illik, s így a rendszerben visszamarad. A vizekben lévő organizmusokra tehát ez utóbbi forma fog beépülni. Tehát, a víz pH-értékének változtatásával a már metileződött higany káros hatását befolyásolhatjuk.

### 1.3. Felszín alatti vizek radontartalma [2]

A természetes vizek radontartalma több nagyságrendet átfogóan változik. A legmagasabb értékek a magas urántartalmú repedezett porózus (pl. gránitos, foszfátos) kőzetekben tárolódó, valamint a föld mélyéről feltörő vizeknél fordulnak elő. A felszíni vizek, tengerek és óceánok radontartalma általában jóval kisebb.

Vízminták radontartalmának meghatározásával több szempontból is érdemes foglalkozni. Egyrészt sugáregészségügyi szempontból az ivó-, és ásványvizek radontartalmának vizsgálata és a fogyasztásukból eredő sugárterhelés járulékanak becslése napjaink aktuális feladata. Másrészt a természetes vizek radontartalmának mérése információkat adhat a vizek eredetéről, keveredéséről, a föld alatt megtett útvjáról.

A mélységi vizek radioaktivitása szoros összefüggésben van a vizek által átjárt kőzetek anyagával, szerkezetével. A víz radioaktivitását azonban hőmérséklete is befolyásolja. Alacsonyabb hőmérsékletű vizek rádiumtartalma általában kisebb, mint a melegebb vizeké, ugyanis a melegebb vizek több ásványanyagot, s általában velük együtt rádiumsókból is többet tudnak kioldani a mélyben lévő magas hőmérsékletű kőzetekből. Ezzel szemben, a termálvizek radonkoncentrációja esetén általában az figyelhető meg, hogy az alacsonyabb hőmérsékletű vizek radonkoncentrációja nagyobb mint a magasabb hőmérsékletűeké, mert a radon oldékonysága, a Henry-törvénynek megfelelően, a hőmérséklettel csökken, hasonlóan más gázokéhoz.

A mélységi vizek radon-aktivitáskoncentrációja általában néhány kBqm<sup>-3</sup>-tól néhányszor 100 kBqm<sup>-3</sup>-ig terjed. Sugárvédelmi szempontból ez akkor okoz problémát, ha a víz felszínre kerülése és „használata” között rövid idő telik el. Gyógyfürdők esetén azonban, ahol a felszínre kerülő víz rövid időn belül fel-használásra kerül, számolni kell azok esetleges magas radontartalmából eredő problémákkal is. Fedett medencék vizéből elpárolgó radon például jelentősen megnövelheti a légtér radontartalmát is. Hasonlóan vízművek zárt helyiségeiben is a bányászott víz jelentős radonforrás lehet.

A sugáregészségügyi ajánlások és rendelkezések bizonyos határértékeket, dóziskorlátokat szabnak meg annak érdekében, hogy a dolgozók vagy a lakosság egyedeinek kockázata ne legyen magasabb, mint bármilyen más biztonságosnak elfogadott tevékenység révén. A magyarországi érvényes jogszabály (16/2000. EüM rendelet) a munkavállalók radontól származó sugárterhelése vonatkozásában a cselekvési szintet 1000 Bq/m<sup>3</sup> radonkoncentráció - a levegőben, évi átlagban - állapítja meg. Ennek érvényesítése céljából az ilyen potenciálisan „radonveszélyes” helyen célszerű a radon koncentrációját folyamatosan monitorozni (mérni) és abban az esetben, ha a koncentráció a cselekvési szintet meghaladja beavatkozni, radonmentesítő eljárásokat eszközölni.

Irodalom:

- [1] Barótfi István (szerk.): Környezettechnika; Mezőgazda kiadó, 2000
- [2] Vízvári Zoltán Ákos: A mecseki uránbányászathoz kapcsolódó radonterhelések és ezek csökkentési lehetőségei a bányarekultiváció során; BME Szakdolgozat, Pécs 2009.