

# FELSZÍN ALATTI VÍZTEST SZÉNHYDROGÉN SZENNYEZÉSÉNEK MONITORINGJA

## HYDROCARBON CONTAMINATION MONITORING OF A GROUNDWATER WATERBODY

TRUZZSI Alexandra<sup>1</sup>, BODNÁR Ildikó PhD<sup>2</sup>, LENGYEL Adrienn<sup>3</sup>

<sup>1</sup> III. éves környezetmérnök szakos hallgató, <sup>2</sup> tanszékvezető, főiskolai tanár, <sup>3</sup>laboratóriumvezető

<sup>1,2</sup> Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék

4028 Debrecen Óttemető u 2-4

<sup>3</sup>ANALAB Kft.

4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

<sup>1</sup>[truzzi-alexandra@gmail.hu](mailto:truzzi-alexandra@gmail.hu), <sup>2</sup>[bodnari@eng.unideb.hu](mailto:bodnari@eng.unideb.hu), <sup>3</sup>[lengyeladrienn@analab.hu](mailto:lengyeladrienn@analab.hu)

### **Kivonat:**

A kőolaj és származékainak környezetszennyező hatása jól ismert és egyre nagyobb problémát jelent. Az olajszenyezés a talajt terméketlenné teheti, mélyebb rétegekbe szivároghva, az ott fellelhető vízkészletet is veszélyeztetheti. A problémával hosszabb távon is számolni kell, mivel olajszállító és tárolótartályok meghibásodása, vagy felújítása gyakran a környezet nagyobb mértékű szennyeződésével jár. Eddigi munkánk során az ANALAB Kft. akkreditált laboratóriumában és helyszínen folytattunk analitikai jellegű vizsgálatokat. A talajvíz mintavétel Polgár város területén, 2006. novemberében létesített T-29-es talajvíz megfigyelőkútból történt. A kapott eredményeket összevetettük az elmúlt évek eredményeivel, és levontuk saját következtéseinket.

**Kulcsszavak:** olajszenyezés, monitoring, mintaelőkészítés, gázkromatográfia, kromatogram

### **Abstract:**

Polluting effect of crude oil and its derivatives is well known and a growing problem. The oil contamination may make the soil unproductive and leaking in deeper layers this pollution means a risk for the water supply, too. The problem must be reckoned with in the longer term, as oil storage and tank failure or reconstruction can cause increased contamination of the environment. Field test and laboratory measurements at the accredited laboratory of ANALAB Ltd. were carried out in our study. Groundwater sampling was performed from T-29 groundwater monitoring well (established in November 2006) in Polgár city. The results were compared with the official results of the last few years and conclusions were drawn.

**Keywords:** oil pollution, monitoring, sample preparation, gas chromatography, chromatogram

## BEVEZETÉS

A XXI. században az emberiség által teremtett civilizált környezet szinte minden előállítási, működési folyamata energiaigényes, melynek alapját a fosszilis energiahordozók jelentik, így az olajipari termékek elégetése útján nyerhető energia. A jelenlegi tendenciák mellett ma már jól látható, hogy ez a fokozódó fosszilis energia igény egyre problémásabb módon elégíthető ki a véges természetes olajkészletekből. Ebből következik, hogy olyan olajmezők ipari eltárása is megkezdődött, illetve megkezdődik, ahol eddig, például a környezeti, természeti szempontok szabtak gátat a kitermelésnek (pl. olajkitermelés természetvédelmi területeken). [1]

A legtöbb környezeti szennyezést, akárcsak a világon, hazánkban is az olajszármazékok okozzák. [2] Így a hazai környezetvédelmi gyakorlat egyik leggyakoribb kihívása a felszín alatti vizek és a földtani közeg szénhidrogén szennyezettségének felszámolása. [3] Magyarországon a szennyezéseket ugyan legfőképpen nem a kitermelés során keletkező problémák okozzák, de a szállításból, tárolásból és az olajtermékek kiszolgáltatásából származó szennyezések az egész ország területére jellemzőek.

## A VIZSGÁLT TERÜLET JELLEMZÉSE

Polgár város Hajdú-Bihar, Jász-Nagykun-Szolnok és Szabolcs-Szatmár-Bereg megyéket magában foglaló Észak-alföldi régió települése. Területe teljes egészében alföld, folyója, a mindhárom megyét átszelő Tisza, a „természet-közeli” mezőgazdaság alapja. Polgár városát Hajdú-Bihar megye északnyugati szélén találjuk, mely hozzávetőlegesen azonos távolságra fekszik Debrecentől, Miskolctól és Nyíregyházától, mely egyéni közlekedési-logisztikai sajátosságot kölcsönöz a településnek.

Geológiai tekintetben hazánk fiatal területei közé tartozik a város határa. A természetföldrajzi tájbeosztás alapján külterületének kisebb, nyugati része a „Tisza Borsodi Ártérnek” vagy más terminológia szerint a "Hortobágyi Tisza-mentének" eleme, nagyobb része a Hortobágy zömében holocén, tiszai üledékekkel takart síkján terül el. A táj jelenlegi vonásait csak a Tisza-szabályozás, árvízi-mentesítési, lecsapolási munkálatai óta viseli. Az addigi vizenyős, mocsaras jelleget váltotta fel a száraz, szikes kép. A mesterséges felszínformálás nyomaként kunhalmokat is találhatunk. A Hortobágyi Tisza-mentéhez tartozó területet elhagyott folyómedrek, morotvák hálózák be. A vízhálózat meghatározó eleme a Keleti-főcsatornából kiágazó, 25 m<sup>3</sup>/s vízhozamú Nyugati-főcsatorna vízrendszere. [4]

## SZENNYEZÉS

### 3.1. A szennyezés története

A szennyezés problémája meg nem erősített források alapján egészen az 1980-as évekig vezethető vissza. A vizsgált lakóingatlan kertszomszédságában működő üzemagyagtöltő állomás akkori vezetékrendszerének meghibásodása, illetve olajtartályának túltöltése következtében a környezetbe kikerült nagy mennyiségű szénhidrogén (CH) elszennyezte a telephellyel szomszédos területeket. Évek múltán sokan elköltöztek, vagy egyáltalán nem is foglalkoztak érdemben a szennyezéssel.

Azonban 2006. novemberében, lakossági bejelentés alapján talajvíz megfigyelő kutakat létesítettek, melyek a területeken előforduló szennyezettség felszín alatti vízre és talajtani közegre gyakorolt hatásának nyomon követését biztosítja egészen a mai napig. Vizsgálataink során a szennyezés nyomon követése céljából két monitoring kútból, a T-29-ből és T-28-ból történt párhuzamos talajvíz mintavétel.

### 3.2 A szennyezés mértéke

A Tiszántúli Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség (TKTVF) a területen eddig három ütemben vizsgálta a szennyezőanyagok jelenlétét, illetve végezte a szennyezett közeg lehatárolását. A 2008-as vizsgálati eredmények szerint a területen benzol, toluol, etil-benzol, xilolok, egyéb alkilbenzolok, PAH, naftalinok és TPH (Összes alifás szénhidrogének) komponensek tekintetében a B szennyezettségi határértékek fölötti földtani közeg és felszín alatti víz szennyezettség került kimutatásra.

1. táblázat A szennyezett talajvíztest becsült mennyiségek komponensenként

Szennyező anyag	"B" szennyezettségi határérték felett szennyezett talajvíztest mértéke (m <sup>3</sup> )
Benzol	19190
Toluol	8295
Etil-benzol	8990
Xilolok	11430
Egyéb alkilbenzolok	17800
PAH	14200

Naftalinok	20640
TPH	25886

forrás: TKVTVF által kiküldött 1708/02/2009. iktatószámú határozat 2009.02.11.

A T-28-as és T-29-es monitoring kúttal rendelkező, illetve az ezek környezetében lévő ingatlanokon található lakossági kutak vizét sem ivásra, sem fürdésre, állatok itatására, locsolásra nem lehet használni az emberi egészség megóvása érdekében. A bizonyítottan szennyezett lakossági kutak végleges eltömedékeléséről pedig az önkormányzatnak kell intézkednie, abban az esetben is, ha nem engedéllyel ásták vagy fúrták a meglévő kutakat.

2.táblázat A talajvízben feltárt szennyező anyagokra megállapított (D) kármentesítési célállapot határértékek

Szennyező anyag	Kármentesítési célállapot határérték (D) µg/l
Összes alifás szénhidrogének	1082
Benzol	110
Toluol	338
Etil-benzol	304
Xilolok	449
Egyéb alkil benzolok	869
Naftalinok	56,7
Összes PAH naftalinok nélkül	3,33

forrás: 219/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet

Figyelemmel a talaj- és talajvíz vizsgálati eredményekre, a vizsgált terület szennyeződés érzékenységi besorolására, a kockázatelemzés eredményére, a területhasználatra, az eljárásban közreműködő szakhatóságok hozzájáruló nyilatkozatára a TKTVF elfogadta a fenti táblázatban javasolt (D) kármentesítési célállapot határértékeket **TPH** és **benzol** komponensekre.

### 3.3. A műszaki beavatkozás módja

A bezárt telephelyen és az üzemagyagtöltő területén fölöző kutak kerülnek kialakításra a szabad CH felszámolására. A telephelyen és az üzemagyagtöltő állomás területén passzív szkimmereket fognak alkalmazni, a vasúti lefejtő területén negyedévente pedig kézi fölözést fognak végezni. A szomszédos mezőgazdasági területen és a környező lakóingatlanokon in-situ mikrobiológiai remediációs kármentesítési megoldás alkalmazását tervezik. A műszaki beavatkozás tervezése során foszfor betáplálás szükséges. A mikrobiológiai tesztek alapján az injektáláshoz szükséges ásványi só koncentrációk az alábbiak:

- A lakóingatlanok területére és a mezőgazdasági területen 10 mg/l ammónium-nitrát és 10 mg/l ammónium-foszfát.
- A mezőgazdasági területen 80 mg/l ammónium-nitrát és 10 mg/l ammónium -foszfát.

## 4. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

### 4.1 Terepi vizsgálatok

A mintavételi helyeken a TKTVF által biztosított terepi mérőműszerekkel végeztünk vízanalitikai vizsgálatokat, mellyel az alábbi paramétereket határoztuk meg:

- A pH-t és a redoxi potenciált a HI 98121 COMBO pH/ORP mérő segítségével,

- a fajlagos elektromos vezetőképességet a COMBO 1 kombiműszer segítségével,
- a hőmérsékletet pedig az előbb említett két műszerrel is lehetőségünk volt megmérni.



1. kép Talajvíz mintavétel és terepi mérések a T-29-es monitoring kútból, 2013.02.20. (készítette: Balogh Zsuzsanna)

#### 4.1.1 pH mérése

A vizek minősítésénél fontos paraméter a pH, amely meghatározása kombinált üvegelektród segítségével a helyszínen, potenciometriás módszerrel történt. A pH-mérés eredményei nem mutattak nagymértékű eltérést a két monitoring kútból vett talajvízminták esetén, valamint megállapítottuk, hogy a kapott értékek megfelelő pH tartományon belül helyezkedtek el (3. táblázat).

3.táblázat A mért pH értékek

	<b>T-28</b>	<b>T-29</b>
<b>pH</b>	8,36	8,21

#### 4.1.2 Fajlagos vezetőképesség mérése

A vezetőképesség mérésén alapuló elektroanalitikai eljárás a konduktometria. Egy oldat vezetőképességét a benne lévő kationok és anionok okozzák. A tiszta víz vezetőképessége igen kicsi, hiszen benne az oxónium- és hidroxid-ionok koncentrációja kicsi. Ezzel szemben az elektrolitok oldatában a kationok és anionok már jelentős koncentrációban lehetnek jelen, így az oldat vezetőképessége is nagy. [5]

4.táblázat A kapott vezetőképesség és számított sótartalom értékek

	<b>T-28</b>	<b>T-29</b>
<b>Fajlagos vezetőképesség, <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math></b>	834	1706
<b>Számított salinitás (sótartalom), <math>\text{mg}/\text{l}^*</math></b>	533,76	1091,84

$$* c (\text{mg}/\text{l}) = 640 * \text{EC} (\text{mS}/\text{cm}) [6]$$

A 4. táblázatban jól megfigyelhető, hogy a két monitoring kútból vett vízminta fajlagos elektromos vezetőképessége nagymértékben eltér egymástól. A T-28-as kút vizének a vizsgált értéke, a megengedett vezetőképesség vízminőségi határértékét (Magyarországon ivóvízre (201/2001. Kormányrendelet alapján):  $2500 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) nem haladta meg. A fajlagos vezetőképesség mérés értékeiből összes sótartalom is számítható. A magas vezetőképesség érték nagy mennyiségű oldott só jelenlétére utal.

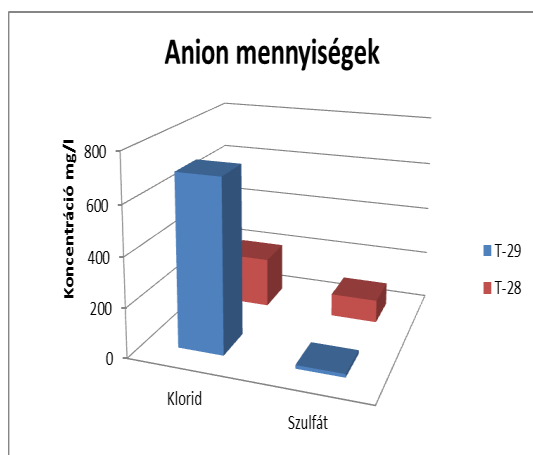
#### 4.2 Laboratóriumi vizsgálatok

A Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszékének laboratóriumában lehetőségünk nyílt a kutak vizeinek analitikai célú vizsgálatára. Ezen belül kiemelnénk az ionkromatográfiás vizsgálatokat és az összes szerves széntartalom mérését.

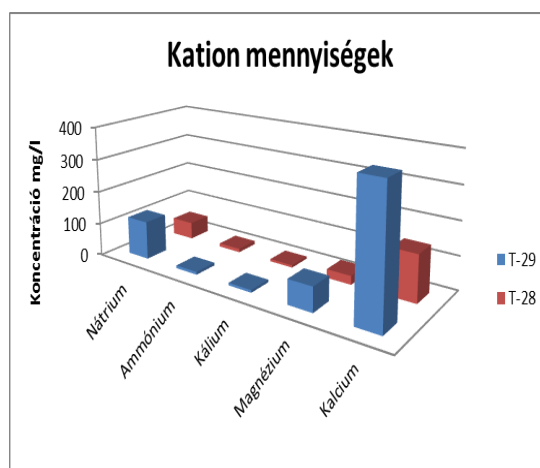
##### 4.2.1 Ionkromatográfiás vizsgálatok

Az általunk használt DIONEX ICS-3000 dual ionkromatográfiás rendszer alkalmas erős és gyenge savak anionjainak meghatározására ionelnyomással, valamint egy- és kétértékű kationok meghatározására. [7]

Az 1. ábrán megfigyelhető, hogy a T-29-es monitoring kút klorid-ion tartalma igen magas értéket mutat. A mért koncentrációértékeket a 201/2001. (X. 25.) Korm. rendeletben megfogalmazott ivóvízre vonatkozó határértékekkel vetettünk össze. A klorid-ion koncentrációjának határértéke hazánkban:  $100 \text{ mg}/\text{l}$ . Mennyisége magasabb fekvésű (hegyes) területek vizeiben kisebb, a folyók és a felszín alatti vizekben tetemes lehet, amit a házi- és ipari szennyvizek bevezetése során okozhatunk. A kloridokat a víz oldja, rendszerint a nátrium kísézője ( $\text{NaCl}$ ), melyet jól reprezentál a 2. ábrán látható nátriumion mennyiségének a nagysága. A szulfát-ion határértéke hazánkban:  $250 \text{ mg}/\text{l}$ , a mért adatok alapján mindkét talajvízminta megfelelt ennek a határértéknek.



1. ábra A mért anion mennyiségek

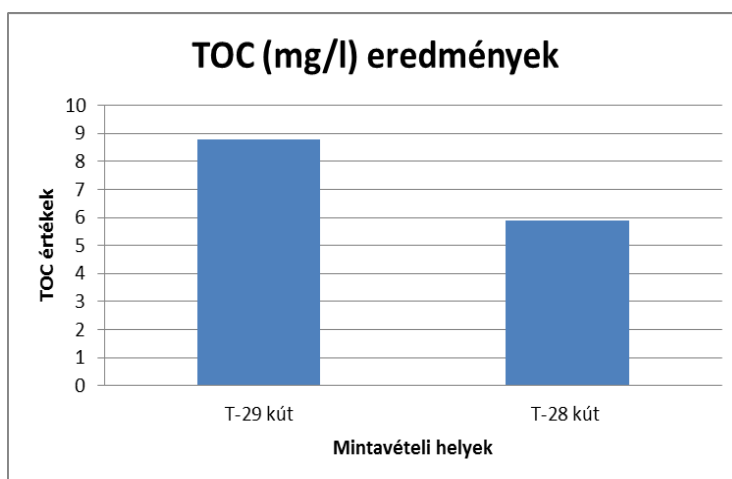


2. ábra A mért kation mennyiségek

A kationok ionkromatográfiai meghatározásának eredményeit a 2. ábra szemlélteti. Láthatjuk, hogy az ammóniumion mindkét kút esetében túllépi a hazai határértéket. A T-29-es kút esetében az ammóniumion mennyisége: 7,43 mg/l, míg a T-28-as kútnál 10,44 mg/l. Az ammóniumion hazai jogszabályban megfogalmazott határértéke: 0,2 mg/l. A nátriumot, káliumot, magnéziumot és kalciumot megemlítik a különböző jogszabályok, de mennyiségük jól korrelál a kísérő anionokéval. Az ionkromatográfiai vizsgálatok jó egyezést mutatnak a vezetőképesség, illetve a sótartalom értékeivel, hiszen mindhárom esetben a T-29-es monitoring kútnál mértük a legtöbb ionkoncentrációt. [8]

#### 4.2.2 Összes szerves széntartalom mérése

Az összes szerves széntartalom, a vizek szerves anyag tartalmának mennyiségére utal. A TOC, illetve a szűrt minták miatt valójában DOC, azaz oldott szerves széntartalom meghatározása Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub> összes szerves széntartalom mérő készülék segítségével történt. [9] A 3. ábrán jól látható, hogy a T-28-as kútból vett talajvízminta DOC mérési eredménye 5,87 mg/l, ezzel szemben a T-29-es kútnál kapott DOC mérési eredmények kis mértékben, de magasabbnak bizonyultak: 8,79 mg/l.

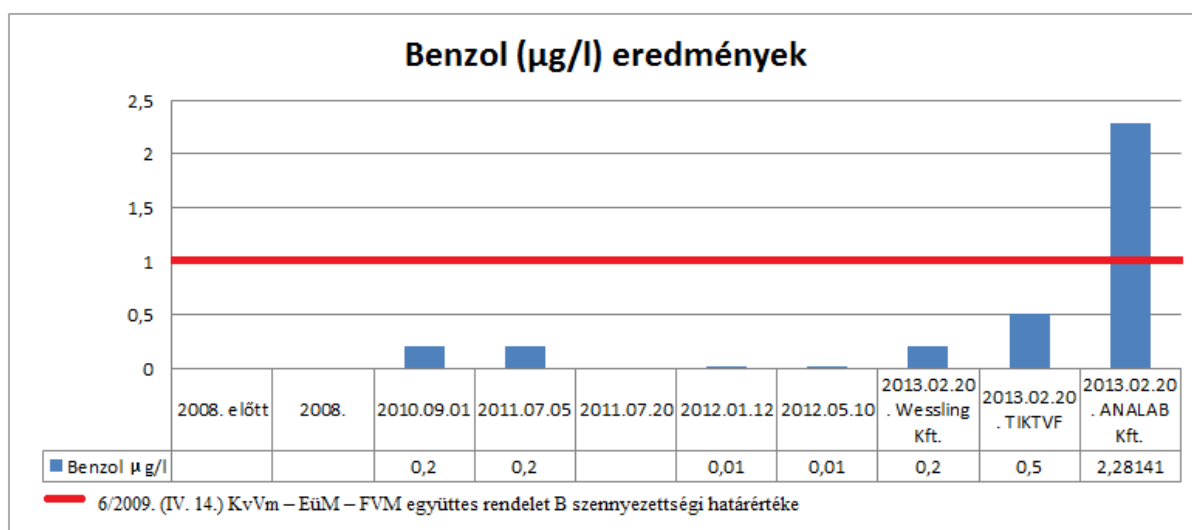


3. ábra TOC mérési eredményeink

### 4.2.3. Gázkromatográfiás vizsgálatok

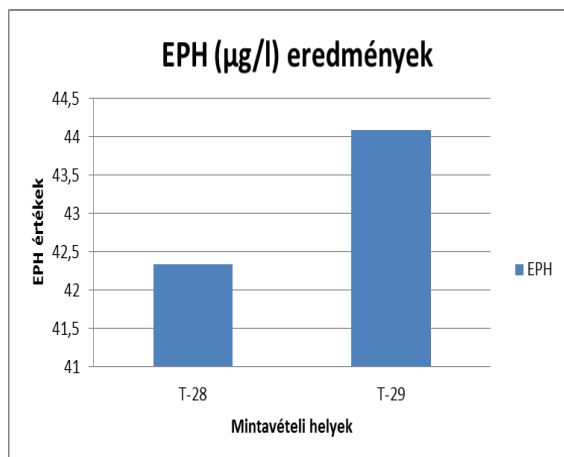
A kromatográfiás eljárások célja többkomponensű gáz, gőz vagy folyadékelegyek összetevőinek elválasztása. Az elválasztás a komponensek két fázis közötti ismételt megoszlásán alapul. A kromatográfiás eljárások abban különböznek az egyéb megoszláson alapuló elválasztási módszerektől, hogy az elválasztásban résztvevő fázisok közül az egyik mozgásban van, a másik fázis helyhez kötött. [10] A GC a szerves vegyületek minőségi azonosításának és mennyiségi meghatározásának nélkülözhetetlen módszere. A gázkromatográfia konkrét környezetvédelmi alkalmazásai közé tartoznak a légszennyezők analízise, a víz szerves szennyeződéseinek a meghatározása, illetve a szilárd minták kevésbé illó szerves szennyezőinek a meghatározása. [11]

Az ANALAB Kft. akkreditált laboratóriumában lehetőségünk nyílt, a monitoring kutakból vett talajvízminták gázkromatográfiás vizsgálatára TRACE GC ULTRA lángionizációs detektorral ellátott gázkromatográfival. A vizsgálat során a talajvízminták EPH, benzol és toluol koncentrációját határoztuk meg. A T-29-es monitoring kútnál kapott benzolra vonatkozó koncentráció eredményeket összevetettük az elmúlt évek eredményeivel, melyet a 4. ábrán szemléltettük.

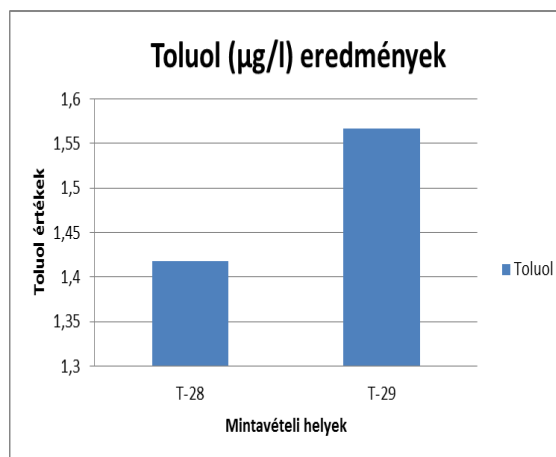


4. ábra A T-29-es kútban mért benzol koncentráció eredményei

Jól megfigyelhető az ábrán, hogy a legutóbbi mérés során a T-29-es kútból vett talajvízminta benzol mennyisége, túllépi a 6/2009. (IV. 14.) KvVm – EüM – FVM együttes rendeletben megfogalmazott B szennyezettségi határértéket, melyet a piros vonal is szemléltet. [12] Az eltérő eredmények oka lehet az eltérő mérési módszer illetve műszer használata, valamint a detektálás, a minta tárolása (hiszen a benzol nagyon illékony), illetve a vizsgálat megkezdése és a mintavétel között eltelt idő.



5. ábra EPH koncentráció mérési eredményei



6. ábra Toluol koncentráció mérési eredményei

Vizsgálatinkban az EPH és toluol koncentrációk mért értékei határérték alattiak, így ezekre vonatkozóan a vizsgált felszín alatti víztest nem mutat jelentős szennyezettséget.

Megállapítottuk, hogy az alkalmazott műszeres analitikai technikák segítségével a vizsgált terület felszín alatti vizének jellemző CH szennyezettségi paramétereit jól tudtuk követni. Az alkalmazott összes szerves széntartalom mérés és gázkromatográfiás vizsgálat hatékonyan segíti a szerves anyagok okozta szennyezettség nyomon követését. A GC használatát megelőzően érdemes a TOC vizsgálatot elvégezni az adott mintákon, hogy a magasabb szerves anyag tartalommal rendelkező minták azonosíthatóak legyenek, és ezen mintákat érdemes gázkromatográfiás vizsgálatoknak alávetni, hogy azok pontos szerves anyag tartalmát és komponenseit azonosíthassuk.

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

Ezen tanulmány elkészítésével az volt a célunk, hogy összefoglaljuk a talajvízben található különböző szénhidrogén szennyeződések műszeres analitikai vizsgálatának hatékony módszereit, a komponensek mennyiségének meghatározását, illetve összehasonlítsuk a kapott eredményeket, az elmúlt évek eredményeivel. A szennyezéssel érintett területen két talajvíz megfigyelő kútból történt a mintavétel.

A mintákat több analitikai módszerrel is vizsgáltuk. Az ionkromatográfiás vizsgálatnál a mintát tartalmazó domináns anionokat és kationokat határoztuk meg. Az összes szerves széntartalom mérésnél az összes oldott szerves széntartalmat vizsgáltuk mindkét talajvízmintánál, a gázkromatográfiás méréseknél pedig lehetőségünk volt benzolt, toluolt, EPH-t detektálni.

Összegzésként elmondható, hogy a vizsgált területen lévő felszín alatti vízben a benzol komponens lépte túl az egyes jogszabályokban foglalt határértékeket. Ezért az ásott vagy fúrt kutak vizét sem ivásra, sem fürdésre, állatok itatására, locsolásra nem ajánlott felhasználni.

Továbbá kitértünk a műszaki beavatkozásokra is, melynek lényege az in-situ mikrobiológiai remediáció. Méréseinket rendszeresen ismételjük majd az elkövetkezendő időszakban, hogy átfogó képet kapjunk a víztest szennyezettségéről, állapotáról, s jelen tanulmány mérései, mint elővizsgálatok nagyban segítik tervezett későbbi kutatásainkat.

## 6. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Atzél, B.: Bioaugmentációs eljárások biológiai monitoringja. Szent István Egyetem, PhD dolgozat Gödöllő 2008
- [2] Barótfi I.: Környezettechnika, Mezőgazda Kiadó, Budapest, 571-588 p. 2000.
- [3] Juhász Á.: Magyar kutatók a Mexikói-öböl olajfaló baktériumairól, Magyar Televízió, Ma reggel, 2010. augusztus 26.
- [4] [http://www.polgar.hu/newpage/index.php?option=com\\_content&view=article&id=50&Itemid=61](http://www.polgar.hu/newpage/index.php?option=com_content&view=article&id=50&Itemid=61)
- [5] Dr. Bodnár Ildikó: Környezeti analízis I. (előadásanyag) DE-MK, Debrecen 2012.



- [6] [http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0010\\_1A\\_Book\\_02\\_Alkalmazott\\_talajtan/ch11s04.html](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0010_1A_Book_02_Alkalmazott_talajtan/ch11s04.html)
- [7]-[9] <http://eng.unideb.hu/userdir/kvt/images/laborok/lab.pdf>
- [8] 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet
- [10] <http://technologia.chem.elte.hu/hu/zoldkemialabor/GCalap.pdf>
- [11] Dr. Kőmíves József: Környezeti analitika (Műegyetemi Kiadó, Budapest 2000.)
- [12] 6/2009. (IV. 14.) KvVm – EüM – FVM együttes rendelet