

TOXIKUS FÉMEK ÉS TÁPANYAGOK TERJEDÉSI ÚTVONALÁT FELTÁRÓ KOMPLEX MONITORING PROGRAM MEGVALÓSÍTÁSA EGY HAZAI KÖZEPES MÉRETŰ MEZŐGAZDASÁGI VÍZGYŰJTŐN

Clement Adrienne¹, Jolánkai Zsolt¹, Kardos Máté¹, Deák József²

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék, ²GWIS Kft

KIVONAT

A Külső-Somogyban található Koppány-patak 660 km² területű vízgyűjtőjén végzett mérési program célja a felszíni és felszín alatti vizeket terhelő szennyezőanyagok forrásainak és a szennyezés terjedési útvonalainak feltárása. A mintavételi program részeként a vízfolyás két pontján a lefolyás dinamikáját követő rétegzett mintavételezést végzünk. A szennyezőanyagáramok pontosabb meghatározását vízminőségi paraméterek folyamatos, online észlelése segíti. A mintavételezés a vízfolyás terhelése szempontjából releváns szennyezés transzport útvonalakra is kiterjed (talaj, talajvíz, légköri kiülepedés, közvetlen szennyvízbevezetések reprezentatív felmérése. A vizsgálati módszertan a hagyományos hidrológiai és általános vízkémiai jellemzőkön (alapvető ionok és tápanyagok) túl nyomjelző tulajdonságokkal rendelkező paraméterekkel, potenciálisan toxikus elemekkel, ritka földfémek és stabil- valamint radioaktív izotópokkal egészül ki. A mérések segítségével pontosabb ismeretekhez jutunk (i) a lebegőanyaghoz kötött anyagtranszport összetételére vonatkozóan, (ii) a transzport során lezajló dúsulási folyamatokról, (iii) a felszíni és a felszín alatti hozzáfolyás szennyezőanyag terheléshez történő hozzájárulásáról. Az eredmények rávilágítanak arra, hogy az árvízi események jelentős mértékben hozzájárulnak a folyórendszerekben az üledékhez kötött szennyeződések - többek között potenciálisan toxikus nehézfémek - szállításában, ugyanakkor a mederben zajló folyamatok (kiülepedés, felhalmozódás) is fontos szerepet játszanak a transzport folyamatokban. A mérési program megvalósítását a Duna Transznacionális Program (Danube Hazard m3c, DTP3-299-2.1), és az Nemzeti Kutatás Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) OTKA SNN 143868 pályázata támogatja.

Kulcsszavak: szennyezőanyag transzport, online monitoring, kompozit mintavétel, növényi tápanyagok, potenciálisan toxikus fémek

BEVEZETÉS

Vizeink szennyezettsége a 20. század második felében vált világméretű problémává (Meybeck and Helmer, 1989). Az eutrofizációt fokozó tápanyagterhelés mellett potenciálisan toxikus anyagok (pl. nehézfémek, Kumar et al, 2019) az antropogén tevékenységek széles körének tulajdonítható, amelyeket diffúz és pontforrások képviselnek (Hatvani et al, 2022). A környezetbe kibocsátott szennyezőanyagok bejutva a talajvízbe évtizedekig a szennyezés rejtett forrásává válnak (Basu et al. 2022). Az erózió során az adszorpcióra hajlamos szennyezőanyagok (pl. foszfor) lemosódnak a mezőgazdasági területek felszínéről, és a felszíni lefolyás közvetítésével jutnak el a felszíni vizekbe (Kleinman et al., 2011, Panagos, P. et al., 2015). Az eróziót túlnyomórészt néhány nagy intenzitású csapadék-lefolyás okozza, amelyek előfordulási gyakorisága növekszik (Mueller and Pfister, 2011).

A felszíni és felszín alatti vizek állapotának megismerését a több évtizede működtetett monitoring rendszerek segítik, melyeknek általános jellemzője, hogy a mintavételekre egyenletes időközönként, a kapacitásuktól függő rendszerességgel kerül sor és a mérések a víztestben mért koncentrációk meghatározására irányulnak. A programok elsődlegesen az

állapot értékelést célozzák. A rendszerek hiányossága, hogy ez a fajta nyomon követési megközelítés nem nyújt elegendő információt a terhelésekről, a szennyezési forrásokról és a kibocsátási útvonalokról, ezáltal nem teszi lehetővé a folyamatok vízgyűjtő szintű megismerését. Az anyagmérleg szemléletű monitoring a folyó rendszerekben, valamint a pontszerű és diffúz kibocsátási útvonalakon mért koncentrációk és terhelések mérésére épül, célja a terhelések számszerűsítése és a vízgyűjtő léptékű modellezés támogatása (Danube Hazard m3c, 2023).

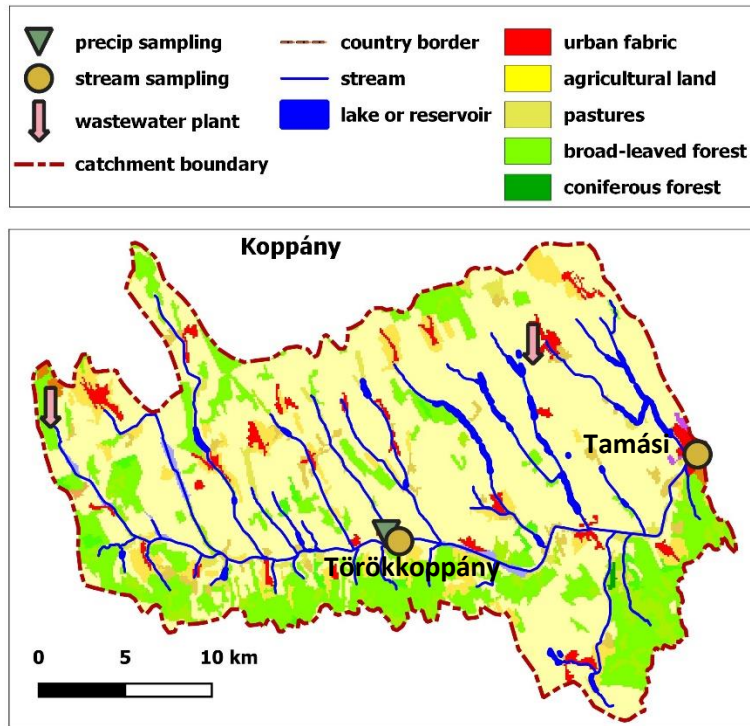
A cikkben bemutatjuk egy hazai mintaterület példáján azt a komplex monitoring programot, melynek célja a felszíni és felszín alatti vizeket terhelő szennyezőanyagok forrásainak és a szennyezés terjedési útvonalainak meghatározása. A vizsgálati módszertan a hagyományos hidrológiai és általános vízkémiai jellemzőkön (alapvető ionok és tápanyagok) túl nyomjelző tulajdonságokkal rendelkező paraméterekkel, potenciálisan toxikus elemekkel, ritka fémekkel és stabil- valamint radioaktív izotópokkal egészül ki. A mintavételi program részeként a vízgyűjtő szintű anyagmérleg felállításához a lefolyás dinamikáját követő rétegzett mintavételezést végzünk. A szennyezőanyagáramok pontosabb meghatározását online mérhető vízminőségi paraméterek folyamatos észlelése segíti.

A mérési program 2021-ben indult a Danube Hazard m3c, DTP3-299-2.1 projekt keretében, melyben hét Duna menti mintaterület egyikeként a Koppány vízgyűjtő lett kijelölve (BME, 2023). A mintavételi programot az OTKA SNN 143868 kutatás keretében folytatjuk, további elemekkel kibővítvé. A mérések segítségével pontosabb ismeretekhez jutunk (i) a lebegőanyaghoz kötött anyagtranszport összetételére vonatkozóan, (ii) a transzport során lezajló dúsulási folyamatokról, és (iii) a felszíni és a felszín alatti hozzáfolyás szennyezőanyag terheléshez történő hozzájárulásáról.

MINTATERÜLET

A vizsgálati terület a Külső-Somogyban található Koppány-patak Tamási feletti, mintegy 660 km²-es vízgyűjtője (1. ábra). Koppány-patak a Kapos legjelentősebb jobboldali mellékvízfolyása. A vízgyűjtő a természetföldrajzi adottságait és az antropogén terhelések jelenlétét tekintve is reprezentatívnak mondható a hazai dombvidéki területekre. A sokéves átlagos éves csapadékmennyiség 630 mm év⁻¹, melyből területi átlagban 55 mm év⁻¹ lefolyás keletkezik (BME 2023). A Koppány-patak felső (62,5 fkm) szelvényében Balatonlelléről átvezetett tisztított szennyvíz a bevezetett hozam és terhelés szempontjából is jelentős (kb. 1000 m³ nap⁻¹). A Koppány-patakon két vízmérce található, Tamási szelvényben (14,5 fkm) 0,95 m³ s⁻¹. Törökkoppánynál (36,2 fkm) 0,34 m³ s⁻¹ a sokéves középvízhozam (Q50%) az állomásokat működtető Közép-Dunántúli Vízügyi Igazgatóság és Dél-dunántúli Vízügyi Igazgatóság feldolgozott mérési idősorai alapján.

A vízgyűjtőn domináns területhasználat a mezőgazdasági talajművelés (79%), a szántók jelentős aránya fekszik magas eróziós potenciállal rendelkező domboldalakon. Összefüggő erdős területek a patak déli oldalán találhatóak, az erdők összes aránya a területhasználatban 18%-os. Emellett a területen több halastó is üzemel a mellékágakon létesített tározókon. Az aprófalvas település szerkezettel jellemzett vízgyűjtő összes lakossága mintegy 19 ezer fő.



1. ábra. A Koppány-patak vízgyűjtője a főbb vízrajzi elemekkel a területhasználattal és a mintavételi pontokkal

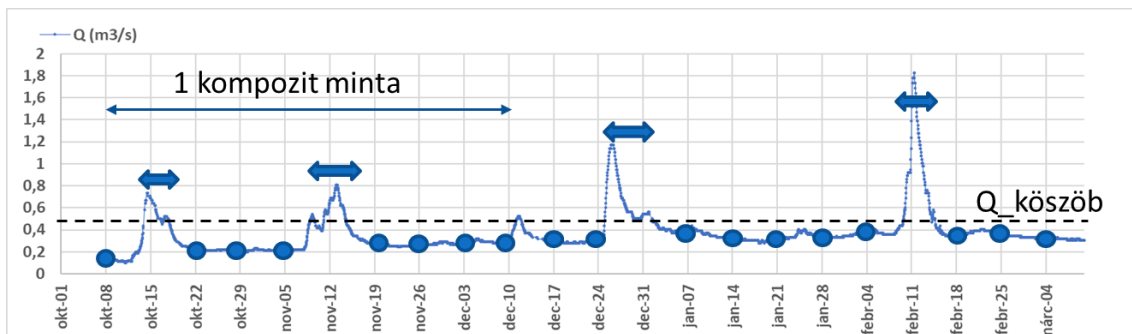
MÓDSZER

Vízfolyások anyagáram szemléletű vizsgálata

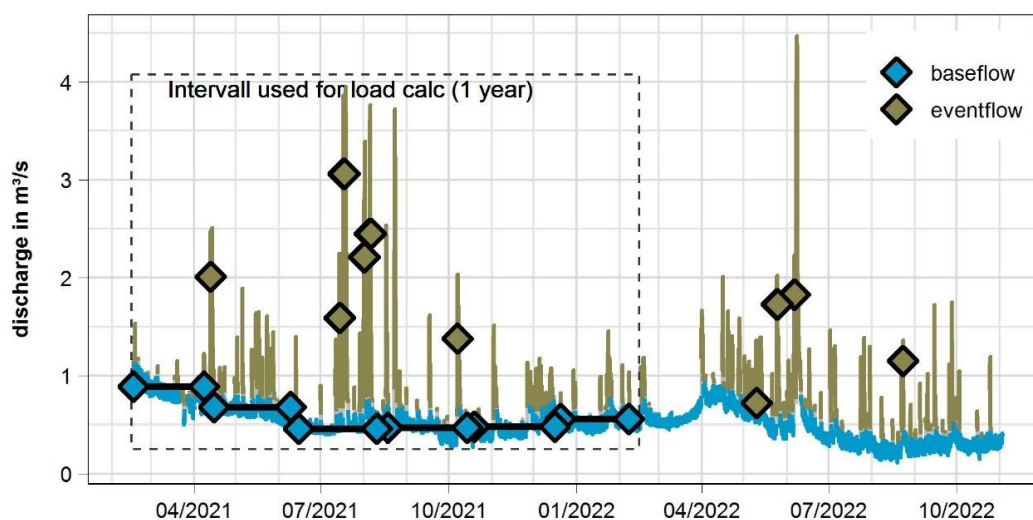
A mintaterületen háromféle mérési programot hajtunk végre párhuzamosan: (i) a lefolyás dinamikájához igazodó rétegzett mintavételezést, (ii) vízminőségi jellemzők folyamatos regisztrálását online szenzorokkal, és (iii) a vízfolyás által szállított lebegtetett hordalék passzív mintavételezését. A mérések helyszínei a Koppány-patakon üzemelő két vízmérce: Törökkoppány és Tamási (1. ábra).

A rétegzett mintavétel elvét a 2. ábra szemlélteti. A módszer kombinálja a rendszeresen (azonos időközönként) vett pontmintázáson alapuló hagyományos eljárást az eseményekhez igazodó automata mintavételezéssel, annak érdekében, hogy a folyó által szállított anyagáramokról pontosabb eredményt kapjunk. A cél, hogy a kapott információ szempontjából az alapáramlási és a nagy lefolyási helyzeteket meg tudjuk különböztetni. A koncentrációk (és így a terhelések is) jelentősen eltérnek a vízgyűjtőről érkező partikulált hordozóanyagokhoz (talaj, üledék szemcsék) kötött szállítás, a szennyezők mobilizálása vagy a jelentősebb pontforrásokból bevezetett szennyezések felhígítása miatt. A két időszakot elválasztó vízhozam küszöb (mely konstansként, vagy szezonálisan változó értékkel adható meg) a mintavételi helyre rendelkezésre álló vízhozam idősorából származtatott, adott tartósságú érték (pl. 10-30%). Az alaphozami körülményeket a rendszeres időközönként, esetünkben heti gyakorisággal merített pontminták megfelelő pontossággal lefedik. Az analitika költségének jelentős csökkentése érhető el, ha ezekből a mintákból hosszabb időszakokat reprezentáló kompozitokat képzünk. Az így vett vízminták tartósítása szükséges

az analitikai pontosság biztosítása érdekében. Az árhullám levonulása során megfigyelhető tranziens folyamatok miatt a koncentrációk változását csak időben nagysűrűségű, vagy a vízhozam változáshoz igazodó kompozit mintavétellel tudjuk lekövetni. A mintaterületen egy saját fejlesztésű, vízszintváltozás vezérelt mintavevővel (Budai et al. 2020) végezzük az árhullámok mintázását, melynek eredményeként minden lefolyási eseményről egy vízhozam arányos kompozit vízmintát tudunk begyűjteni.



- Kis- és közepes vízhozam: Heti pontminták, 8 minta (2 hónap) = 1 kompozit
- ↔ Árhullámok: hozam arányos mintavétel automata mintavevővel



2. ábra: Vízfolyások rétegzett mintavételezésének koncepciója (fent) és megvalósítása az ausztriai Wulka-patakon (lent), Danube Hazard m3c (2023)

A folyóvízi mintavételezés vízszint, a hőmérséklet, a vezetőképesség és a zavarosság folyamatos mérésével egészül ki. Az online szenzorok saját fejlesztésű Narrowband-IoT hálózaton kommunikáló távadóval ellátottak, lehetővé teszik a változások folyamatos regisztrálását és nyomon követését. A zavarosság fontos információt szolgáltat a partikulált anyagok szállításáról, míg a vezetőképesség az oldott anyag tartalom integrált jellemzőjeként ismert. A telepítési feladatok közé tartozik az energiaellátás megoldása (Törökkoppányban napelemekkel és a 3. ábrán látható szélturbinával sikerült a folyamatos üzemet lehetővé tenni). A szenzorok elhelyezésénél figyelemmel kell lennie a keresztmetszeti inhomogenitásra (Rode and Suhr, 2007) és a hozzáférhetőségre. A bevonat képződés miatt folyamatos karbantartás szükséges, a zavarosság szenzor esetében javasolt a mechanikus öntisztítóval

rendelkező eszköz használata (3. ábra). A Koppány mérőpontjain a vezérlő eszközöket a vízmérce szekrényekben helyeztük el, az automata mintavevővel együtt.



3. ábra. Törökkopányi mérőállomás energia ellátását biztosító szélgenerátor (balra), Szenzorok és a mintavevő vezérlőjének elhelyezése a Tamási vízmérce szekrényben (közép), SOLITAX t-line SC Turbidity szonda ablaktörővel

A folyóvízi mérések harmadik eleme a folyókban lévő szuszpendált részecskék (SPM) mintázása, mely a lehetővé teszi a részecskékhez kötött anyagok koncentrációjának meghatározását. Ismert, hogy a folyómederben lévő üledék fontos információforrást jelent a víztest történelmi szennyezésének szintjére és a vízszlopba mobilizálható vagy kimosódó szennyező anyagok belső készletére. Az SPM az üledékekhez képest nagyobb százalékban tartalmaz finomszemcsés frakciót, amelyben a részecskékhez kötött szennyeződések halmozódnak fel (pl. nehézfémek és szerves szennyező anyagok). További különbség az üledékhez képest, hogy a lebegőanyaghoz kötött szennyeződések az aktuális terhelési szintet tükrözik.

A szilárd mátrixban lévő mikroszennyező anyagok elemzéséhez legalább 200 g (száraz tömeg) minta szükséges. Erre a mintamennyiségre azért van szükség, mert ha egyes nyomelemek a kimutatási szint alatt lennének, akkor a szennyeződések nagyobb tömegű üledékből kell kivonni és dúsítást kell végezni a koncentráció növelése érdekében. Ilyen mennyiségű SPM összegyűjtéséhez szükséges víztérfogat hagyományos mintázással nem vehető meg. Ezért az SPM gyűjtésére különböző megoldásokat alkalmazhatunk a folyóban található viszonylag egyszerű csapdától a folyópartokon található és elektronikusan aktivált drága eszközökig (Kittlaus and Fuchs, 2015). Az egyszerű csapdák vagy ülepítő eszközök fő előnye, hogy viszonylag olcsók, többnyire passzív elven működnek, azaz nem igényelnek energiaforrást. Teljesítményük a folyó típusától és a lebegőanyag szemcseméretétől függ. Az eltömődési problémák nagyon finom üledék vagy algaövekedés miatt jelentkeznek. Gyakran nem teszik lehetővé a legfinomabb, nem ülepedő frakció összegyűjtését, ami fontos a nyomokban előforduló szennyező anyagok adszorpciója szempontjából.

A Koppány-patakon az SMP mintavételt két módszerrel végezzük: időintegrált, egyszerű elemekből összeállítható Philips mintavevővel (Phillips et al., 2000), és a hozamarányos automata mintavevővel (Budai et al. 2020). A gyűjtési módszerek sok szempontból különböznek egymástól. A Phillips mintavevők hosszú ideig tartó mintavételre használhatók, ezért nagyobb az esély arra, hogy elegendő mennyiségű üledéket gyűjtsenek össze (4. ábra). Az eszköz azonban úgy van kialakítva, hogy a finom üledékek egy része a kimeneti lyukon keresztül eltávozik, azaz nem tudja maradéktalanul összegyűjteni az összes vízfázisban szállított lebegőanyagot. Más szóval, a Phillips mintavevőből származó minták alkalmasak a lebegő anyag által szállított adott szennyezőanyag koncentrációjának reprezentatív megállapítására, de nem alkalmazhatók egy bizonyos árvízeseményből származó SPM-koncentráció megmérésére. Az automata mintavevővel vett vízmintákból egy árvízesemény pontos SPM-koncentrációját megállapíthatjuk, és ezáltal a szennyezőanyag-szinteket ahhoz rendelhetjük. Ennek a gyűjtési módszernek a hátránya a korlátozott mintamennyiség (30-50 liter). A koppányi állomások néhány rendkívül eróziós lefolyási eseményéből elegendő szilárd anyagot (> 200 g) sikerült összegyűjteni az összes megfigyelt anyag méréséhez.



4. ábra. Philips mintagyűjtő a lebegőanyagok (SPM) egy adott vízszintet meghaladó időszak időben integrált mintázására (balra) és az eszközzel gyűjtött minta (jobbra)

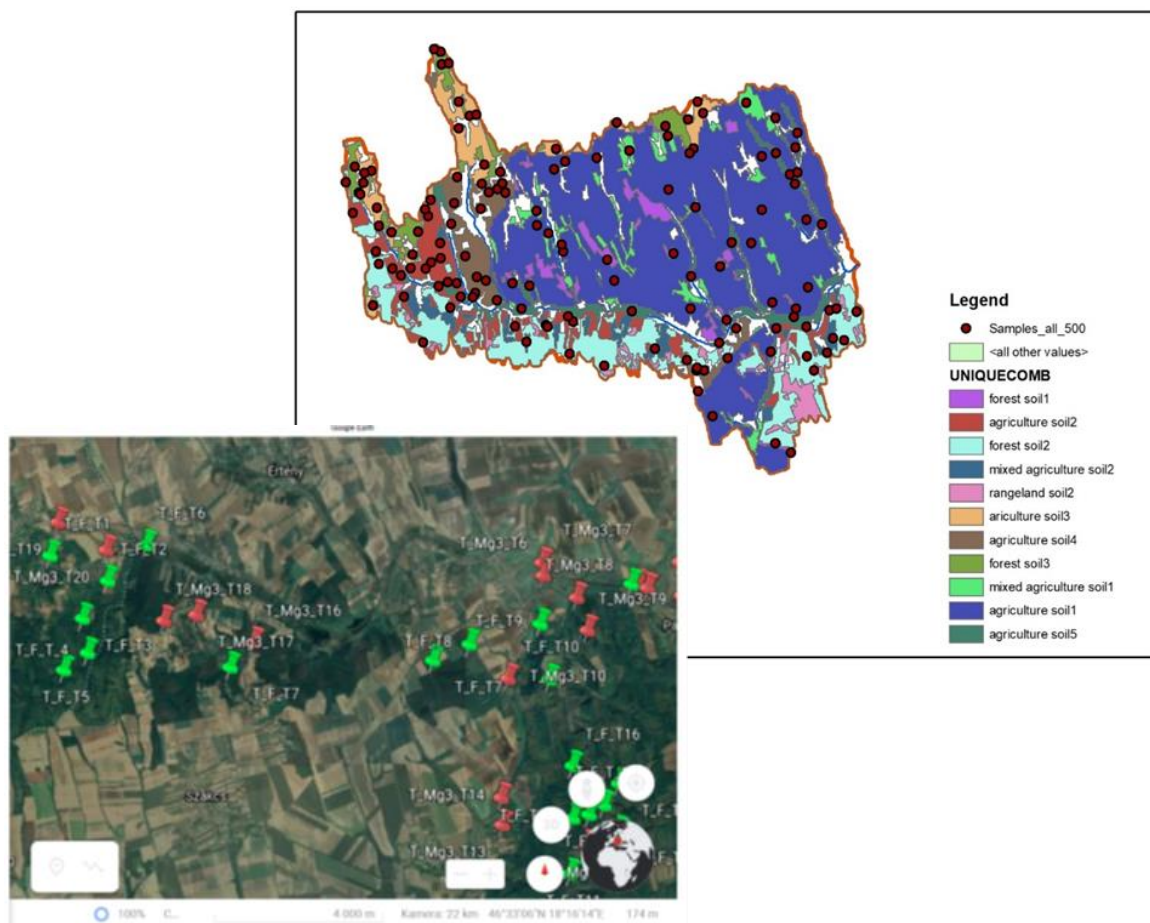
Vízgyűjtőre reprezentatív talajmintavétel

A talajok a diffúz szennyezés legfontosabb forrását jelentik a vízgyűjtő területeken. A részecskékhez kötött szennyező anyagokat az erózió szállítja, míg a talajból kimosódó oldott szennyező anyagok lefolyással juthatnak el a víztestekbe. A talajadatok (pl. a szennyező anyagok jellemző koncentrációja különböző földhasználat és talajtípusokra) a vízgyűjtő modellek tipikus bemeneti adatai.

A területi heterogenitás a talajok vizsgálatát már néhány száz km²-es vízgyűjtőterületen is megnehezíti. Ezért nehéz a teljes vízgyűjtőre reprezentatív mintát venni. Mindazonáltal nagy számú minta gyűjtésével reprezentálhatók a főbb talajtípusok és a domináns földhasználati típusok. A talajminták reprezentativitásának növelése érdekében gyakori módszer a pontminták helyett térben integrált összetett talajminták használata. A LUCAS felmérésben (Tóth et al. 2013) például egy összetett minta létrehozásához 4x4 m-es négyzetes területet

használt 5 részmintavételi ponttal. Más vizsgálatok nagyobb, 10 m-es mintarácsokat és 9 mintavételi pontot alkalmaztak (Rocco et al. 2016) és kimutatták, hogy a diszkrét mintakonzentrációk sokkal magasabb helyi koncentrációkat mutatnak, mint az összetett minták. A parcellaméret-vizsgálatokban gyakori, hogy 1-5 hektáros rácsháló belül legalább 20 mintavételi pont van. Sarkadi et al. 1986 tanulmánya azt javasolja, hogy 20 mintának kell lennie a minimálisan ahhoz, hogy olyan összetett mintát kapjunk, amelyben az átlagos koncentráció hibája elfogadható lesz.

A Koppány vízgyűjtőn elvégzett költséghatékony kompozit mintavételi program során a reprezentatív pontok kiválasztása térinformatikai elemzéssel történt (5. ábra). Részvízgyűjtőkre, a földhasználatot és a talajosztályokat tartalmazó rétegek átmetszésével létrehozott területi egységeken belül az egyes mintavételi pontokat GIS-technikákkal véletlenszerűen osztottuk el. Ezután a mintavételi helyeket manuálisan kell beállítani úgy, hogy azok lehetőleg megközelíthetők (dűlőutak közelében) legyenek. A főbb földhasználatok alsó küszöbértéke a teljes terület 5%-a. Minden egyes helymeghatározás gondos áttekintése szükséges naprakész műholdképek felhasználásával. A helyszínek még gondos tervezés mellett is néha megközelíthetetlenek voltak, ezért néhány pontot ki kellett cserélni a téregységeken belül.



5. ábra. Talaj mintavételi pontok kiválasztására a Koppány vízgyűjtőjére: térinformatikai tervezés (fent) és finomhangolás műholdképekkel (lent, Google Maps)

A talajfelmérési kampányban a Koppány vízgyűjtőről területi egységenként 10 kompozit mintavétel történt. Minden kompozit legalább 20 mintából áll. A 20 minta mindegyike 1-5 almintából képződik, amelyeket egymáshoz közel vettük Pürckhauer típusú talajmintavevővel, a felső rétegből. Gyepterületek és erdőtalajok esetében a felső 10 cm-ből, míg a mezőgazdasági talajok esetében a felső 30 cm-ből kell mintát venni a talajréteg talajműveléssel történő keveredése miatt. A kiszúrt 1-5 talaj almintát fizikai töredezettségmentesítéssel a helyszínen homogenizálni kell. Az almot (növényi maradványokat) a mintavétel előtt el kell távolítani a felületről. A mélységnek minden helyen hasonlóan kell lennie. A kompozit minták előállítására a részminták egyenlő (kb. 100 g tömegű) aliquot részeinek egyesítésére közvetlenül a helyszíni mintavétel után került sor.

A talajmintavételi kampányok ideális időszaka tavasz, amikor a vetés már kihajtott, de a növényzet még nem sűrű. A Koppány vízgyűjtő felmérésére 2021 tavaszán került sor.

Szennyvíz mintavétel

A vízfolyások terhelése szempontjából legkönnyebben mérhető szennyezőforrások a közvetlen szennyvízbevezetések. A háztartási szennyvizek időben általában meglehetősen homogének, bár a lakosság száma szezonálisan vagy hetente ingadozhat. Az ipari kibocsátások azonban széles skálán mozognak és rendkívül ingadozhatnak. A kommunális telepeken a hatások összetetten jelentkeznek az olykor jelentős ipari hányad (közcsatorna terhelés) miatt. Ezért előnyös, ha a mintavételt hosszabb ideig, jellemzően legalább egy hétig végezzük, és szezonálisan megismételjük (Moser et al. 2015). A kompozit mintavétel során hosszabb időn keresztül gyűjtött mintákból az összekevert folyadékon végzik el az elemzéseket. Ez történhet idő-, vagy hozam arányosan. Az időátlagolt minta egyenlő térfogatú részeiből áll, amelyeket állandó időközönként gyűjtenek össze egy tartályba. Az időátlagolt minta kézzel vagy automatikus mintavevővel is megvehető. A hozamarányos kompozit minta előállítható a szennyvízárammal arányos, változó időintervallumokban történő állandó mintatérfogat gyűjtéssel, vagy a mintavétel során az egyes aliquotok térfogatának az áramlással arányos változtatásával, az aliquotok közötti állandó időintervallum fenntartása mellett (Simpson, 2017).

A Koppány vízgyűjtőn egy jelentős szennyvízkibocsátás található, a Koppány-patak forrásterületén, a 62,5 fkm -nél vezetik be a Balatoni regionális rendszerből átvezetett, Balatonlelle szvt-t-n megtisztított szennyvizet. A mintavétel 3 alkalommal a szennyvíztelepen történt, egy-egy hetes intervallumban. A mérési kampány során az elfolyó vízből automata mintavevővel vett 24 órás időarányos mintavétel történt. A reprezentatív kompozit minta hét egymást követő napon gyűjtött napi átlagmintából hozam arányosan egyesítve, homogenizálással készült.

Légekori kiülepedés mérése

A légekori kiülepedés útján számos szennyezőanyag kerül a felületekre (vizek, talaj vagy városi területek), mely közvetlen vagy közvetett forrása a vizek terhelésének. A forrás

számszerűsítéséhez a száraz és nedves lerakódás mérését különböző gyűjtőeszközökkel végezhethetjük. Az ún. összegzett („bulk”) kiülepedés a legegyszerűbb és legolcsóbb módszer a légköri lerakódás megfigyelésére. A mintavételi eszköz egy tálca vagy tölcser, átmérőjét a csapadék mennyiségétől függően kell megválasztani (~ 20 – 70 cm). Mind a spontán leülepedett port, mind a csapadékhoz kötött részecskéket összegyűjti. A nedves kiülepedés mérési elve hasonló, de a mintavevő nedvességérzékelővel és fedéllel van felszerelve, amely csapadékesemények kivételével zárva van (Amodio et al. 2014).

A Koppány vízgyűjtőre kihelyezett gyűjtőeszközt a 6. ábra mutatja. A 300 mm átmérőjű üvegtölcser egy 5 literes tároló edénybe vezeti a ráhulló csapadékvizet. Az edény tartalmát minden csapadék eseményt követően üríteni kell, áttöltve azt egy nagyobb méretű (min. 10 literes) edénybe, melyet a tartósításra vonatkozó szabályok szerint kell tárolni. A mintavételt legalább egy évig kell folytatni, havi (vagy több havi) összegzett minták gyűjtésével. A mintavevő kihelyezésére a csapadékmérők elhelyezésére vonatkozó előírások az irányadók (földfelszíntől 1 m magasságban, lombkorona és egyéb objektum hatókörén kívül). A behulló rovarok és egyéb szilárd szennyezés ellen a tölcser alján elhelyezett szűrő nyújthat védelmet.



6. ábra: Légköri kiülepedés mintázása

A terhelés meghatározásához a mintavételi helyen lehullott csapadékösszeg regisztrálása is szükséges.

A mintákban mért jellemzők

A vízgyűjtők anyagforgalmának feltárására irányuló mérési program elsődlegesen olyan anyagok vizsgálatára irányult, melyek természetes alkotói a földkéregnek, de előfordulásukat az antropogén hatások is jelentősen befolyásolják. Így esett a választás a vízminőségi hatások szempontjából leginkább kutatott tápanyagok mellett a mikroszennyezők csoportját képező potenciálisan toxikus fémekre.

Az egyes közegekből vett mintákból (folyóvíz, talaj, üledék, szennyvíz, csapadékvíz) a hagyományos vízkémiai paramétereken (alapkémia, ionok, szervesanyag és tápanyag formák) túl a potenciálisan toxikus elemekkel (PTE, fémek és az arzén), emellett ún. nyomjelző tulajdonságokkal rendelkező paraméterekkel és izotóp vizsgálatokkal is kiegészül. A vizsgálatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az alapkémiai méréseket a BME-VKKT vízkémiai laboratóriumában végezzük. Minden mintából meghatározásra kerül a lebegőanyag tartalom (SS), pH, vezetőképesség, zavarosság, lúgosság, anionok és kationok, a szerves N formák és szerves nitrogén, valamint az oldott és összes foszfor koncentrációja. A vízmintákból mintegy 50 elem, köztük 8 potenciálisan

toxikus elem (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb és Zn) mérését a Jožef Stefan Institute (Ljubljana, Szlovénia) végzi. A fémeket a teljes és az oldott formákra is vizsgáljuk. A vízminták oldott frakcióit a helyszínen szűrjük, majd mindkét esetben a kompozit mintákat savanyítva, az elemzésig fagyasztóban, -20 °C-on tároljuk. A szennyeződés elkerülése érdekében cellulóz-nitrát (0,45 µm) szűrőket és tiszta savakat használunk. A talaj és SPM mintákból liofilizálás után történik a PTE-k mérése.

Mintázott közeg	Csapadékvíz	Vízfolyás (felszíni víz alaphozam és árhullám)	Vízfolyás (lebegtetett hordalék – SPM)	Talajvíz	Szennyvíz	Talaj
Mérésből származó információk						
Tartózkodási (elérési) idő, Nitrogén anyagforgalom, forrás meghatározás		ÁK, NSI		ÁK, NSI ³ H/ ³ He	ÁK, NSI	
Felszíni lefolyás és alaphozam szeparálása, a lefolyással szállított anyagok forrásai	WSI, ÁK	FM, ÁK, NT, WSI, PTE, REE		ÁK, NT, WSI, PTE, REE	ÁK, NT, WSI, PTE, REE	
Hordalék és a hordalékhoz kötődő anyagok forrásai és transzport folyamatai		FM	PTE, REE	PTE, REE		PTE, REE

1. Táblázat. A mintaterületi vizsgálatok céljai és módszerei. Jelölések: ÁK – általános alapkémiai paraméterek (ionok), NT – növényi tápanyagok, PTE – potenciálisan toxikus fémek, REE – ritka földfémek, ³H/³He – trícium hélium izotóp arány, NSI – nitrát stabil izotópok ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{ONO}_3$), WSI – víz stabil izotópok ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$), FM – folyamatos online mért jellemzők (vízállás, vízhozam, víz hő, vezetőképesség, zavarosság)

A többelemes mérések során meghatározott ritkaföldfémek (REE) mint geológiai normalizálók hasznosak a szennyező anyagok forrásainak és szállítási útvonalainak vizsgálatához (Alvese et al., 2018, Raigani et al. 2019). Ezek mérése a talajban, a folyómeder vízmenetében és a lebegő szilárdanyagokban lehetővé teszik az antropogén eredetű anyagok és szállításuk nyomon követését (Milačič et al. 2017, Balaram, 2019).

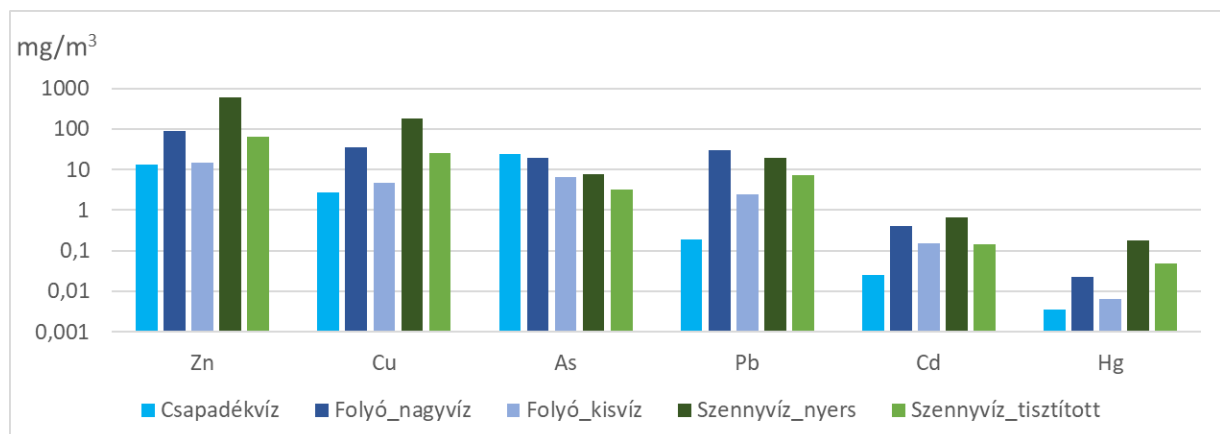
A környezeti izotópok meghatározott jelölőanyagként való használata a hidrológiai folyamatok feltárásához elfogadott gyakorlat (Gat, 1996). A víz stabil izotópjainak aránya (WSI: ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) csapadékban, felszíni és felszín alatti vizekben, szezonális jellegük együttes értékelésével információt ad a vizek eredetéről, ezáltal hatékony eszközök a hidrológiai folyamatok nyomon követésére és kapcsolatuk jobb megértésére (Rank et al. 2018, Ogrinc et al. 2008). A csapadék-stabilizotóp eredmények kiértékeléséhez a szlovén-magyar észlelőhálózat (Hatvani et al. 2021) adatait fogjuk referenciaként használni. A trícium-hélium (³H/³He) izotópok arányából sekély talajvizek kora meghatározható (Palcsu et al. 2017) az eredmények ellenőrzésénél referenciaként a csapadék éves trícium aktivitásának regionális modelljével (Kern et al. 2020) a Koppány vízgyűjtőre kapott becsléseket használhatjuk. A

nitrát stabil izotópok mérését (NSI), azaz a nitrát nitrogén ($\delta^{15}\text{N}$) és oxigén ($\delta^{18}\text{O}$) izotópjait az elmúlt évtizedekben hatékonyan alkalmazták a felszíni és felszín alatti vizek nitrátszennyezése forrásának (szerves, szervesetlen eredet) és sorsának (denitrifikáció miatti veszteség) azonosítására (Kendall et al. 2000, Kendall et al. 2007, Zhang et al. 2018).

EREDMÉNYEK

Mért koncentrációk összevetése

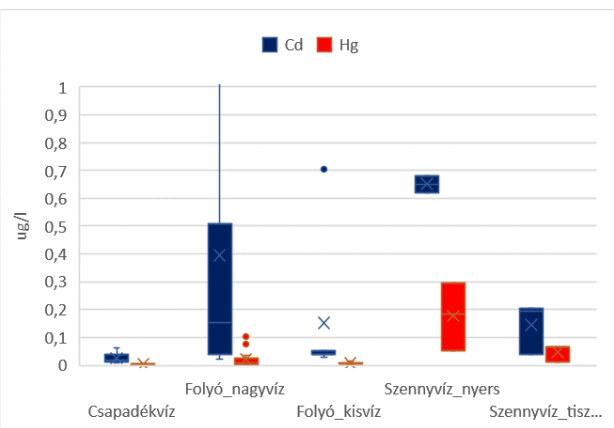
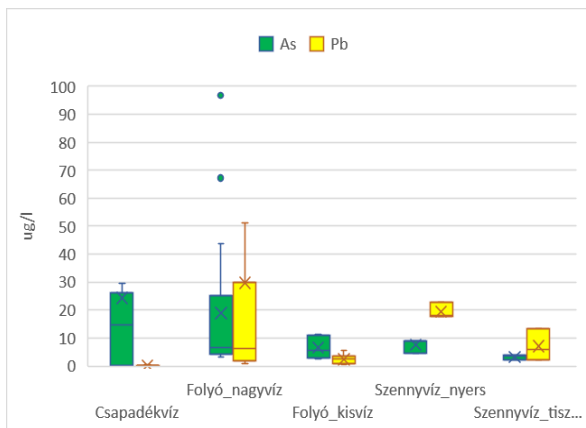
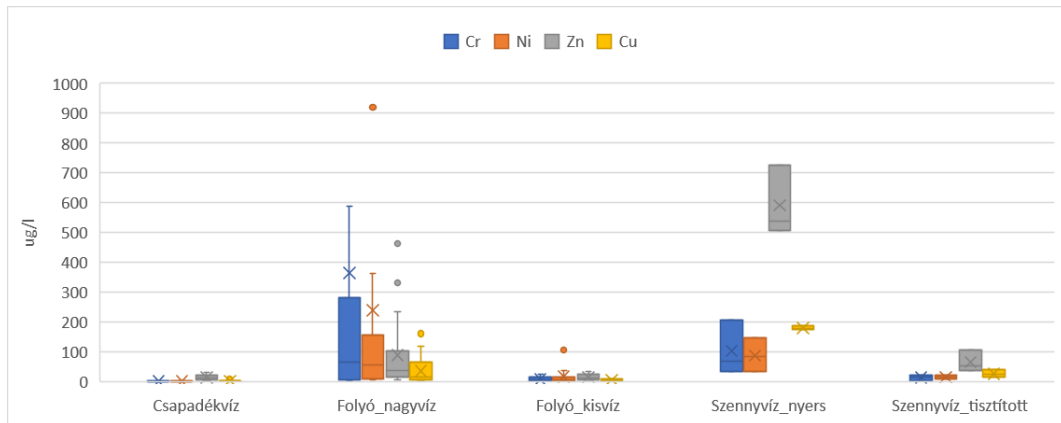
A több mátrixra kiterjedő felmérés mutatja, hogy a koncentrációk széles tartományban mozognak. Az eredmények az esetek többségében a várakozásnak megfelelnek: a PTE-k és a tápanyagok koncentrációja a szennyvízben a legmagasabb, majd ezt követi a folyóvíz és legtisztább a csapadékvíz (7. ábra). Azonban van pár kivétel: az arzén esetében például pont fordított a helyzet, az átlag és a medián érték is a légköri kiülepedésben a legmagasabb és a szennyvízben a legalacsonyabb. Az arzén geokémiai eredetű, elsődleges forrása a talaj, melynek terjedési útvonala a víz- és szélérózióval. Ez a Koppány vízgyűjtőn a magas eróziós potenciál miatt a legjelentősebb szennyezőforrás és transzport folyamat.



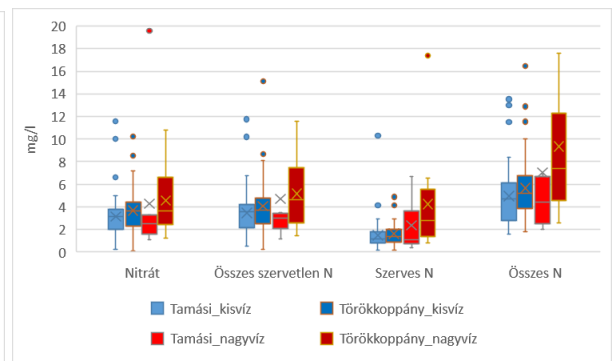
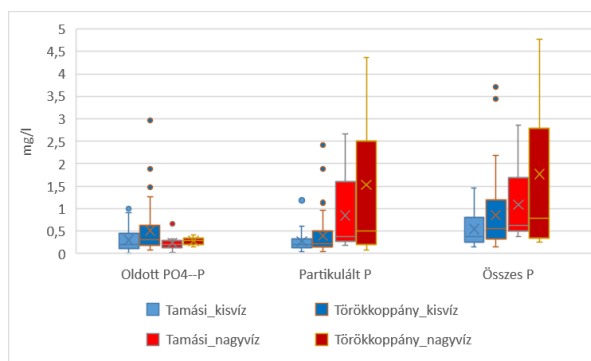
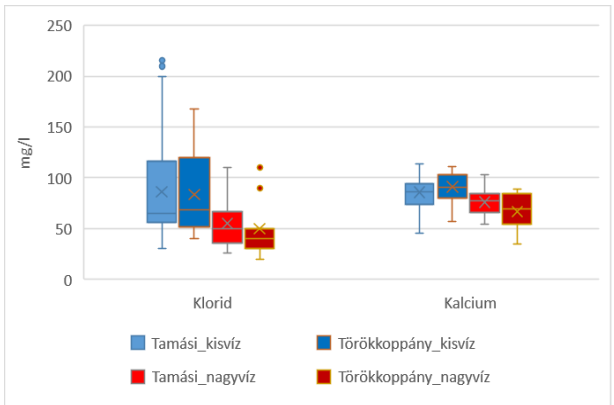
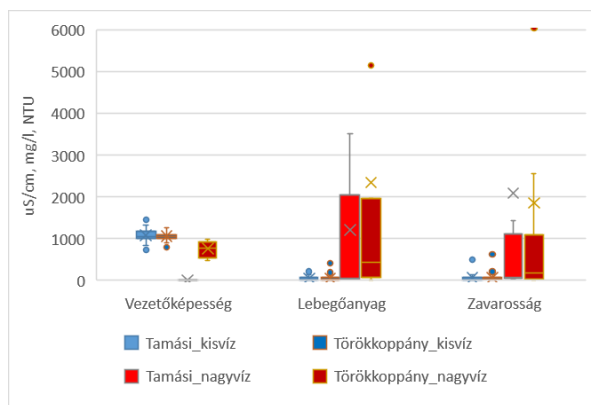
7. ábra. Toxikus fémek (PTE) koncentrációinak átlagértékei a vizsgált mátrixokban

A folyóvízi értékekben markáns különbség látszik az alaphozami (kis- és középvízi) és a nagyvízes időszakok között. A nagyvízi mintákban mért PTE koncentrációk szignifikánsan magasabbak és gyakoriak az extrém kiugró értékek (8. ábra). Az alaphozami koncentrációk stabilabbak, mivel a vízjárással összefüggő transzport folyamatok a kisvízi időszakban kevésbé változékonyak, a koncentrációk alakításában elsődlegesen a hőmérséklet (szezonalitás) dominál, mely inkább az alapkémiai paramétereknél mutatkozik meg.

Az alapkémiai paraméterek esetében a pH, az összes keménység, a klorid és a foszfát koncentráció csökken, míg a lebegőanya és zavarosság, a KOI, mindegyik N forma és az összes P formák koncentrációja növekszik nagy lefolyási eseményeknél (9. ábra). A tendenciát a források különbözősége és az anyagok viselkedése magyarázza, az oldott, különösen a pontforrásokból származó szennyezőknél a hígító hatás érvényesül.



8. ábra. PTE koncentrációk megoszlása mátrixonként. A dobozdiagramokon a vonal a medián értéket, határvonalak az alsó és a felső quartiliseket jelentik

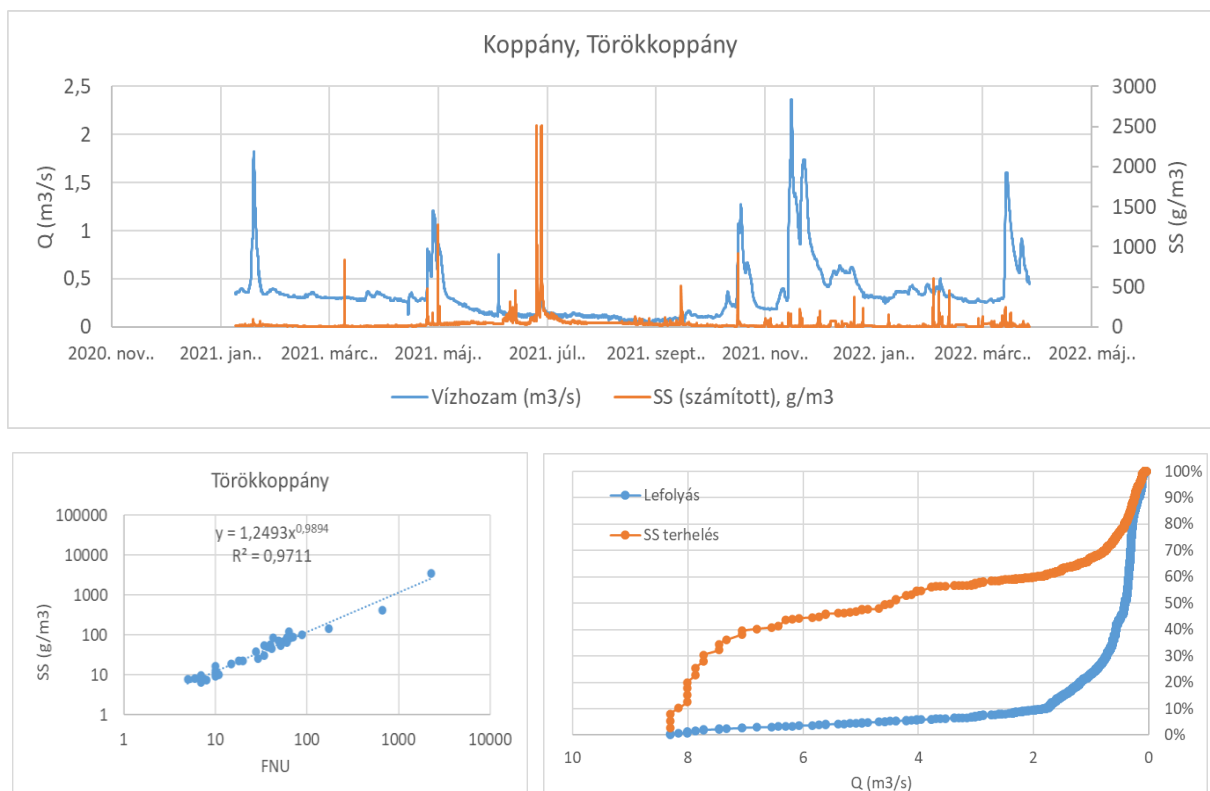


9. ábra. Az alaphozamnál és a nagyvízi időszakokban mért tápanyag koncentrációk

Kiemelendő a Koppány magas nitrát koncentrációja, mely eseteként nem csak a kisvizek, hanem a nagyvizek idején is fennáll. A magas nitrát értékeket a 2023 tavaszán készített, az egész vízrendszerre (Koppány-patak és mellékágai) alaphozami felmérés is alátámasztja. Enyhe összefüggés van az oldott ionok és a vezetőképesség között, és valamelyest erősebb kapcsolat a lebegőanyaghoz kötődő szennyezők és az zavarosság között.

Lebegőanyag hozam becslése

Különböző vízrajzi helyzetekben vett pontmintákban mért lebegőanyag tartalom jól korrelál a zavarossággal (10. ábra). Mivel a zavarosságra a telepített online szenzornak köszönhetően folyamatos idősor rendelkezésre áll, az SS-FNU kapcsolati függvénnyel a lebegőanyag idősorát számíthatjuk. A generált adatokból a napi vízhozam adatok felhasználásával a hordalék hozamra egy „javított” becslést kapunk.

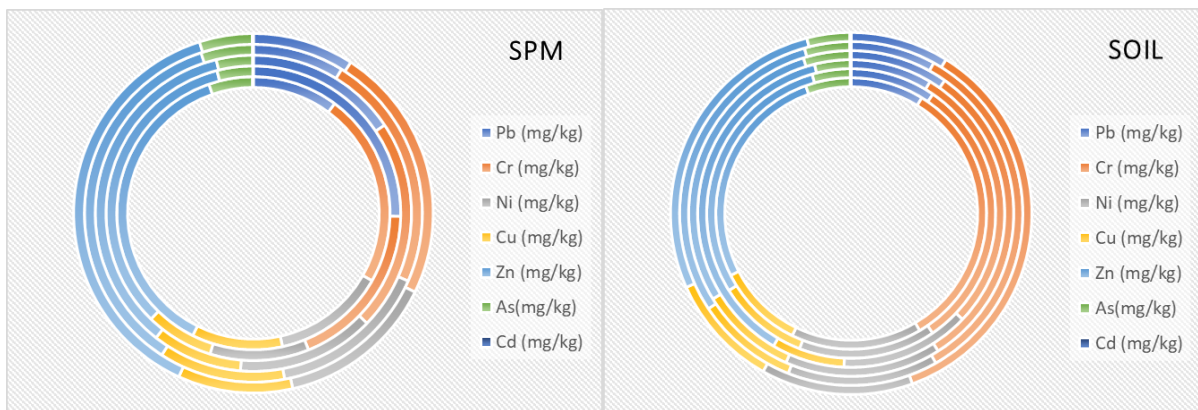


10. ábra. Mért vízhozam és a zavarosságból generált lebegőanyag (SS) idősora (fent), lebegőanyag – zavarosság kapcsolati függvénye (lent balra), a lefolyás és a generált SS terhelés vízhozamhoz tartozó kumulált értékei (lent jobbra)

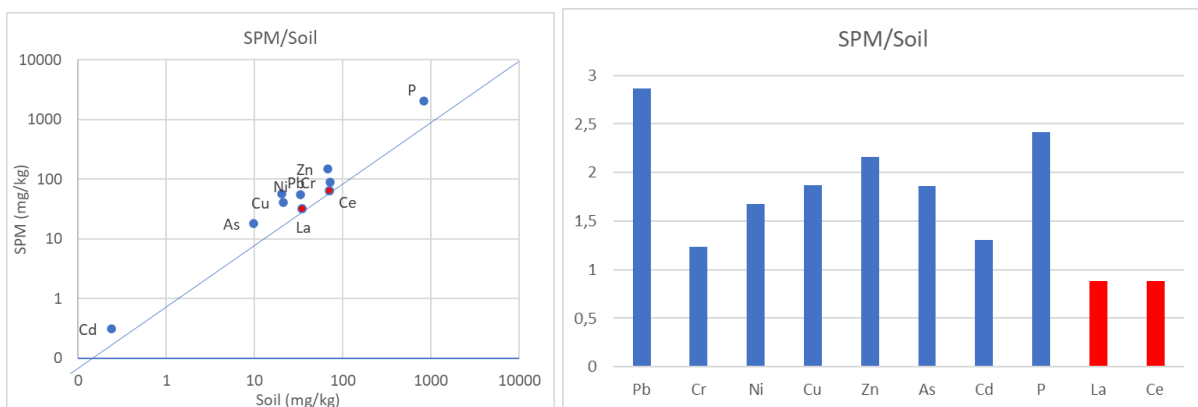
A lefolyás és a lebegőanyag terhelés összeggörbéje (10. ábra) mutatja, hogy adott vízhozam tartósságú időszakok milyen mértékben járulnak hozzá az összes lefolyáshoz és a szállított terheléshez. Az eredmények rávilágítanak a nagy lefolyási események hordalék terhelésben meghatározó jelentőségű szerepére (az extrém árvízi események a terhelésnek több mint 50%-át szállíthatják, miközben a lefolyáshoz kevesebb mint 10%-ban járulnak hozzá).

Talajhoz kötődő szennyezőanyagok feldúsulása a szállítási folyamatok során

Ismert jelenség, hogy a talaj szállítása (eróziós folyamatok) során a szemeloszlás változik, a kisebb méretű talajszemcsék messzebbre jutnak el a forrásterületről. Mivel a szennyezők többsége adszorpcióval kötődik a talajhoz, a fajlagos felület növekedésével arányosan a szállított szilárd anyagra vetített koncentráció is emelkedik, azaz a szennyezők feldúsulnak a kiinduló koncentrációhoz képest. A talaj és a vízben szállított lebegőanyag egyidejű vizsgálatával a két mátrix összetétele összehasonlítható (11. ábra), és a feldúsulás mértéke anyagonként számítható. A 12. ábrán a mezőgazdasági területről vett kompozit talajmintákban és a folyóból gyűjtött lebegőanyag mintákban mért PTE koncentrációkat vetettük össze. Látható, hogy a baloldali ábrán a lantán és a cérium kivételével az összes pont az 1-1 vonal fölé esik. A jobboldali ábra az értékpárok hányadosát, azaz a feldúsulási arány értékét mutatja, ami a foszfor és az ólom esetében a legmagasabb.



11. ábra. PTE koncentrációk aránya a lebegőanyagban (SPM) és mezőgazdasági terület talajában (SOIL)



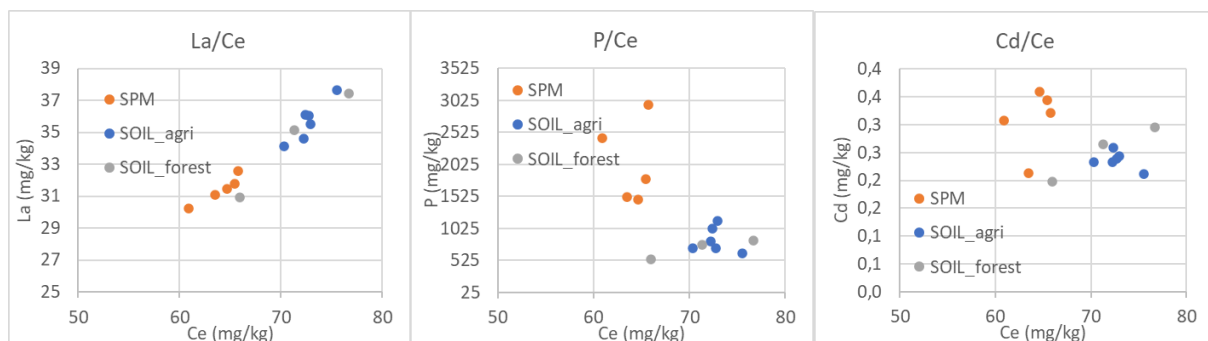
12. A lebegőanyagban és a talajban mért koncentrációk kapcsolata (bal), a két érték hányadosa a feldúsulás mértékét mutatja (jobb)

Nyomjelző elemek

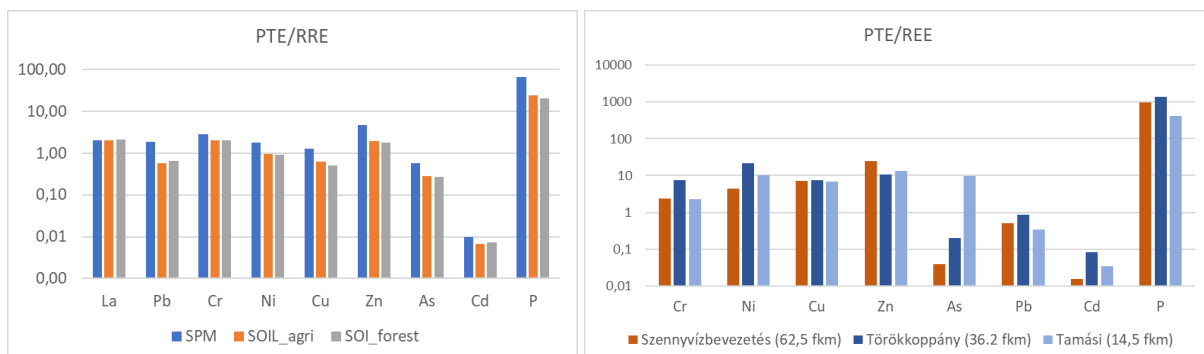
A 12. ábrán látható, hogy a La és a Ce koncentrációja a szállítás során gyakorlatilag nem változik (antropogén források hiányában nincs feldúsulás). A két elem egymáshoz képesti

aránya a különböző közegekből vett mintákban azonosan alakul (13. baloldali ábra). Ezeket az elemeket normalizálóként alkalmazva a vizsgált mátrixok összevethetők (14. bal oldali ábra). Az arányok eltolódása a szennyezők antropogén forrására utal. Például a PTE-k és a foszfor normált értékei a mezőgazdasági talajokban magasabbak, mint az erdőkben.

A Koppány-patakból vett vízmintában a szennyezők hossz-szelvény menti változása követhető nyomon (14. jobb oldali ábra). A forrásterületen a szennyvíz bevezetés hatása dominál. Az arzén és a kadmium normalizált értékeinek emelkedését további terhelés okozza, míg a réz, a cink és a foszfor esetében is vélhetően a szennyvíz hatása dominál, összhangban azzal a ténnyel, hogy a mérések alapjául szolgáló felmérés egy kisvízes, alaphozami állapotra vonatkozik.



13. ábra. Lantán, foszfor és kadmium lebbegőanyagban (SPM), mezőgazdasági és erdő talajokban mért koncentrációja a geokémiai normalizálóként használt cérium függvényében



14. ábra. A szilárd mátrixokban (SPM, talaj) és a vízfázisban (Koppány-patakon) mért koncentrációk normalizált (céliumra vetített) értékei

KÖVETKEZTETÉSEK

Tanulmányunk a vízgyűjtő léptékű transzport mechanizmusok feltárását segítő komplex mérési programot mutatta be, melyet egy hazai dombvidéki mintaterületen valósítunk meg. A program fontos jellemzője a költségek csökkentését ezzel egyidejűleg a reprezentativitás növelését szem előtt tartó térben és/vagy időben átlagolt kompozit mintavételezés, melyet a vizsgálatba bevont mátrixok esetében sikeresen teszteltük.

A már rendelkezésre álló eredmények megerősítik a kiinduló hipotéziseinket, mely szerint:

- (1) A vízfolyásokban az árvízi események jelentős szerepet játszanak a folyórendszerekben az üledékhez kötött szennyeződésszállítás esetében. A lebegőanyaghoz kötődni képes anyagok, így például a tápanyagok (pl. partikulált P, szerves N) és a PTE-k esetében az SS koncentrációval pozitív korreláció áll fenn. Kapcsolati függvények felállításával az SS és a zavarosság közötti összefüggés alapján az üledékhez kötött szennyeződések folytonos idősorait generálhatók, ezáltal a folyóvízi anyagáramokra javított becslés adható.
- (2) Az eredmények megerősítik, hogy a vizsgált mintaterületen a vízfolyásba kerülő tápanyagok és a fémek meghatározó forrása a talaj. A talaj és a folyóvízi hordalék egyidejű mintázása lehetővé tette a részecskékhez kötődő szennyeződések terjedése során bekövetkező feldúsulási folyamat tanulmányozását, a feldúsulás mértékének szennyezőanyagokként történő meghatározását.
- (3) A kisvízes időszakban a vízminőség alakításában a forrásterületre bevezetett szennyvíz terhelés hatása dominál.

KÖSZÖNETNYILVÁNTÁS

A mérési program megvalósítását a Duna Transznacionális Program (Danube Hazard m3c, DTP3-299-2.1), és az Nemzeti Kutatás Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) OTKA SNN 143868 pályázata támogatja. A sokelemes vizsgálatok és a stabil izotóp mérések a Jožef Stefan Institute (Ljubljana, Szlovénia) Környezettudományi Osztályának laboratóriuma végezte, Prof. Radmila Milačič vezetésével.

IRODALOMJEGYZÉK

- Alves Martins, M. V. et al.* (2018). Geochemical Normalizers Applied To the Study of the Provenance of Lithogenic Materials Deposited At the Entrance of a Coastal Lagoon. a Case Study in Aveiro Lagoon (Portugal) / Normalizadores Geoquímicos Aplicados Ao Estudo De Proveniência De Materiais Litogénicos Depositados Na Entrada De Uma Laguna Costeira. Um Estudo De Caso Na Laguna De Aveiro (Portugal). *J. Sediment. Environ.* 3, 74–92.
- Amodio, M., Catino, S., Dambruoso, P. R., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Giungato, P., Tutino, M.* (2014). Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology*. doi:10.1155/2014/161730
- Balaram, V.* (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geosci. Front.* 10, 1285–1303
- Basu, N. B. et al.* (2022). Managing nitrogen legacies to accelerate water quality improvement. *Nat. Geosci.* 15, 97–105.
- BME* (2023): Demonstration of a harmonized and cost-effective measurement concept for the monitoring of HS river pollution and of HS emission pathways in 7 pilot regions. *Technical Report O.T1.2, Tackling hazardous substances pollution in the Danube River Basin by Measuring, Modelling-based Management and Capacity building (Danube Hazard m3c)*, <https://www.interreg-danube.eu/approved-projects/danube-hazard-m3c/outputs>

- Budai, P., M.K. Kardos, M. Knolmár, G. Szemán, J. Turczel, A. Clement (2020). Development of an autonomous flow-proportional water sampler for the estimation of pollutant loads in urban runoff. *Environ. Monit. Assess.* 192: 572 <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08536-3>
- Danube Hazard m3c (2023). Technical Guidance Manual of the best practices on hazardous substances pollution management in water for stakeholders. *Technical Report O.T4.5, Tackling hazardous substances pollution in the Danube River Basin by Measuring, Modelling-based Management and Capacity building (Danube Hazard m3c)*, <https://www.interreg-danube.eu/approved-projects/danube-hazard-m3c/outputs>
- Gat, J. R. (1996). Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 24, 225–262.
- Hatvani, I. G., Dokulil, M. and Clement, A. (2022). The Role of Wetlands in Mitigating Impacts From Diffuse Agricultural Loads - In Press. in *Encyclopedia of Inland Waters* (eds. Tockner, K. & Mehner, T.), Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-819166-8.00093-1
- Hatvani IG, Szatmári G., Kern Z., Erdélyi D., Vreča P., Kanduč T., Czuppon, Gy., Lojen, S., Kohán B. (2021) Geostatistical evaluation of the precipitation stable isotope monitoring network design for Slovenia and Hungary. *Environment International* 146: 106263
- Kendall, C. & Aravena, R. (2000). Nitrate Isotopes in Groundwater Systems. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. doi:10.1007/978-1-4615-4557-6_9
- Kendall, C., Elliott, E. M. & Wankel, S. D. (2007). Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems. in *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science: Second Edition* (eds. Michener, R. H. & Lajtha, K. 375–449. doi:10.1002/9780470691854.ch12
- Kern Z., Erdélyi D., Vreča P., Krajcar Bronić I., Fórizs I., Kanduč T., Štrok M., Palcsu L., Süveges M., Czuppon, Gy., Kohán B., Hatvani IG. (2020) Isoscape of amount-weighted annual mean precipitation tritium (3H) activity from 1976 to 2017 for the Adriatic-Pannonian region - AP3H_v1 database. *Earth Syst. Sci. Data* 12: 2061–2073
- Kittlaus, S., Fuchs, S. (2015). Using large volume samplers for the monitoring of particle bound micro pollutants in rivers. *Poster at EGU General Assembly*.
- Kleinman, P. J. A., Sharpley, A. N., Buda, A. R., McDowell, R. W. & Allen, A. L. (2011). Soil controls of phosphorus in runoff: Management barriers and opportunities. *Can. J. Soil Sci.* 91, 329–338.
- Kumar, V. et al. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere* (236): 124364.
- Meybeck, M. & Helmer, R. (1989). The quality of rivers: From pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 75, 283–309.
- Milačič, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Oprčkal, P. & Ščančar, J. (2017). Potentially toxic elements in water and sediments of the Sava River under extreme flow events. *Sci. Total Environ.* 605–606, 894–905
- Moser, A., Bader, H.-P., Fenicia, F., Scheidegger, R., & Stamm, C. (2015). CrossWater - Modelling micropollutant loads from different sources in. *Geophysical Research Abstracts* Vol. 17. EGU, Vienna
- Mueller, E. N. and Pfister, A. (2011). Increasing occurrence of high-intensity rainstorm events relevant for the generation of soil erosion in a temperate lowland region in Central Europe. *J. Hydrol.* 411, 266–278.
- Ogrinc, N., Kanduč, T., Stihler, W. & Vreča, P. (2008). Spatial and seasonal variations in $\delta^{18}\text{O}$ and δD values in the River Sava in Slovenia. *J. Hydrol.* 359, 303–312.
- Palcsu, L., Kompár, L., Deák, J., Szucs, P. & Papp, L. (2017). Estimation of the natural groundwater recharge using tritium-peak and tritium/helium-3 dating techniques in Hungary. *Geochem. J.* 51, 439–448.
- Panagos, P. et al. (2015). The new assessment of soil loss by water erosion in Europe. *Environ. Sci. Policy* 54, 438–447.
- Phillips, J., Russell, M., Walling, D. (2000). Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment, a simple methodology for small catchments. *Hydrological Processes*.

- Raigani, Z. M., Nosrati, K. & Collins, A. L. (2019). Fingerprinting sub-basin spatial sediment sources in a large Iranian catchment under dry-land cultivation and rangeland farming: Combining geochemical tracers and weathering indices. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 24.
- Rank, D., Wyhlidal, S., Schott, K., Weigand, S. & Oblin, A. (2018). Temporal and spatial distribution of isotopes in river water in Central Europe: 50 years experience with the Austrian network of isotopes in rivers. *Isotopes Environ. Health Stud.* 54, 115–136.
- Rocco, C., Duro, I., Di Rosa, S., Fagnano, M., Fiorentino, N., Vetromile, A., Adamo, P. (2016). Composite vs. discrete soil sampling in assessing soil pollution of agricultural sites affected by solid waste disposal. *Journal of Geochemical Exploration*, 30-38.
- Rode, M. and Suhr, U. (2007) Uncertainties in Selected River Water Quality Data. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11, 863-874. <https://doi.org/10.5194/hess-11-863-2007>
- Sarkadi, J., Németh, T., Kádár, I. (1986). A talaj könnyen oldható tápanyagtartalmának heterogenitása). *Agrokémia és talajtan*, 295-306.
- Simpson, B. (2017). Wastewater Sampling. Athens, Georgia: US-EPA Science and Ecosystem Support Division.
- Tóth, G., Jones, A., Montanarella, L. (2013). Lucas Topsoil Survey. Ispra: *JRC TECHNICAL REPORTS*, JRC.
- Y. Zhang, P. Shi, J. Song, Q. Li (2018): Application of Nitrogen and Oxygen Isotopes for Source and Fate Identification of Nitrate Pollution in Surface Water: A Review. *Applied Sciences*. 9. DOI:10.3390/app9010018