

Debreceni Egyetem
Műszaki Kar
Környezet-és Vegyészmérnöki Tanszék



A Tenkei gyógyvíz vízanalitikai vizsgálata

Készítette: **Buzetzky Dóra**

I. éves Környezetmérnöki MSc szakos hallgató

Belső konzulens: Fórián Sándor

Társ konzulens: Dr. Bodnár Ildikó

Tanszékvezető: Dr. Bodnár Ildikó

Debrecen

2013.

Tartalom

1.	Bevezetés.....	4
2.	Szakirodalmi áttekintés	5
2.1.	Felszín alatti vizek.....	5
2.2.	A vizek csoportosítása	6
2.3.	A rétegvíz osztályozása	8
2.4.	A rétegvizek áramlása	9
2.5.	Ásvány-, termál- és gyógyvíz.....	9
2.6.	Ásványvizek kialakulása	11
2.7.	Ásványvizek osztályozása	12
2.8.	Tenkei gyógyvíz	14
2.8.1.	A gyógyfürdő története	16
2.9.	Gyógyvíz története	17
2.10.	Balneológia, a gyógyvíz hatására épülő gyógy módok	19
3.	Laboratóriumi és terepi vizsgálatok és elemzésük.....	20
3.1.	Mintavétel, tartósítás, a minták előkészítése.....	20
3.2.	Analitikai módszerek	22
3.3.	Terepi mérések	22
3.3.1.	Hőmérséklet	23
3.3.2.	Szín, szag, íz.....	24
3.3.3.	pH mérés	24
3.3.4.	Redoxifeszültség	25
3.3.5.	Oldott oxigén tartalom mérése	26
3.3.6.	Fajlagos elektromos vezetőképesség mérése	27
3.3.7.	Vízhozam mérése	29
3.4.	Laboratóriumi mérések.....	30
3.4.1.	Zavarosság.....	30
3.4.2.	Víz minta lúgosságának meghatározása.....	31
3.4.3.	Összes szerves széntartalom (TOC) mérése.....	33
3.4.4.	Ionkromatográfiás vizsgálatok	35
3.4.5.	Ammónium tartalom meghatározása	39
3.4.6.	Nitrit-nitrogéntartalom meghatározása.....	41
3.4.7.	Nitrát- nitrogéntartalom meghatározása	42

3.4.8.	Víz keménységének meghatározása	42
3.4.9.	Optikai analitikai módszerek ismertetése.....	43
3.4.10.	Radon meghatározása	50
3.5.	Maucha-féle csillagdiagram	51
4.	Következtetések és javaslatok	54
5.	Összefoglalás.....	56
6.	Felhasznált Irodalom	57

1. Bevezetés

Az 1960-as években James Lovelock, angol tudós megalkotta GAIA-elméletét. Nézete szerint Földünk egy egységes és önszabályozó ökorendszer, amelyben bármely zavar olyan választ ad, ami a zavarás ellen hat. A rendszer homeosztatikus működésű, bolygónk bioszféráját, atmoszféráját, vizeit és földjeit magába foglaló komplex egység, amely maga képes a földi élethez szükséges optimális fizikai és kémiai környezetet biztosítani és fenntartani. [1]

Az emberiség fejlődése során egyre nagyobb mértékben próbálta és próbálja saját kényelmének, és a növekvő igényeinek biztosítása érdekében kihasználni a Földet valamint felhasználni annak javait. Ennek következményei ismertek és kedvezőtlenek. A levegőszennyezés növekedése, klímaváltozás, felszíni és felszín alatti vizek, talajok minőségének romlása, erózió, defláció, természetes élőhelyek megszűnése, azok átformálása, a fentiek következményeként növény- és állatfajok kipusztulása, az emberi életminőség romlása. Ezeknek a folyamatoknak a megállítása, és ha lehetséges, visszafordítása mára minden ember közös érdekévé kell, hogy váljon.

A víz az élet kialakulása és fennmaradása szempontjából az egyik legfontosabb környezeti elem, amely megtalálható az atmoszférában, litoszférában és a hidroszférában. Az antropogén tevékenységek miatt a víz körforgalmában változások, módosulások történtek. Ezek a változások mennyiségi és minőségi jellemzőket is érinthetnek. [2]

A dolgozatomban a Tenkén fellelhető gyógyvizek minőségének vizsgálatával foglalkozom. Különös figyelmet fordítok e kutak emberi fogyasztásra illetve gyógyításra való felhasználhatóságára. Munkám során áttekintem a gyógyvizes kutak jelentőségét, fogalmát, a fontosabb nemzetközi, magyarországi és romániai szabályozásokat, majd bemutatom a településen található kutakat, illetve azok közvetlen környezetét. A Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék Vízhatalomvédelmi Laboratóriumának, illetve a Közép Duna-völgyi Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség Környezetvédelmi Laboratóriumának és a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézet Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumának segítségével lehetőségem nyílt a kutak vizének analitikai célú vizsgálatára is. A dolgozat második részében kerül sor az általam elvégzett kutatások bemutatására, a vizsgálati eredmények értékelésére. A kapott értékeket összevetem a jogszabályokban meghatározott vízminőségi határértékekkel.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Felszín alatti vizek

A 118/2008 Korm. rendelet szerint a felszín alatti víz „minden a föld felszíne alatt a telített zónában elhelyezkedő víz, amely közvetlen érintkezésbe van a földtani közeggel (Földtani közeg: a föld felszíne és felszín alatti rétegei)”.

A Föld vízkészletének 0,61%-a felszín alatti víz. A nemzetközi szakirodalomban *groundwater* nevet használják a földtani képződményekben és talajban mozgó vizekre. Felszín alatti vízről beszélünk minden olyan esetben, amikor a vízkészlet a felszín alatt található. Természetes módon vagy mesterséges segítséggel kitermelt víz, amely a felszín alatt a kőzetek repedéseiben, hézagaiban, üregeiben található. Ezek a vízbázisok a megfelelő minőségű ivóvizünk biztosítékai, a felszín alatt zajló környezeti folyamatok itt mennek végbe, melyeknek védelme fontos feladat.

Vízellátási célra a talajvíznél sokkal kedvezőbbek a rétegvizek, mert a talajvíz még tartalmaz a talajrétegből felvett szerves és szervetlen anyagokat. A nagyobb mélységben lévő vizek, mint például a rétegvizek, már nem tartalmazzák ezeket az anyagokat. A fejlettebb ipari országokban a vízhasználat meghaladja azt a mennyiséget, amelyet a természetes vízkörforgás biztosítani tud, így kénytelenek a rétegvíz tartalékokat hasznosítani, emiatt csökken a mennyisége. Sok helyen a vízhiányt szennyezett felszíni vizek tisztításával pótolják.

A rétegvizek a víztartókkal ért terhelésekkel és az antropogén tevékenységekkel szemben védettséggel rendelkeznek. Ezt a védettséget a víztartó érzékenysége és sérülékenysége befolyásolja. A sérülékenyebb víztartók azok, amelyek felett nincs vagy nagyon vékony a védőréteg. Vékony védőréteggel rendelkezők közé tartoznak a parti szűrésű víztartók és a nyílt karsztos területek. A karsztos kőzetek nem képesek megkötni a szennyezőanyagokat, így csak hígulás során csökken a koncentráció. A parti szűrésű vizek a folyók elszennyeződése következtében szennyeződhetnek. [3]

A felszíni és felszín alatti vizek a fémeket és ásványokat oldott formában tartalmazzák. Összetételük eltérő, amely függ az adott területet felépítő kőzetektől, ásványoktól, de az emberi tevékenységnek is jelentős szerepe van benne. A felszín alatti vizek esetében a velük kapcsolatba kerülő kőzetek fontosak, melyekben tárolódik vagy mozog a víz. A Kárpát-medencében pl. jellemző, hogy a beszivárgási területen a vizek kalcium-karbonát tartalma jelentős. Az áramlási területre érve az alkáli hidrogén-karbonát tartalom lesz jellemző, míg a feláramlási pontokon, mint például az Alföldön lágy víz lelhető fel.

A víz minőségét jelentősen befolyásolja a víz felszín alatti tartózkodási ideje és a hőmérséklet is. Egyes területeken a víztartó kőzetek jelentős vas-, mangán- vagy arzéntartalommal bírnak, így a tartózkodási időtől függően változik összetételük. Néhol megfigyelhető, hogy a víz felszínre kerülésekor annak metán vagy szén-dioxid tartalma is lehet. [4]

2.2. A vizek csoportosítása

Az eredetük alapján megkülönböztetünk:

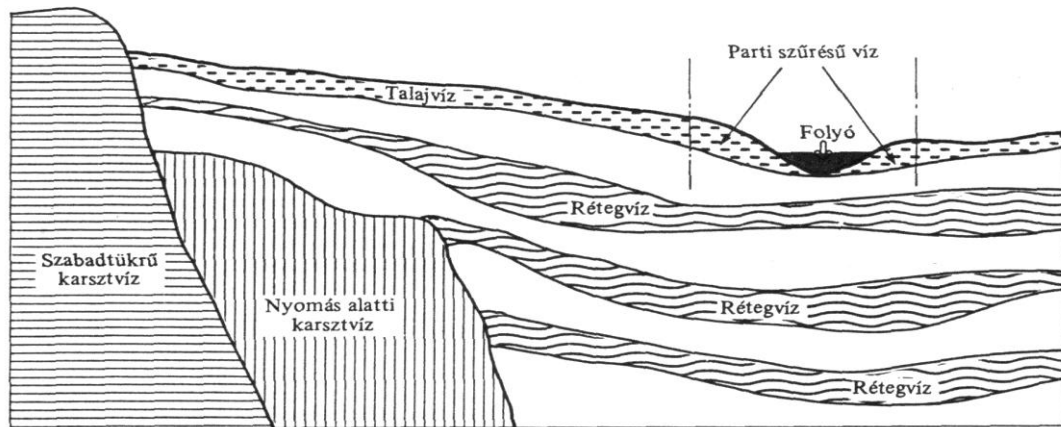
- juvenilis: „a földkéreg alakulása során az izzón folyó magmából kerül a víz körforgásába” - a víz körforgásába először belépő víz.
- vadózus: „a hidrogeológiai ciklusban állandó jelleggel résztvevő típus” [5]

A felszín alá való bejutása alapján megkülönböztetünk:

- kondenzációs: „a talaj pórusaiba (a felszín alá) bejutó vízpára a hőmérséklet megváltozása miatt kicsapódik”
- infiltrációs: „a csapadékból vagy a felszíni víztestből (álló és folyóvizekből) talajba (felszín alá) beszivárgó víz. A víz körforgásában és a felszín alatti vizek táplálásában a legjelentősebb szereppel bír.”
- fosszilis: „az üledék felhalmozódásakor, azok pórusaiban a szilárd alkotórészekkel egy időben lerakódott pórusvíz, amelynek mennyisége bizonyos idő elteltével csökken” [5]

A kémiai összetétel alapján megkülönböztetünk:

- egyszerű víz: különböző osztályozása ismert, pl. felhasználhatóság szerint lehet öntöző-és ivóvíz
- gyógyvíz: „olyan ásványvíz, melynek összetételénél vagy fizikai tulajdonságainál fogva bizonyított gyógyhatása van”
- ásványvíz: „hőmérséklettől függetlenül a természetben előforduló tiszta víz mely, 1000 mg/l-nél magasabb oldott szilárd alkotórészt vagy biológiailag aktív elemet vagy 500 mg/l-nél több oldott gázt tartalmaz.” [5]



1.ábra: Felszín alatti vizek osztályozása [6]

A felszín alatti vizeknek sokféle osztályozása lehetséges, egyet pl. az 1. ábrán mutatok be, de a műszaki közéletben az alábbi csoportosítás a legelfogadottabb:

1. Talajvizek

Talajvíznek nevezzük azokat a vizeket, amelyeknél a felszín alatti vízmozgásban, a vízszint alakulásában a párolgásnak, illetve a csapadékból történő beszivárgásnak döntő szerepe van. A talajvíz elsősorban szemcsés, üledékes kőzetekben (iszap, iszapos homok, lösz, homokos kavics, apró kavics) fordul elő, mégpedig szabadtükrű állapotban, tehát a felszínhez legközelebb eső első vízáadó rétegben.

2. Parti szűrészű vizek

Parti szűrészű víz az a víz, amelyet a felszíni vízfolyások mellett található vízvezető, víztároló kőzetekből termelünk ki, és ezekkel a kőzetekkel érintkezve a felszíni vizekkel a vízutánpótlódásukat zömében a felszíni vizekből nyerik. A parti szűrészű víz kitermelése esetén tehát elsősorban a felszíni vizeket használjuk, csak a velük érintkező vízvezető kőzetek, pl. kavics, kavicsos homok, homok által megszűrve. Innen ered a parti szűrés elnevezés.

3. Rétegvizek

Rétegvíznek általában olyan szemcsés, üledékes kőzetben helyet foglaló vizet nevezünk, amelynek víztartó kőzetét alulról is, felülről is vízzáró rétegek határolják, és a vízáadó rétegyomás alatt áll. Attól függően, hogy a rétegvizet megcsapoló kúttal megütött víz nyugalmi szintje a terep fölé emelkedik-e, vagy sem, beszélünk pozitív és negatív artézi kútról.

4. Hasadékvíz

Hasadékvíznek nevezzük azt a vizet, amely hasadékos, repedezett kőzet hasadékaiban, üregeiben, járataiban fordul elő. Ide soroljuk a mészkőben, dolomitban, homokkőben, konglomerátumban, breccsában, vulkáni kőzetekben, valamint görgetegben található vízkészleteket. Magyarországi gyakorlatban a repedezett kőzetek közül legnagyobb jelentősége a mészkőből, dolomitból álló karsztkőzeteknek van, és itt is elsősorban a mezozoós korúaknak.

A természetben ritkán fordul elő, hogy a felszín alatti vizek fent leírt formái tisztán önmagukban jelenjenek meg. A föld felszíne alatt hidrodinamikailag általában összefüggő rendszerek alakulnak ki, ahol például a talajvíz összefüggő rendszert alkothat a parti szűrészű vízzel, sőt a rétegvizekkel is, vagy a rétegvíz tartó nekitámaszkodik a karsztkőzetnek. De még számos variáció lehetséges, valósulhat meg. [7,8]

2.3. A rétegvíz osztályozása

A leggyakrabban használt osztályozási szempontok: hőfok, összetétel és a nyomásnak a terepszinthez viszonyított helyzete alapján

A rétegek vízvezető képessége szerint (elvé: a rétegből gravitációs kutakkal termelhető-e használható víztömeg):

- Vízvezető (kavics, homok),
- víz visszatartó vagy vízrekesztő (kőzetliszt, agyagos kőzetliszt): lefékezi, de megfelelő potenciál viszonyok között lassan átengedi a vizet
- vízzáró rétegek (agyagok, agyagmárgák) vize

A rétegvizek nyomása a terepszinthez viszonyítva:

- negatív: ha a piezometrikus nyomásszint a térszín alatt áll be
- pozitív: ha a vízszint térszín fölé emelkedik, akkor pozitív rétegvíznyomásról beszélünk

A nyomás alatti rétegvizeknek piezometrikus nyomása van. A rétegvíz egy adott pontjában mért piezometrikus nyomás egyenlő a pont felett lévő (a réteget megnyitó fúrásban beálló) nyugalmi vízszinthez tartozó vízoszlop súlyával.

A felszín alatti víz utánpótlódása szerint megkülönböztetünk:

- utánpótlódással rendelkező,
- kismértékű és korlátozott utánpótlódással rendelkező rétegvizeket.

Az utánpótlódó (dinamikus) vízkészlet felszínre jutását az utánpótlódással fenntartott víznyomás végzi. Az utánpótlódás a beszivárgási területen történik. Víz kitermelésnél csak

annyit szabad kitermelni, mely mennyiséget az utánpótlás biztosítani tud. Ez a dinamikus vízkészlet.

Az utánpótlódással nem rendelkező rétegek vizének kitermelésekor a statikus vízkészleteket fogyasztjuk.

Csoportosíthatók a rétegvizek víznyomásos, gáznyomásos és rugalmas konszolidációs rétegvizekre a felszín alatti vizek felszínre jutásában domináló erők szerint. A félig áteresztő fedővel borított jó vízelvezető kőzetben tárolt rétegvíz igen élénken követi a fedőjében levő talajvíz nyomásviszonyait. Ha a fedőrétegek áteresztőképessége kisebb, mint a rétegvízet tároló kőzeté, akkor a felszíni hatások tompábban, összevontabban, nagyobb késéssel jutnak le a rétegvíz tartóba. [5]

2.4. A rétegvizek áramlása

Leggyakrabban jellemző a mikroszivárgás, tehát nagy nyomás-gradiens esetén a víz csak lassan szivárog.

- a rétegvizek nyomásszintje, a víztermelés következtében időben változik
- ha egy fúrásban (mélység szelvényben) a mélység felé a rétegvizek piezometrikus nyomása a hidrosztatikusnál (a vízoszlop súlyánál) jobban nő, a víz felfelé szivárog. Ezt nevezzük megcsapolási övezetnek.
- ha egy fúrásban (mélység szelvényben) a mélység felé a rétegvizek piezometrikus nyomása a hidrosztatikusnál kevésbé nő, a víz lefelé szivárog. Ezt nevezzük utánpótlódási övezetnek. [5]

2.5. Ásvány-, termál- és gyógyvíz

E három vízfajta kialakulása azonos, sőt a forrásaik is azonosak, csak a rendeleti szabályozás miatt van különböző nevük. Az 1995. évi LVII. törvény 2. §-a szerint az ásványvíz olyan természetes felszín alatti víztartóból vagy vízádóból származó víz, amelynek ásványianyagtartalma jellemzően eltér a rendszeres emberi fogyasztásra szolgáló ivóvíztől, és annak összetétele megfelel a vonatkozó jogszabályban meghatározott határértéknek. Az ásványvíz tiszta mikrobiológiai és kémiai szempontból. Emberi egészségre ártalmatlan, összetétele, oldott ásványianyag-tartalma közel állandó és literenként legalább 1000 mg, vagy az oldott összes szilárd ásványi anyag tartalma 500-1000 mg literenként.

E határértékeket az MSZ 11399 Magyar Szabvány tartalmazza. Az ásványvizeken belül is megkülönböztetünk természetes ásványvizet, gyógyvizet (ásványi anyag tartalma 3000

mg/liter feletti) és üdítővizet (ásványi anyag tartalma 1000 mg/liter alatti). Minden termál- és gyógyvíz ásványvíz.

A gyógyvíz jogi fogalom. A gyógyvíz olyan ásványvíz, amelynek bizonyítottan gyógyhatása van és gyógyászati felhasználásának engedélyezése külön jogszabály szerint történik (1995. évi LVII. törvény 8. §). A gyógyvízzé nyilvánítás komplikált folyamat, és akár több évig is eltarthat. Ez a procedúra az Országos Gyógyhelyi és Gyógyfürdőügyi Főigazgatóság (OGYFI) jogköre az egészségügyről szóló 1997. évi CLIV törvény 247. §-a, valamint a 74/1999. (XII. 25.) EüM rendelet alapján. A gyógyvízzé nyilvánítás legfőbb kritériumai, hogy a vizsgált víz már ásványvízzé legyen nyilvánítva, és kémiaileg, bakteriologikailag kifogástalan legyen. Ezek mellett terápiás kísérletekkel igazolni kell az ásványvíz gyógyhatását. Ez a terápiás kísérlet lehet úgynevezett kettős vak kontrollált vizsgálat, illetve több homogén betegcsoporton elvégzett nyomkövetéses vizsgálat is. A kettős vak kísérlet során 10 beteget a kiszemelt termálvízben, ellenpróbaként pedig 10 másikat melegített csapvízben fürdetnek. Sem a kísérletben részt vevő orvos, sem a betegek nem tudják, melyik a gyógyvíz. Erre azért van szükség, mert a gyógyulást gyakran befolyásolja a beteg tudata, hozzáállása. A tesztek elvégzése után a hivatal tehet javaslatot a gyógyvízzé minősítésre. A XIX. század végén és a XX. század elején létrejött első magyarországi hévizes fürdők minden esetben megkapták a gyógyvízminősítést és ezt azóta is őrzik. Tehát a hagyomány útján is szerepelhet egy fürdő a gyógyvízfürdők listáján. Mivel azonban a minősített ásványvizek 99 %-ának minden esetben van valamilyen gyógyhatása, így elsősorban szándék és anyagi ráfordítás kérdése, hogy gyógyvíznek minősítsenek egy hévizet. A minősítés procedúrája inkább azért fontos, hogy kiderüljön, valójában milyen betegségekre is javallott az adott gyógyvíz. Általában ez is már a kémiai vizsgálatok alapján kiderül, hiszen bizonyos víztípusok bizonyos betegségekre javallottak. Nem csak fürdési (balneológiai) célú gyógyvízről beszélhetünk, hanem ivókúrára szolgáló természetes gyógyvízről is. [9,10,11,12] Amennyiben beigazolódott a gyógyhatás, a Népjóléti Közlönyben közlik a gyógyvízzé minősítést. A gyógyvíz lehet termális, vagy csak természetes ásványvíz is, tehát a víz hőmérséklete nem meghatározó. [13] Az ásványvíz- és gyógyvíz-minősítést nem csak megszerezni kell, de rendszeresen kell vizsgálni és fenntartani is. Mivel ez a fürdőknek jelentős költséget jelent, emiatt sok fürdő csak egy kútját minősített gyógyvízzé.

A kitermelt víz minősége is változhat idővel, ezért a gyógyvíz-minősítést indokolt lenne időnként megismételteni, ám sajnos elsősorban az anyagi vonzatok miatt ez nem bevett szokás [10-12]

2.6. Ásványvizek kialakulása

Minden ásványvíz felszín alatti vízből nyerhető ki természetes vagy mesterséges forrás segítségével. Ezeknek a vizeknek az összetétele és jellege nagyon változatos. Ez a változatosság az ásványvizek rendkívül összetett kialakulásának és keletkezésének tudható be. A földtani jelleg az elsődleges meghatározó szerep. Még számos biológiai, fizikai, kémiai tényező is közrejátszik a folyamatokban. A Pannon-medence a korai miocéntől kezdve fokozatosan jött létre süllyedéssel és a földkéreg megnyúlásával. A Pannon-östenger bezáródott, egy lefolyástalan tó lett belőle. A belőle, kiszáradás során képződött üledékekben jöttek létre a biomorf szövetű lithothamniosos mészkőrétegek. Ezeknek rezervoárjai, a nagy mennyiségű, világviszonylatban is jelentős gyógyvízkészletünk anyakőzete. A Pannon-medence gyógyvizeinek különlegessége, hogy magas a sótartalmuk, ez a tengeri eredetnek köszönhető. A mészkőrétegek megmutatják a víz folyása és vándorlása során történt változásokat is.

Az ásványvizek túlnyomó többsége szervesen részt vesz a hidrológiai ciklusban. A víz kitűnő oldószer, így a földből különböző anyagokat tud kioldani és felvenni. Az egyik legfontosabb tényező az ásványvíz jellegében az időfaktor, azaz, hogy a víz milyen sokáig volt a kéregben, abban a környezetben, ahonnan fel tudja venni a kémiai tulajdonságait meghatározó elemeket, ásványi sókat. A felszín alatt töltött idő a víz kora. Vannak fiatal vizek, mint a gleccservizek, karsztvizek, melyek nem sok ásványi anyagot képesek felvenni az anyakőzetből, mert rövid ideig érintkeznek vele. Talán a legidősebb vizek a magmatikus vizek. Ezek nem vesznek részt a hidrológiai ciklusban, csak a vulkánkitörések alkalmával kerülnek felszínre.

Az ásványvizek kémiai összetétele szoros összefüggésben van a geológiai környezettel. Az oldás mértéke függ a kőzet összetételétől, a kőzet szerkezetétől a kőzetréteg elhelyezkedésétől, a víz szén-dioxid tartalmától, a víz hőmérsékletétől, a víz mozgási sebességétől és a föld alatt eltöltött időtől. A víz fel tud gyülemelni egy vízzáró réteg felett akkor, ha víztároló kőzet található ott. A víztároló kőzetek nagyban befolyásolják az ásványvizek előfordulási lehetőségeit.

A víztároló kőzetek legfontosabb sajátosságai az ásványvíz kialakulásának szempontjából a közetszerkezeti, kőzetzfizikai elemek. Ide tartozik a kőzet porozitása és a permeabilitása. Ezek teszik lehetővé a víz mozgását és tárolását.

Magyarország rendkívül gazdag ásványvizekben, a Földön az ötödik legtöbb ásványvízkészlettel rendelkező ország, Japán, Izland, Franciaország és Olaszország után.

Ráadásul a magyarországi gyógyvízzé nyilvánítási kritériumok Európában a legszigorúbbak. [13]

2.7. Ásványvizek osztályozása

Az ásványvizek hatásával és alkalmazásával a balneológia nevű tudományág foglalkozik. A balneológusok állapítják meg a víz jótékony hatásait, javallatait, ellenjavallatait. A gyógyvízzel történő kezelés a balneoterápia, mely lehet külső (fürdőkúra) és belső (ivókúra) terápia. A balneoterápia során érvényesülnek a víz fizikai hatásai, de ezekhez hozzájárulnak még a kémiai hatások is.

1. táblázat: Gyógyvizek csoportosítása [14]

Kémiai összetétel	Gyógyító hatásuk	Fellelhetőségek
Alkalikus vizek	Gyomor-, bélhurut, gyomorsavtúltengés, légúti hurut.	Bükkszék, Gyopárosfürdő, Gyula, Mezőtúr, Szeged, Szécsény, Szolnok
Brómos- jódos	Reuma-, nőgyógyászati-, bőrbetegségek, ivókúrában a pajzsmirigybetegségekre.	Debrecen, Hajdúszoboszló, Pesterzsébet, Sósarton
Földes-meszes (kalcium-, magnézium-hidrogénkarbonát)	Reumatikus, szív- és gyomorbetegségek.	Budai fürdők (Gellért, Lukács, Rudas), Esztergom, Mohács, Székesfehérvár
Kénes	Reumás betegségek, egyes bőrbetegségek.	Balf, Bogács, Harkány, Mezőkövesd
Kloridos (konyhasós)	Reumatológiai és női szervek betegsége, ivókúraként nyálkahártyák hurutos megbetegedéseiben.	Debrecen, Eger, Hajdúszoboszló, Karcag, Sárvár, Gyopáros, Nyíregyháza-sóstó
Radonos, kénes	Fájdalomcsillapító hatás, befolyásolják a belső elválasztású mirigyek működését és az anyagcserét.	Budai fürdők (Imre, Gellért, Rudas) Eger, Hévízi-tó, Miskolctapolca
Szénsavas	Reumás betegségek.	Balatonfüred, Bükkszék, Csopak, Kékkút, Répcelak
Szulfátos (keserűvíz)	Gyomor-, bél-, máj-, epebeteg ivókúrájára, hashajtásra.	Kelenföld, Budaörs
Vasas	Ivókúraként, több szervre.	Parád, Moha

Az ásványvízben előforduló makroelemek jelzik azt a geológiai környezetet, amellyel huzamosabb ideig volt kapcsolatban a felszín alatt a víz. A kationok közül: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} . Az anionok közül: HCO_3^{-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} . Ezek az alapvető elemek minden ásványvízben. Ezek

egymáshoz viszonyított aránya, a kombinációs esetekkel együtt, összesen 49 különböző fajta ásványvizet eredményez. A hat elem egymás közti kombinációja kilenc fő ásványvíztípushoz vezet. Ezek a következők: nátrium-hidrogén-karbonátos, nátrium-kloridos, nátrium-szulfátos; kalcium-hidrogénkarbonátos, kalcium-kloridos, kalcium-szulfátos; magnézium-hidrogén-karbonátos, magnézium-kloridos, magnézium-szulfátos. Egy ásványvíz besorolásánál, függetlenül attól, hogy hévíz-e vagy sem, és kémiai összetételének meghatározásánál ez a kilenc fő típus a legmeghatározóbb, de ezek mellett még megemlítik azokat a fontosabb ásványi anyagokat, melyek a vízben találhatóak.

Magyarország ásványvízkészletét először Schulhof, majd Papp Szilárd osztályozta. Kilenc ásványvízfajtát állapítottak meg. Ez a besorolás a legjellemzőbb alkotórészek alapján történt. A Papp-féle besorolás az 1. táblázatban látható.

A nyomelemek is fontos szerepet töltenek be az ásványvizek értékelésében, ugyanis kis mennyiségben már biológiai hatást fejtenek ki, nagyobb mennyiségben viszont mérgezőek is lehetnek. Az ásványvizekben általában 30-50 nyomelem található meg. Vannak olyanok, melyek az emberi szervezet számára nélkülözhetetlenek (például króm, mangán, cink, réz).

Mások az emberi szervezet számára hasznosak, de nem nélkülözhetetlenek (például bróm, titán, gallium). Találhatóak olyanok is, melyeknek kedvező biológiai hatása nem bizonyított (alkáli földfémek, platina fémek). [13]

Magyarország területén 135 fajta gyógyvíz tör a felszínre, ezek különböző összetétele miatt különböző panaszok kiegészítő kezelésére ajánlottak. [15]

A XVIII. század elején Friederich Hoffmann a máig érvényes felosztásban csoportosította az egyes ásványvizeket. Megkülönböztetett egyszerű hévizeket, alkáliás, konyhasós, glaubersós, keserűsós, vasas és szénsavas vizeket. Georg Ernst Stahl és Herman Boerhaave a gyógyfürdők vizének kémiai összetételéből azok terápiás hatásmechanizmusára igyekeztek következtetni. A rendelkezésre álló adatok szerint Paracelsus végzett először vízkémiai vizsgálatokat. Magyarországon az első vizsgálatokat főként orvosok végezték. Az elemzések valódi célja a magyar olcsón előállítható gyógyszerek alapanyagainak kutatása. Ezért vizsgálta meg Fischer Dániel 1732-ben a tokaji földet, majd Torkos Jusztus János 1763-ban és Hatvani István 1777-ben a magyarországi szikes területek kivirágzását. Gömör István szavai szerint a gyógyító erő nemcsak az elegyrészekről, hanem magától az azokat hordozó víztől is függ. Ugyan nem mindenki fogadta osztatlanul e szavakat, annyiban azonban minden kutató egyetértett, hogy a gyógyír jelentős mértékben függ a még figyelembe nem vett 'elegyrészekről'. Ma már tudjuk, hogy ilyenek a radioaktív-anyagok, mikroelemek, szerves összetevők.

Mária Terézia nagyban fellendítette a gyógyvizek vizsgálatának menetét. Az általa kibocsátott 1763-as helytartótanácsi rendelet terjesztette ki egész Magyarország területére a vizek vizsgálatát. Az első többé-kevésbé korszerű elemzést Stocker Lőrinc Buda városi fizikusa készítette el 1720-ben a budai fürdőkről. Stocker 21 fejezetben tárgyalta kísérleteinek eredményeit. Utána járt annak is, hogy honnan kapják vizüket a fürdők, hogyan változik vízszintjük és a hőmérsékletük. Észak-Magyarország hévizeit már a XVI. században fürdőként használták. Az Illésházy család 1594-ben Trencsén-Tepliczen hatmedencés fürdőt építtetett. Az első nem 'hivatalos' fürdő orvos, Moller Károly, évente kétszer bejárta a felvidéki fürdőhelyeket és orvosi tanácsokkal látta el a betegeket.

Mária Terézia rendelete előtt csak egyéni kezdeményezők vállalkoztak tudományos kutatásokra. Ilyen kezdeményezők kiemelkedő példája Torkos Jusztus János, Pozsony város főorvosa. Rendkívül pontos analíziseket készített: a pöstyéni (1745) és a dunaalmási (1746) vizekről. Kísérleteiről Veszprémi István Magyarország és Erdély orvosainak rövid életrajza című híres biográfiájában tájékoztat. A kortársi művekkel ellentétben igen rendszerezetten dolgozta ki vizsgálati módszereit. Az ásványvíz-forgalmazásának kérdésében az első jelentős lépést a XVIII. században tették meg. Ez időtől kezdve a magyarországi ásványvízügy nem elszigetelt, hanem országosan intézményesített formában államilag szervezetteren és rendeletekkel szabályozva fejlődött tovább. Mária Terézia udvari orvosának (Van Swieten) az uralkodó elrendelte országa összes ásványvizeinek saját költségére történő vizsgálatát és mielőbbi árusítását. Mária Terézia érdeme, hogy először vizsgáltatta meg hivatalosan a magyarországi ásványvizeket, árusítási céllal; II. József pedig jelentős lépéseket tett ásványvizeink nemzetközi forgalmazására. [10,16]

2.8. Tenkei gyógyvíz

Tenke a nyárszégi dombok aljában, Bihar megye déli részén terül el, mindössze 25 km-re Nagyszalontától. A község lakossága 8000 fő és 5 település tartozik hozzá. Rendkívül szelíd éghajlatának (évi középhőmérséklet 10,5°C) és ásványokkal teli forrásainak köszönhetően az egész környékről sokan járnak ide. Tenkének saját gyógyfürdője is van.

A település ásványos vizeit már Árpád korában is ismerték. A tenkei gyógyvíz bikarbonátos, mésztartalmú, magnéziumos, nátriumos, gyengén szénsavas és emésztőrendszeri bántalmakra (gyomorhurut, fekély, vastagbélhurut), epebántalmakra (epe diszkinézia epehólyag-gyulladás, hasnyálmirigy gyulladás), illetve anyagcsere és táplálkozási zavarok (cukorbetegség) kezelésére használják. Tenkén két kutat vizsgáltam. A benti kút az intézmény területén, a kinti kút pedig közterületen az intézmény mellett található. [17, 18] A XII. századi település [19],

mint fürdőhely a XX. század elején épült ki, sőt virágkora az 1950-es–70-es évekre tehető, amikor vizét palackozták is [20]. A helység földtani felépítésében a Kodru-takarókra települt neogén (badeni, szarmata, pannoniai) üledékek vesznek részt [21], melyeket jelentős (40 m körüli) vastagságban teraszüledékek takarnak. Az alkáli–kalciumos jellegű, nehézfémeket is jelentős mennyiségben tartalmazó, szénsavas vizek két szintből kerülnek a felszínre: a badeni (gazdagabb oldott anyaggal, de kevesebb szén-dioxiddal) és a pannoniai üledékekből [20]. Hátterükben az Erdélyi-Szigethegység gyűjtőterületéből a rétegdőléssel a Pannon-medence nagy hő-fluxusú területére alákerült, a medenceperemi törésrendszert kihasználó aszcendens vizek állnak. A fürdőben ma kádas és belső-kúrás kezelés folyik, mindenképpen a lehetőségek alatti szinten, pedig az itteni vizek oldott sókban összehasonlíthatatlanul gazdagabbak, mint a Püspök- és Félix-fürdőbeliek, radioaktivitásuk ezeknek is jelentős, igaz, valamivel hidegebbek.



1.kép: Tenkei gyógyvíz benti kútja (Készítette: Buzetzký Dóra)

A Fekete-Körös nagyon sok törmeléket hordott le nemcsak a Bihar-hegység (Sziget-hegység) dombjairól, hanem a jégkorszakban felhalmozódott réteget is, annyira, hogy felszínre kerültek, vagy igen közel az ókori tenger rétegei, ami imitt-amott könnyen hozzájutható altalajkincseket rejt. Ennek következtében került felszínre a gyógyfürdő sós gyógyvize, valamint a felső teraszon (főleg kavicsréteg) jó minőségű kőolaj, amiről már az első világháború előtt is tudtak; ugyanis gróf Széchényi váradi püspök 1910 körül a leendő vadaskert számára vizet keresve artézi kutat furatott. Úgy 150-200 méterre érve a friss víz

helyett sűrű barnaszínű, olajtartalmú folyadékra találtak. 300 m mélységben hasonlóképpen. A fúrást beszüntették. [22]

A kinti kutat 1958-ban fúrták. Talpmélysége 262 m. Vízhozama 567.000 l/ nap volt, hőmérséklete pedig 15,3 °C. A benti kutat 1880-ban fúrták, melynek vízhozama 30.000 l/ nap volt, hőmérséklete pedig 25°C. Talpmélysége kb. 200 m.

Az első, aki vizsgálta a kutakat ásványianyag-tartalom és gyógyhatás szempontjából Dr. Gross Frigors, váradi orvos. Ő fedezte fel a víz vastartalmát és ezáltal híressé tette a fürdőt. 1894-ben Lengyel Béla elkezdte a vizek összetételét vizsgálni. Csák Kálmán született tenkei geológus jegyzetei alapján a rétegek a következők: Fekete Körös üledéket követi az üledékes márga, ez alatt szarmata található, majd ezt követi a CO₂-os ásványvízréteg, amely kompakt márgából épül fel. [23]

2.8.1. A gyógyfürdő története

Nem lehet tudni a tenkeiek mikor ismerték fel a gyógyvizet, mióta és milyen betegségekre használták. A legenda szerint az egyik gazda tehenei odajártak legelni, a feltörő forrás vizét itták, s a tehenek több és jobb ízű tejet adtak. Azt sem tudni, eredetileg kinek a tulajdonában volt a Körös mentén elterülő kaszáló, amelyik a közeli felső teraszig lenyúló erdőig terjedt. Levéltári okmány bizonyítja viszont, hogy 1830 körül a nagyváradi római katolikus püspökség megvásárolja a már létező fürdőt. Ez a fürdő egyszerű fabódé, ahol a felmelegített vizet fürdésre a fakadákba öntötték. Minden bizonnyal tapasztalták a víz jótékony hatását.

1836-tól már biztos adatok vannak a fürdőről. A nagyváradi levéltárban lévő anyagot Iudita Cáluseru kutató dolgozta fel az 1980-as években. 1836-ban a püspöki uradalom, az új tulajdonos kijavíttatta a szalmával fedett fabódét, s négy fakadat készíttetett.

Egy 1843-as évi okmányból értesülünk arról, hogy a fürdő még mindig igen kezdetleges: egyetlen szalmával fedett épületből állt. Az építmény egyik szobájában a bérlő lakott, négy fülkeféle helyiségben egy-egy fakád a fürödni vágyó vendégek számára; konyhaféle helyiségben öntött vaskazánban melegítették a vizet.

A váradi püspökség bérbe adta a fürdőt. Az első fentmaradt szerződés Boglucz József bérlőt említi, aki 1842-1847 között bérelte a fürdőt. Majd özv. Kovács Ferencné 1850-1851, Bisztricsányi Károly 1851-1855, Neumányi Károly 1855-1864, Krausz Dániel 1865-1867, Weisz Bernát 1874-ben, Soltész József 1875-1878, Demetrovics Miklós 1878-1887, Karnáts István 1887-1888 között.

A püspökség még 1852-ben elkezdte a fürdő korszerűsítését, javítását, s nem utolsósorban bővítését. Alaposabb munkálatokat végeztek 1874-1875-ben, Nagy Mihály bérletének

időszakában. Minden bizonnyal gazdasági megfontolásból 1892. március 19-én a püspökség eladta a fürdőt Vad Mihálynak, aki hamar túladott rajta. 1901-ben dr. Sóos József tulajdonába került.

Az államosítást követően, 1951. december 22-én megyei rangú fürdővé nyilvánították, a 70-es években országos rangúnak. Az 1989-es fordulatot követően megvásárlás útján a fürdő magánszemély kezébe került. 2001-2002-ben felújítások történtek. A nyilvántartás és előjegyzések szerint 2002-ben Tenkén 2260 beutalt beteget kezeltek. Köztudott, hogy a tenkei fürdőben kiváló eredményeket érnek el a reumás megbetegedések, az emésztőszervi hurutok, máj- és epebántalmak gyógyításában. [17, 22]

2.9. Gyógyvíz története

A gyógyvizeket évezredek óta használja az emberiség mosásra, tisztálkodásra, fájdalmak enyhítésére, fürdőzésre vagy éppen rituális célokra. Évente világviszonylatban sok millió ember tölti a szabadságát gyógyhelyeken, mind gyógyítás, mind megelőzés céljából. A fürdőzésnek az ókorban minden kultúrában, civilizációban tisztasági, vallási szerepe volt. Európában a gyógy turizmusnak nagy hagyományai vannak, már a rómaiaknak híres fürdőútjaik voltak Esidauluszba. Magyarország területén ők építették az első fürdőket, hiszen felismerték, hogy bőséges gyógyvizekben (abundant watero) és elnevezték „Ak-luk”-nak a központot. [24] Ez időszámításunk szerint 61-ben Néró uralkodása alatt, Aquincumban épült ki, melynek híres hévízforrása várta messzi földről a gyógyulást keresőket.

Két amfiteátrumon túl elkülönítetten volt fürdője a civil lakosságnak, a legionáriusok és egyéb társadalmi rétegek számára. A fennmaradt része híres látványosság a mai Óbudán. [25] Hamar felismerték az emberek, hogy a gyógyvíz segít kigyógyulni a betegségeikből, ízületi gyulladásokból, reumából, stb.

A budai fürdők európai hírnévre tettek szert a 15. században Zsigmond uralkodásakor, és tovább fejlődött Corvin Mátyás, a nagy humanista uralkodó idején is. A 16-17. században a török megszállás egyedül a fürdőknek kedvezett, hiszen magas színvonalú fürdőkultúrájuk van, így sok újat építettek hódításaik során, Rudas-, Császár-, Királyfürdő. [26]

A XIX. században a kiváltságosak fényűzésének számított a fürdőzés, majd a századfordulón vált mindenki számára élvezhetővé a gyógyvíz nyújtotta szórakozás, felfrissülés, gyógyulás. Az 1. világháború megszakította a fejlődést, de a rövid stagnálás után a gyógyfürdőkkel kapcsolatos tudományos kutatások indultak el. 1937-ben Budapestben magyar kezdeményezésre megalakult a Nemzetközi Gyógyfürdőhelyi Klimatológiai Tengergyógyászati Egyesület, amely a FIFTEC (Fédération Internationale de Stations

Balnéaires, Climatiques et Maritimer) jogelődje. A szervezet egy európai hatáskörű képviseleti szerv, összefogva a gyógyfürdőhelyeket és ráépülő szolgáltatásokat. A 2. világháborúban országszerte súlyos károk érték a helyeket, és helyreállításuk után sokáig tisztasági funkciót láttak el, csak magyarok látogathatták. Az 1960-as években azonban országszerte hatalmas fürdőfejlesztés indult, számos strand, fürdő és uszoda épült. Az ENSZ is felismerte Magyarország kivételes lehetőségeit, és az 1971-75-ös években a „Thermal Project” intézetet létesített Pesten, hogy koordinálja az országos fürdőfejlesztést, stratégiát dolgozzon ki és a szerzett tapasztalataik know-how mintaként szolgáljanak más országok számára. A kutatás részeként 2240 olyan helyet vizsgáltak meg, ahol valószínűsítették gyógyvíz, vagy ásványvíz nyerhető ki. Ebből komoly vonzáskörzeti indokok alapján 118-at kiválasztott, hogy mintegy 60 %-os fürdőhely számának bővítését elérje. [15]

A XXI. század elején újabb lendületet kapott a fürdőkultúra Magyarországon, a turizmus fejlesztésének egyik kiemelt ágazata lett. Az elmúlt évtizedben megszűnt a kizárólagos fürdőkkel való gyógyítás, helyébe a komplex terápia lépett, mely a természetes gyógymódok teljes eszköztárát alkalmazza és kibővült új lehetőséggel. A cél továbbra is minél jobb és tartósabb eredmény elérése, minél kevesebb gyógyszer alkalmazásával. Ezt a trendet az is erősíti, hogy egyre inkább előtérbe kerül az egészség megőrzése, ill. természetes úton történő visszaszerzése, amelyben kulcsszerepet játszanak a fürdők. Közben hódít a fenntarthatóság filozófiája is, amelyet az 1999 őszén Chilében tartott WTO által kiadott „Global Code of Ethics for Tourism” azaz Turizmus Globális Kódex is alátámaszt. Ez a jelentés felhívja a figyelmet a víz és gyógyvíz védelmére is és ösztönözné a ritka és drága források- különösen a víz és az energia- megőrzését célzó turisztikai fejlesztéseket. [24]

Székelyföldön gyakoriak a gyógyhatású ásványvizek, szinte alig találni olyan települést, ahol ne lenne egy népi gyógyfürdő, vagy legalább egy jóízű borvízforrás, esetleg egy száraz kigőzölgés, bűdös gödör, ahogy mondják arrafelé. Gyógyturizmus a XIX. században virágzott azon a vidéken, különben, hogy is kerülhetett volna a viski fürdőbe gyakran Kölcsey Ferenc. A mai Kárpátalja területén nemcsak a nagyvilági élet része volt a gyógyfürdőzés, több mint háromezer forrás ontja állandóan üdítő ásványvizét. A múlt század elején a környékbeli városok és falvak polgárainak hétvégi programjához tartozott, hogy rendszeresen a borkút környékén piknikeztek. Az akkoriban példásan megszervezett vonatközlekedésnek köszönhetően pedig sokan jöttek ide betegségüket kezelni a Monarchia különböző vidékeiről is. Változást e szokásban a két világháború és leginkább a szovjet éra hozott, mivel a gyógyforrások közelében számos szanatórium épült, ami kiragadta a hétköznapi szokásaiból a gyógyüdülést. Ezt a folyamatot erősítette még az ötvenes-hatvanas évekkel jellemző

szegénység is, a megélhetési gondok miatt a hétfégi pihenés helyett legfeljebb néhány palack ásványvizet készleteztek be maguknak a környék lakói. Az európai színvonalú, egyénre szabott betegellátásnak nevezett szanatóriumok kínálata főként emésztőszervi, valamint szív- és érrendszeri megbetegedések gyógyítására szakosodott. [27]

2.10. Balneológia, a gyógyvíz hatására épülő gyógymódok

Máig kevésbé ismert, hogy a gyógyvíz konkrétan hogyan hat az emberi szervezetre. Szakemberek elvégzett kutatásaik során feltételezik, hogy egyik kémiai hatásának köszönhetően fürdés közben a bőr rétegeiben ásványi elemek rakódnak le, és úgynevezett depozitumokat képeznek, amik lassan abszorbeálódva bekerülhetnek a keringésbe, ahol kifejthetik hatásukat. A bonyolult kémiai módszereken kívül indirekt úton is könnyen bizonyítható a gyógyfürdőkezelések jó hatása pl. a betegek jelentős része a kúra után véglegesen vagy tartósan, elhagyhatja az addig szedett fájdalomcsillapítókat, vagy jelentősen csökkentheti azok adagját.

A balneoterápia kifejezés a balneum: a régi római fürdő nevéből ered, a gyógyvíz hatásaival foglalkozó tudományág, amely főleg a termálvízben gazdag országokban fejlődött ki. Számos országban a hagyományos medicina része. A balneológia a víz fizikai tulajdonságán, és az oldott ásványi anyagok bőrön keresztül történő felszívódásán alapuló a gyógyászati felhasználás. Eszközárába tartozik az iszapterápia és az ásványvizek belsőleg való alkalmazása, a klímaterápia és a barlangterápia is. Megkülönböztetjük továbbá a hidro- és termoterápiát (vízgyógyászat és előkezelések), vagy a mechanoterápiát is. [28]

3. Laboratóriumi és terepi vizsgálatok és elemzésük

3.1. Mintavétel, tartósítás, a minták előkészítése

A víz- és szennyvízvizsgálatok során a vizsgálat céljától függően pontminta, időbeli- és térbeli átlagminta vételére is sor kerülhet. A mintákat (folyók, tavak, tározók, szabadtéri műtárgyak, tározó medencék, csővezetékek stb.) a szabad vízfelületű mederből, műtárgyakból vagy zárt, nyomás alatti berendezésekből, csővezetékekből kell vennünk. Az MSZ 448-46:1988 számú szabvány (Ivóvízvizsgálat. Mintavétel és tartósítás) írja le a mintavétel és tartósítás megfelelő lépéseit. [29, 63]

Mintavétel:

1. A mintát előírászerűen, jól zárható tiszta üveg vagy műanyag edénybe vettem: merítéssel, vízszugárból feltöltéssel.
2. A mintát mindig áramló víztérből vettem.
3. A mintavétel előtt a mintavevő edényt a vizsgálandó vízzel kiöblítettem.
4. Az adott mintavételi helyen külön vettem mintát: a fizikai, kémiai vizsgálatokhoz, ezen belül is a tartósításra, vagy fixálásra kerülő komponensek vizsgálatához.
5. A mintavételi edényeket jól látható, tartósan megmaradó jelöléssel láttam el.
6. Mintavételi jegyzőkönyvet készítettem, amely tartalmazta: a mintavétel helyét, a mintavétel körülményeit, a helyszíni szemle tapasztalatait, a mintavétel időpontját (év, hó, nap, óra) [29]

Munkám során 6 mintavétel történt

- 2010.04.12.
- 2011.08.04.
- 2011.10.24.
- 2012.04.21.
- 2012.10.21.
- 2013.10.05.- én.



2.kép: Vízmintavétel a tenkei gyógyvízből (Készítette: Fórián Sándor)

A vízminták tartósítása:

Az élővizek, tisztítatlan szennyvizek, felszíni vizekből tisztítással nyert ivóvizek mindig tartalmaznak élő szervezeteket (planktonok, baktériumok, stb.) a körülményektől függően a mintavételt követően folytatódnak vagy megindulnak a fizikai-kémiai, valamint a biokémiai folyamatok.

A tartósítás lehetséges módjai:

- a minta hűtése $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra;
- savas kémhatás biztosítása;
- lúgos kémhatás biztosítása;
- oxidálószer alkalmazása;
- szerves oldószerek alkalmazása. [30]

A mintavételt követően hűtőtáskában szállítottam a vett mintákat a Debreceni Egyetem Műszaki Kar Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszékének vízminőségvédelmi laboratóriumába, ahol hűtőszekrényben ($+4\text{ }^{\circ}\text{C}$) tároltuk az erre vonatkozó szabványnak és jogszabálynak megfelelően.

A minták előkészítése:

- Hígítás: a koncentráció beállítása a választott módszer méréstartományának középre.
- Szűrés: lebegő anyagok visszatartása $0,45\text{ }\mu\text{m}$ pórusméretű membránszűrővel.

- Derítés és szűrés: ha a kolloidális méretű lebegő anyagtartalom magas (nagy a zavarosság).
- Feltárás: a komplex vegyületek formájában megkötött ionok így válnak alkalmassá pl. színreakcióra. [29]

3.2. Analitikai módszerek

Az analitika egyik osztályozása lehetséges az alkalmazott módszerek szerint. Ezen belül két módszert különböztethetünk meg: a klasszikus analitikai módszerek és a műszeres analitikai módszerek.

Klasszikus analitikai módszerek:

- tömegszerinti elemzés, a gravimetria
- térfogatoss elemzés, a titrimetria

Műszeres analitikai eljárások:

- elektroanalitikai,
- optikai,
- termoanalitikai,
- radiokémiai,
- mágneses módszer,
- kromatográfia,
- egyéb technikák. [31]

A vizsgálataim során alkalmazott analitikai eljárások leírása az egyes méréseknél olvashatók.

3.3. Terepi mérések

A terepi méréseket a Multi Line P4 helyszíni mérőműszer (mérőbőrönd) segítségével végeztem el, amely a 3. képen látható.

A készülék egy elektroanalitikai terepi mérőbőrönd, amely egyszerre több paraméter meghatározást teszi lehetővé adott vízminta vizsgálatakor:

- pH,
- oldott oxigén tartalom,
- fajlagos elektromos vezetőképesség,
- oldott sótartalom,
- hőmérséklet [32]

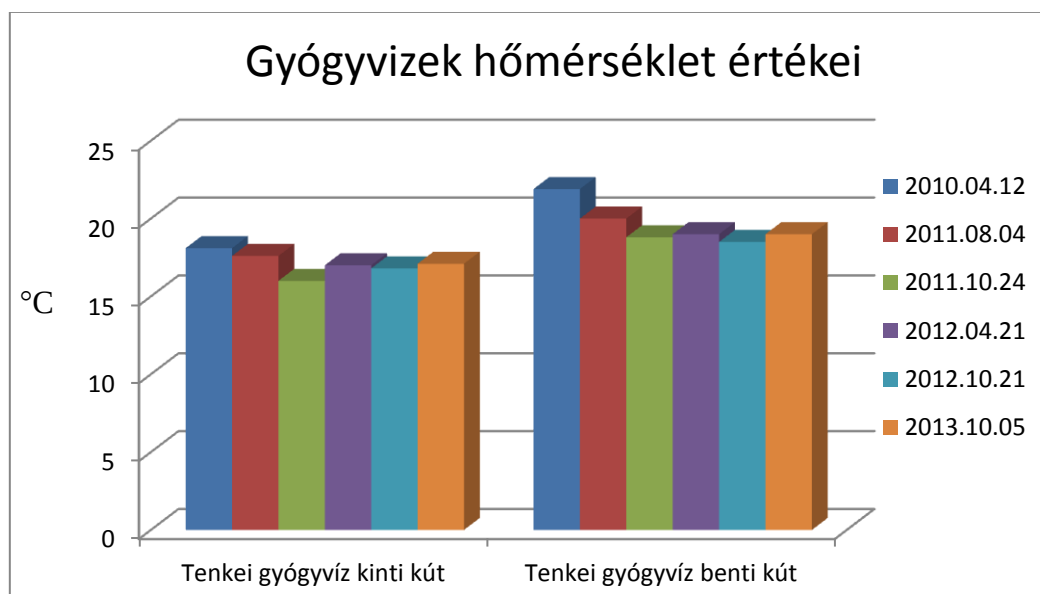


3.kép: MultiLine P4 mérőbőrönd (Készítette: Buzetzky Sándor)

3.3.1. Hőmérséklet

A víz hőmérséklete hatással van a víz sűrűségére, viszkozitására, elektromos vezetésére, a gázok oldhatóságára, a vízben fennálló kémiai egyensúlyokra valamint befolyásolja a víz ízét és szagát. A felszín alatti vizek hőmérséklete a mélyebb rétegek felé növekszik.[33]

A vízminták hőmérsékletének meghatározását az előírásoknak megfelelően a helyszínen a mintavételt követően azonnal elvégeztem.



2. ábra: Tenkei gyógyvizek hőmérséklete

A diagram adataiból (2. ábra) leolvasható, hogy a mért hőmérsékletek között kismértékű különbség van, ennek oka lehet az eltérő meteorológiai viszonyok. A kinti kút átlagértéke 17 °C, míg a benti kúté 19,5 °C.

3.3.2. Szín, szag, íz

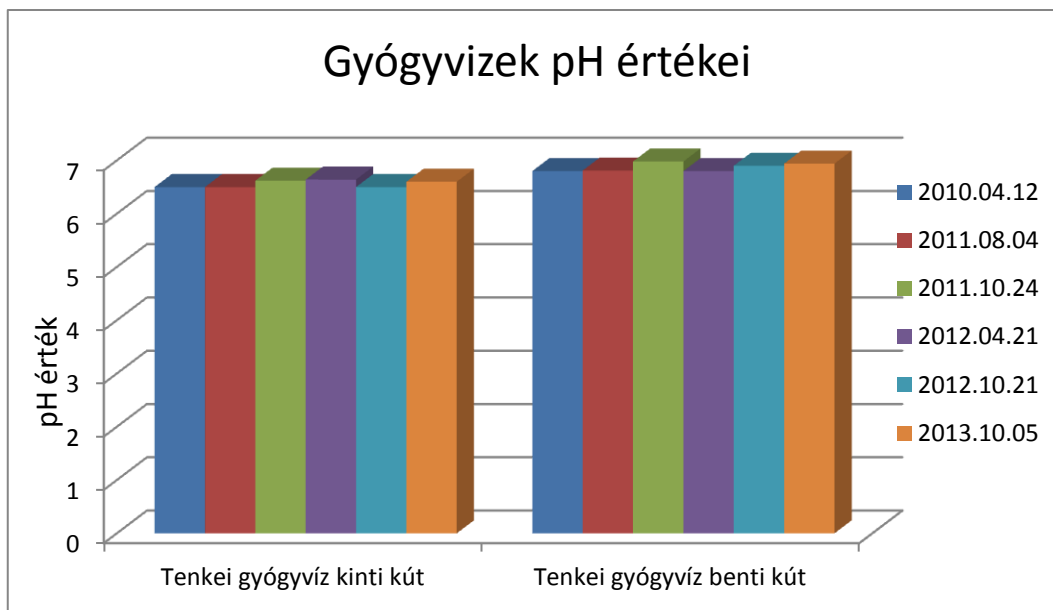
A víz szaga az oldott sóktól, oldott gázoktól és a benne lévő életközösségektől függ. Ízét a szerves és szervetlen anyagok, valamint az elpusztult mikroorganizmusok mennyisége befolyásolja. Színét a visszavert fényből állapítjuk meg. Ha a víz rétegvastagsága kicsi, akkor tiszta, színtelen vízről beszélünk (továbbá akkor, ha nem szennyezett). Ha a rétegvastagság nagy, akkor a víz színe halványkék. A felszíni vizek látszólagos színét a bennük lévő szuszpendált anyagok adják. Valódi színét a kolloidális vasvegyületek, házi- és ipari szennyvizek, huminanyagok, és a növényi szervezetek (pl. algák) adják. [29]

A tenkei gyógyvíznek jellegzetes íze és szaga van. A helybéliek szerint „petróleum ízű”, amely kőolajszármazékokra utal, bár ez a színén nem látszik.

3.3.3. pH mérés

A vizek minősítésénél fontos paraméter a pH meghatározása, amely kombinált üvegelektrod segítségével potenciometriás módszerrel történt. A kombinált üvegelektrod egybeépítve tartalmazza a mérő és a referencia elektródot is. Az üvegelektrod mérőelektrod része egy vékony falú üveggömb, mely az oldat hidrogén-ionjaival ioncsere egyensúlyt alakít ki. ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$, ahol a $[\text{H}^+]$ a hidrogénion koncentráció). [32] A természetes vizek pH-értéke közel semleges vagy kissé lúgos. Bennük a hidrogénionok koncentrációja elsősorban a szabad CO_2 függvénye. A pH-értékét továbbá a huminanyagok, a HCO_3^- és a hidroxidok befolyásolják elsősorban a természetes vizekben. [33] A pH-érték meghatározását lehetőleg a helyszínen kell elvégezni. A mérést MultiLine P4 mérőműszerrel végeztem, amely műszer lehetővé tette még a redoxipotenciál, a vezetőképesség és az összes oldott sótartalom meghatározását.

A pH-mérés eredményeit a 3. diagramban foglaltam össze. A gyógyvizek az előírt magyarországi és romániai határértéken ($6,5 < \text{pH} < 9,5$) belül mozogtak, kiugrást nem tapasztaltam. A kapott eredményeket a 201/2001 (X. 25.) Korm. rendeletben, illetve a 311 (28.06.2004.) ivóvizekre vonatkozó román törvényben megfogalmazott határértékekkel vetettem össze.



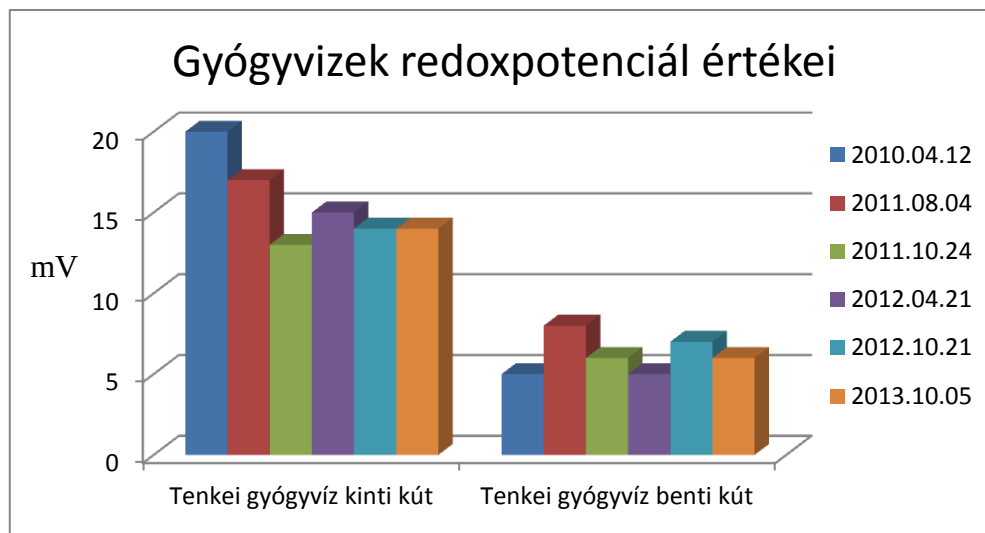
3.ábra: Tenkei gyógyvíz mért pH-értékei

3.3.4. Redoxifeszültség

A feszültség meghatározása a MultiLine P4 mérőműszerrel történik. A meghatározásához használt analitikai módszer a potenciometria. Mérését egy Pt-elektrod és egy vonatkoztatási elektrod között végezzük. A redoxipotenciál (mértékegysége: Volt) értéke jellemzi a vizsgált oldat redukáló, illetve oxidáló tulajdonságát. A negatív érték a normál hidrogén-elektrod potenciáljára vonatkoztatott redukáló, a pozitív érték pedig az oxidáló hatást jelzi.

A mérés redoxi - elektródával történik, amely a pH-elektrodához hasonlóan, egy mérő- és egy referencia elektródából áll. Az üvegmembrán helyett a fém platina veszi át a mérési funkciót. A manapság használatos elektródák a normál hidrogén elektróda helyett ezüst/ezüst-kloridreferencia elektródával készülnek, vagyis a kijelzett feszültség erre a rendszerre vonatkoztatott. [30]

A 4. ábrán látható, hogy a tenkei gyógyvizek oxidáló hatást mutatnak, hiszen pozitív értékeket kaptam.

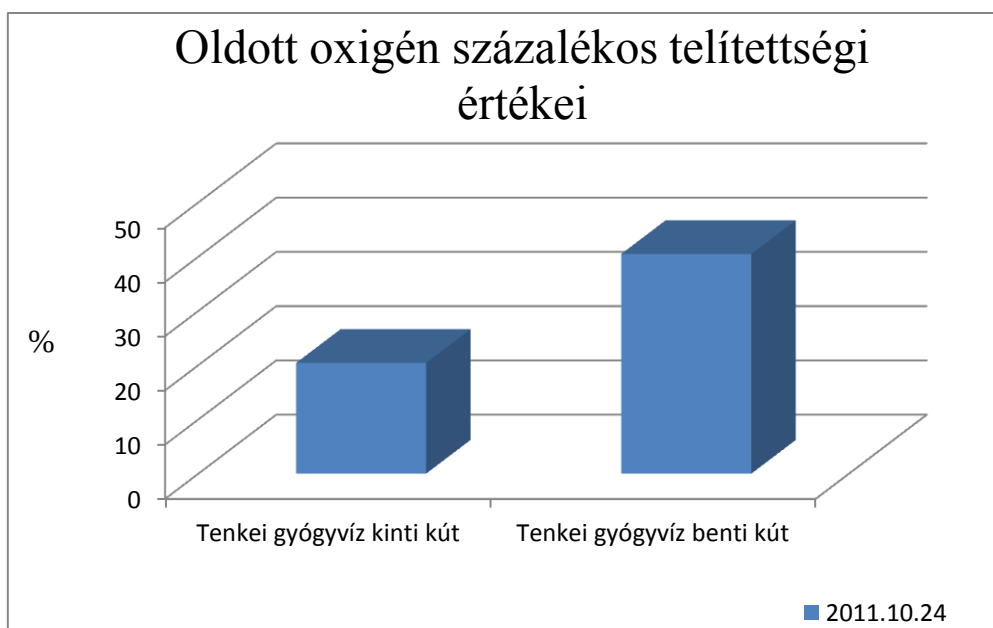


4.ábra: Tenkei gyógyvíz mért redoxpotenciál-értékei

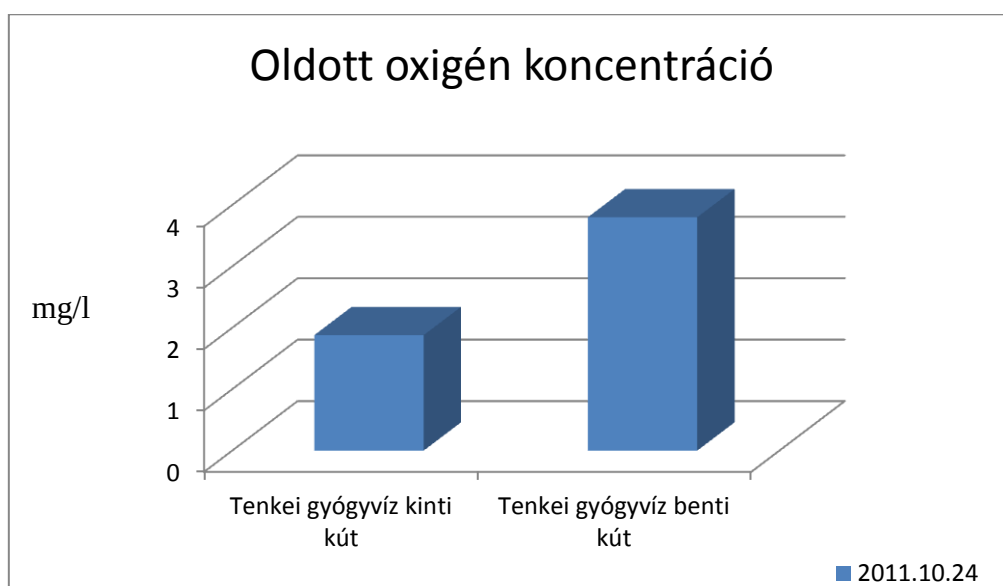
3.3.5. Oldott oxigén tartalom mérése

A vízminta oldott oxigén tartalmának meghatározása oldott oxigénmérő műszerrel történik. Az eredményeket megadhatjuk koncentrációban (mg/l), vagy százalékos telítettség értékben (%). A gyakorlatban minden folyadék tartalmaz valamennyi oldott oxigént. Minden folyadék annyi oxigént vesz fel, ameddig a folyadékban lévő oxigén parciális nyomása egyensúlyba kerül a vele érintkező levegő, illetve gázfázissal. A tényleges oxigén-koncentrációt számos tényező határozza meg, pl. a hőmérséklet, a légnyomás, a mikrobiológiai lebontási folyamatok oxigén- felhasználás, illetve az algák oxigéntermelése stb. Problémát jelenthet, hogy a vízminta oldott oxigén koncentrációja szállítás közben változhat, így természetes vizek esetén, a mérést a mintavétel helyszínén célszerű elvégezni. (vagy konzerválni laboratóriumi meghatározáshoz) A víz aktuális oldott oxigéntartalma, a víz minőségét akkor jellemzi a legjobban, ha nem a koncentrációját, hanem telítettségi százalékban kifejezett mennyiségét adjuk meg. Az oxigéntartalom ilyen módon megadott értéke a víz biokémiai állapotát jellemzi, teljes (100 %) telítettséghez képest. Az eltérés megmutatja, hogy a vízben vannak-e jelen oxigént fogyasztó, vagy termelő szervezetek. [30, 32]

A tenkei gyógyvíz mintáinak oldott oxigén tartalmát százalékos telítettségi értékben kifejezve a 5. ábrán, mg/l koncentrációegységben megadva pedig a 6. ábrán foglaltam össze (a 2011.10.24. mintavétel duplikált mérésének átlagát.)



5. ábra: Mért értékeim oldott oxigén százalékos telítettségi értékei

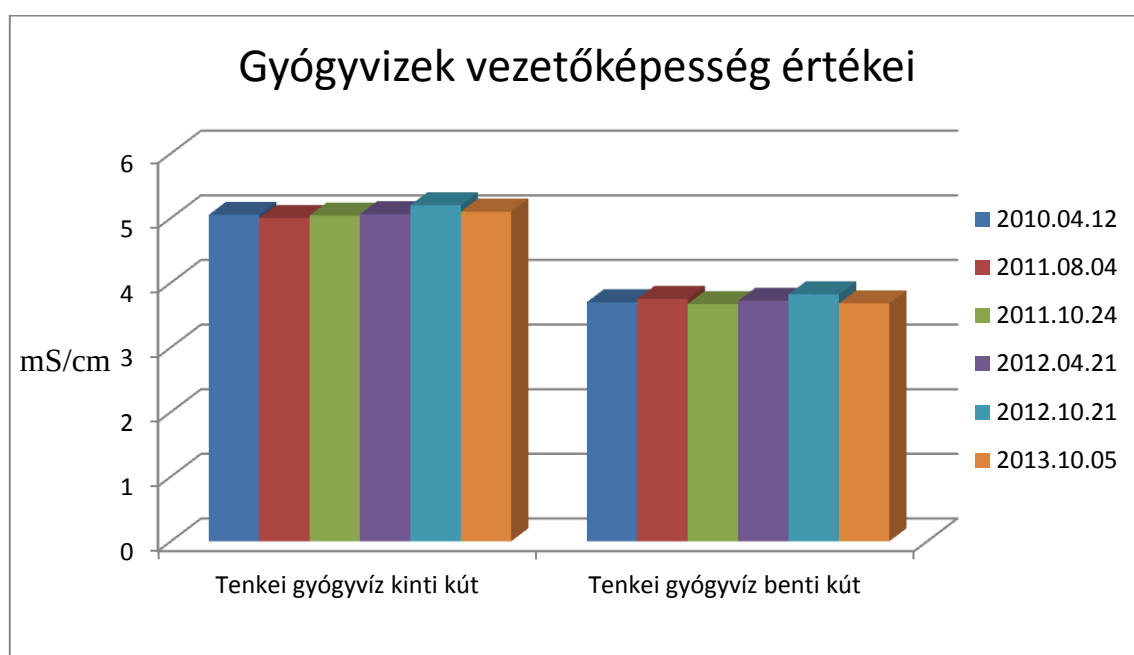


6. ábra: Oldott oxigén tartalom

3.3.6. Fajlagos elektromos vezetőképesség mérése

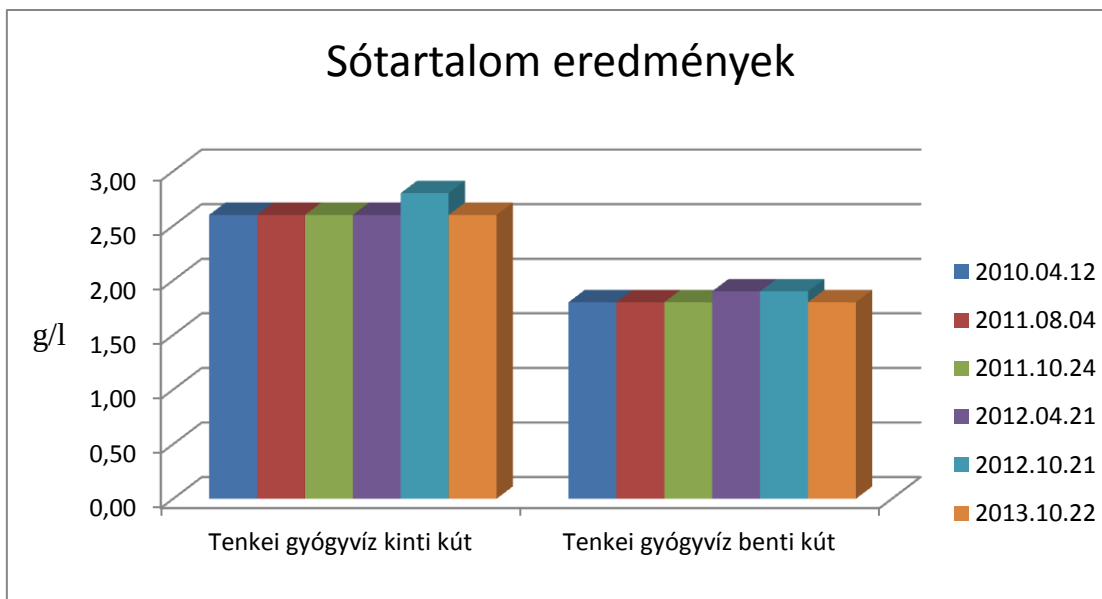
A vezetőképesség meghatározása is a MultiLine P4 mérőbőrönd segítségével történt. A vezetőképesség mérésén alapuló elektroanalitikai eljárás a konduktometria. Egy oldat vezetőképességét a benne lévő kationok és anionok mennyisége határozza meg. A tiszta víz vezetőképessége igen kicsi, hiszen benne az oxónium- és hidroxid-ionok koncentrációja is kicsi. Ezzel szemben az elektrolitok oldatában a kationok és anionok már nagyobb koncentrációban lehetnek jelen, így az oldat vezetőképessége is nagyobb. A vezetés kollektív sajátság, az összes ionra jellemző érték. A vezetőképesség érték a vizsgálandó oldat ion-

koncentrációjára jellemző gyűjtőparaméter. Minél több oldott sót, savat, vagy lúgot tartalmaz a vizsgálandó oldat, annál nagyobb lesz a vezetőképessége. A vezetőképesség egysége: Siemens/méter. A vezetőképesség mérése elektrokémiai ellenállásméréssel történik. Az alkalmazott mérőcella a legegyszerűbb esetben 2 egyforma elektródából áll. Egy, az elektródákra adott váltakozó feszültség idézi elő a vizsgálandó oldatban jelen levő, ionok elektródák felé történő mozgását. Minél több ion van jelen a vizsgálandó oldatban, annál nagyobb az elektródák között folyó áram. A mérőműszer ezután az Ohm-törvény alapján kiszámolja a mért áramból a vizsgálandó oldat vezetési értékét, és vezetőképességét.[30, 32]



7. ábra: A gyógyvizek esetében mért vezetőképesség értékek

A tenkei gyógyvízből vett vízminták vezetőképességei igen magasak: a kinti kútból vett minták vezetőképességeinek átlaga 5040 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a benti kútnál az átlagérték: 3670 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A nagy vezetőképesség értékek igen magas oldott só koncentrációra utalnak. A tenkei gyógyvíz vezetőképessége (7. ábra) nagymértékben túllépi mind a magyar mind a román szabványban megfelelő ivóvíz minősítésére vonatkozó határértékeket. Ezen ok miatt nem javaslom ivóvízként való rendszeres fogyasztását. Ugyanezen elektródával történik a sótartalom meghatározása. A tenkei gyógyvíz esetében mérhető volt a sótartalom, melynek eredménye a 8. ábrán látható.



8. ábra: A tenkei gyógyvizek esetében mért sótartalom értékek

A Tenkei gyógyvíz vízmintáinak sótartalma (8. ábra) egyezést mutat ugyanezen vízminták vezetőképesség értékeivel (7. ábra), hiszen a gyógyvizeknek igen magas volt a vezetőképessége, és a nagy vezetőképesség nagy mennyiségű oldott só jelenlétére utal.

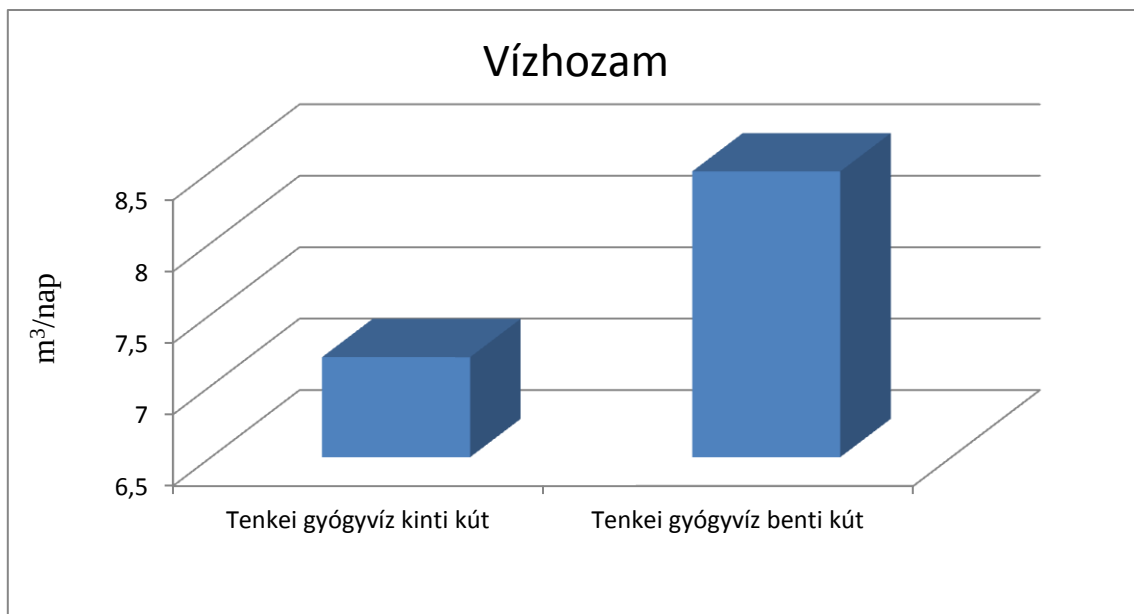
3.3.7. Vízhozam mérése

A vízhozam a folyóvizek és víztermelő kutak teljesítményének mérőszáma. Minden olyan esetben vízhozamról beszélünk, amikor időegység alatt a vizsgált területre bizonyos mennyiségű víz érkezik. Tehát adott időegység alatt adott keresztmetszeten átfolyó víz mennyisége. A vízhozam meghatározása történhet:

- műtárgyakkal: köbözés, bukók, mérőszűkületek, mérőlemez, mérőperem, mérőtörök, szivornya, Venturi-cső
- átfolyási szelvényterület és a víz középsebessége alapján

A vízhozam köbözéssel történő meghatározása a következőképpen végezhető el:

- köböző edényekkel: 10, 100, 1000 l
- közvetlen térfogatméréssel: az idő fix
- közvetett térfogatméréssel: a térfogat fix [7]



9. ábra: Vízhozam eredmények

A kutak vízhozamát közvetett térfogatméréssel határoztam meg, egy a kereskedelemben kapható 5 literes palackkal, amelynek térfogatát a mérés előtt hiteles térfogatú laboratóriumi lombik segítségével ellenőriztem le. A mérés eredményeit a 9. ábrán foglaltam össze. A kinti kút vízhozama 7,2 m³/nap, míg a benti kúté 8,5 m³/nap.

3.4. Laboratóriumi mérések

3.4.1. Zavarosság

Amennyiben egy folyadék oldatlan részeket tartalmaz, a rajta áthaladó fény elnyelődik és szétszóródik. Ezt a jelenséget nevezzük zavarosságnak. A zavarosságot okozó rész lehet iszap, alga, mikroorganizmus vagy, más vízben oldhatatlan rész. A zavarosság mértéke elsősorban az oldhatatlan anyagok mennyiségétől függ, Ezeken kívül befolyásolhatja az anyag alakja, mérete és összetétele is. Ennek következtében a zavarosság mérésekor a szuszpendált részek mennyiségére utaló kvantitatív megállapítás csak jól specifikált mintáknál lehetséges. Különböző folyadékok tipikus zavarosság értékeit az 2. táblázatban foglaltam össze. [32]

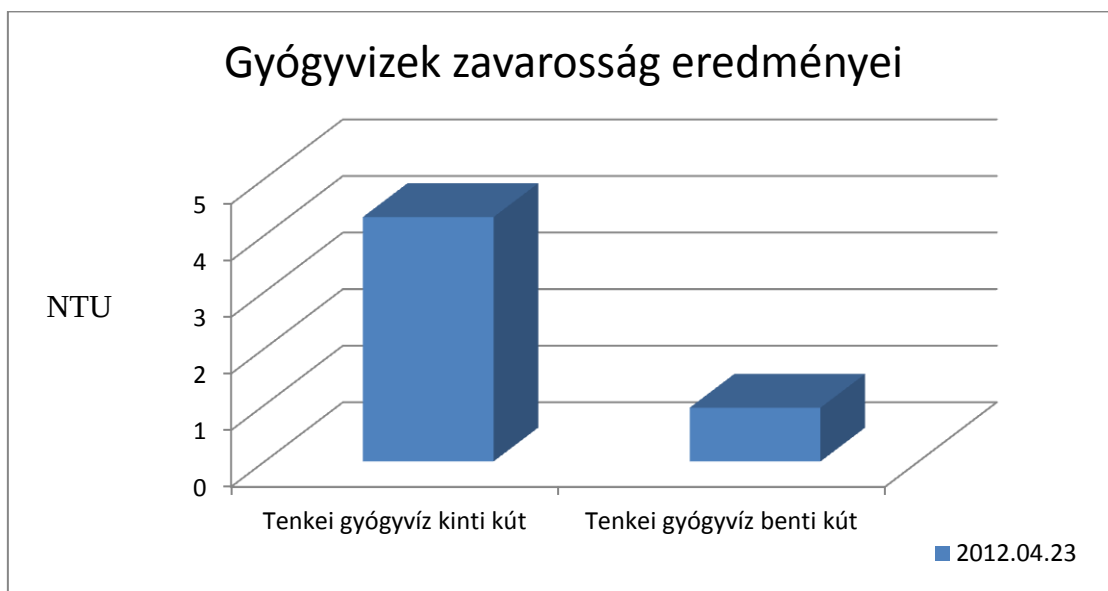
2. táblázat: Zavarosság értékek különböző minőségű vizek esetén [29]

Folyadék	Zavarosság (NTU)
Ioncserélt víz	0,02
Ivóvíz	0,02 – 0,5
Forrásvíz	0,05 – 10

A zavarosság mérés alapjai:

A zavarosság mértékét korábban egyszerűen egy a folyadékon átbocsátott fénysugár segítségével mérték. A másik mérési mód a 90°-ban szórt fény mérése, (különösen alacsony méréstartományokban), amely mára nemzetközileg elismert mérési módszerre vált.

Az említett módszeren alapuló készülékek a nefelométerek és maga a mérési mód a nefelometria. Az értékek megadása: FNU (Formazine Nephelometric Units), illetve a régebbi, de még ma is igen elterjedt NTU (Nephelometric Turbidity Unit) mértékegységben történik. [32, 57] A vízminták zavarosságát Turb 555-IR készülék alkalmazásával határoztam meg. Nagy teljesítményű, ezért számos speciális lehetőséget nyújt. Egyedülálló az igen széles, 9 nagyságrendet átfogó méréstartomány (0,0001.. 10 000 NTU), az aránymérési módszer. Az aránymérés (Ratio) növeli a pontosságot és reprodukálhatóságot színes minták illetve extrém zavarosság-értékek esetén. [34]



10. ábra: Gyógyvizek zavarosság értékei

A vizsgálat során három párhuzamos mérést végeztem el, és ennek vettem az átlagát. Az 10. ábrán látható, hogy a mért értékek az ivóvízre vonatkozó zavarossági értékek jellegének megfelelnek, semmilyen szokatlan változás nem volt tapasztalható. Tehát megállapítható, hogy zavarosságmérés alapján a kutak vize nem tartalmaz megnövekedett koncentrációban oldhatatlan (lebegő) anyagokat.

3.4.2. Vízminta lúgosságának meghatározása

Vizek lúgosságát a lúgosan hidrolizáló sók és bázisok okozzák. A lúgosságot erős sav mérőoldattal, titrálással határozzuk meg. A szerves anyagokhoz képest általában magasabb

arányban előforduló oldott ásványi anyagok disszociált formában vannak jelen. Ezek egy része lúgosan hidrolizál így a víz pH-ját növeli. A lúgosság eredményeim látszólag ellentmondást mutatnak a vizekben mért pH értékekkel. De a tenkei gyógyvizek magas hidrogén-karbonát tartalma puffert képez, így több sav befogadására képes. A természetes vizeknél a lúgosságot rendszerint az alkáli- földfém-hidrokarbonátok okozzák. Ebben az esetben a víz pH értéke 8,3 alatt van. Az összes lúgosságnak (m') azt a részét, amely meghaladja a $pH = 8,3$ -at a víz szabad lúgosságának (p') nevezzük. [30]

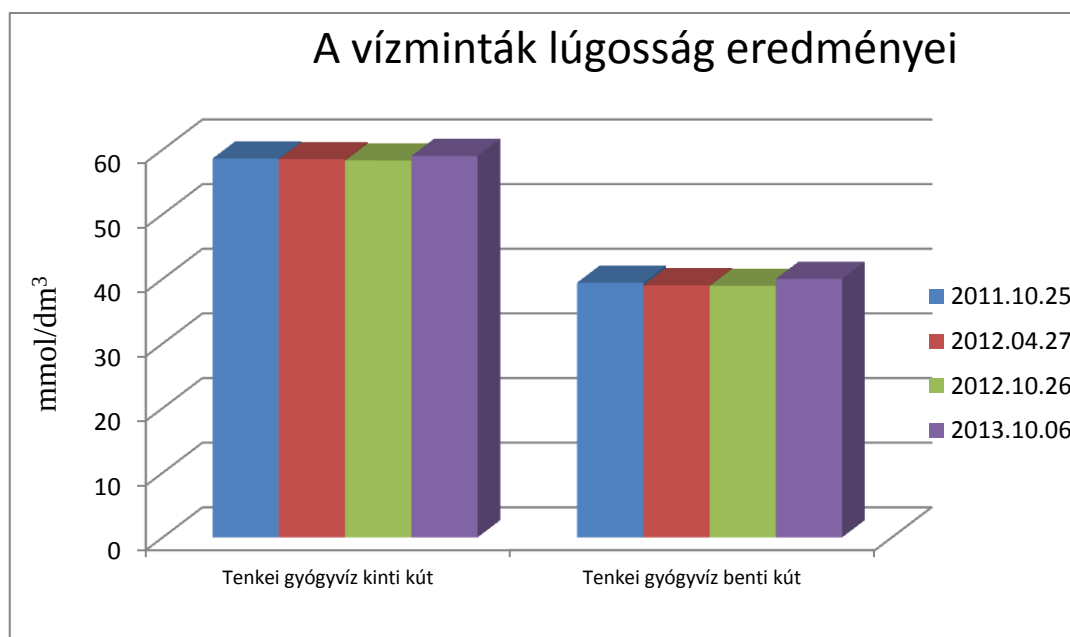


4. kép: Lúgosság mérése közben (Készítette: Fórián Sándor)

50 cm^3 vízmintához adtam 2 csepp fenolftalein indikátort. A kiindulási oldat színtelen volt, ezért a szabad lúgosság értéke 0. Ehhez a vízmintához adtam 2 csepp metil-narancs indikátort és $0,1\text{ mol/dm}^3$ ismert koncentrációjú sósav-mérőoldattal titráltam vöröshagymahéj színig.

A Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék Vízminőségvédelmi Laboratóriumában volt lehetőségem a kutak vizének analitikai célú vizsgálatára.

A vízminták összes lúgosságának mérési eredményeit a 11. ábrán foglaltam össze.



11. ábra: Általam mért lúgosság értékek

A gyógyvizek eredményei igen magasnak adódtak. A méréseim során szabad lúgtartalom nem volt, így nincsenek a vizekben karbonát-ionok. Ilyenkor a víz lúgosságát a kalcium- és magnézium- hidrogén-karbonátok okozzák, vagyis azok az anyagok, amelyek a változó keménységet is okozzák.

Tehát az összes lúgosság azonos a változó keménységgel és megfelel a hidrogénkarbonát tartalomnak.

3.4.3. Összes szerves széntartalom (TOC) mérése

A Total Organic Carbon azaz TOC meghatározása Shimadzu TOC-V CPN összes szerves széntartalom mérő készülék segítségével történt. Az összes szerves széntartalom is a vizek szerves anyag tartalmának mennyiségére utal. A TOC/NPOC a vízanalitikában elterjedtebb, mint a kémiai-(KOI), illetve a biológiai oxigénigény (BOI). A TOC műszertechnika megbízhatóbb, mint a titrimetriás módszerrel meghatározott BOI, és általában a BOI értékek kisebbek.

Összes szerves széntartalom mérő készülék (5. kép) alkalmas oldat minták szerves komponenseit jellemző összegparaméter megadására. Az összes szerves széntartalom (TOC) mérés során a készülék segítségével több mérési funkció közül is választhatunk:

- Összes széntartalom (TC) mérése = Összes szerves széntartalom (TOC) + Összes szervetlen széntartalom (TIC): a minta katalitikus oxidációjával képződött szén-dioxid mérés alapján
- Összes szerves széntartalom (TOC) mérése: TC-TIC, ill. Kiűzhető szerves széntartalom (POC) + Nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC).
- Összes szervetlen széntartalom (TIC) mérése: a minta savazásával képződött szén-dioxid mérés alapján
- Nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC), mely gyakorlatilag azonos a TOC-val ha nem tartalmaz a minta illékony szerves vegyületeket. [32]

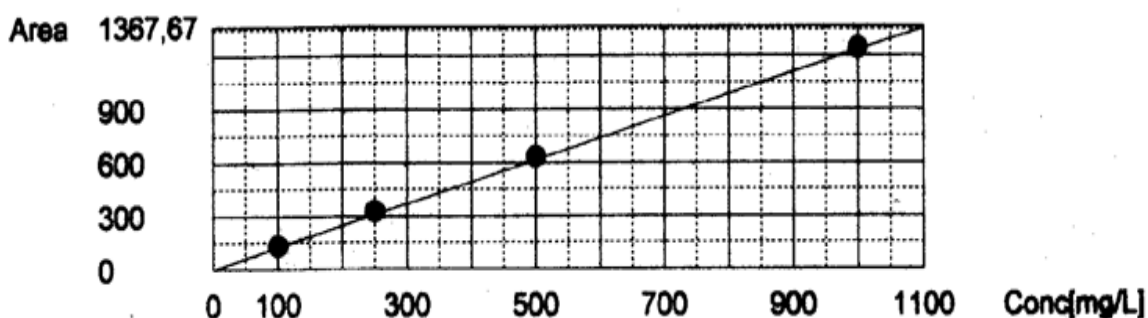
A Shimadzu TOC-V CPN összes szerves széntartalom mérő készülék, NDIR detektorral, gázlefejtő pannellel, 72 minta bevitelére alkalmas automata mintaadagolóval, illetve mintabeviteli tartozékokkal rendelkezik, szükség esetén kézzel is injektálható. Rendelkezik több mérési lehetőséggel: TC, IC, TOC, NPOC.

A készülék üzemeltetése a TOC Control-V vezérlő és adatgyűjtő szoftverrel történik. [32]

Alkalmazott módszer:

A mérési paramétereket SIMKON applikációk és ide vonatkozó magyar szabványok alapján van összeállítva.

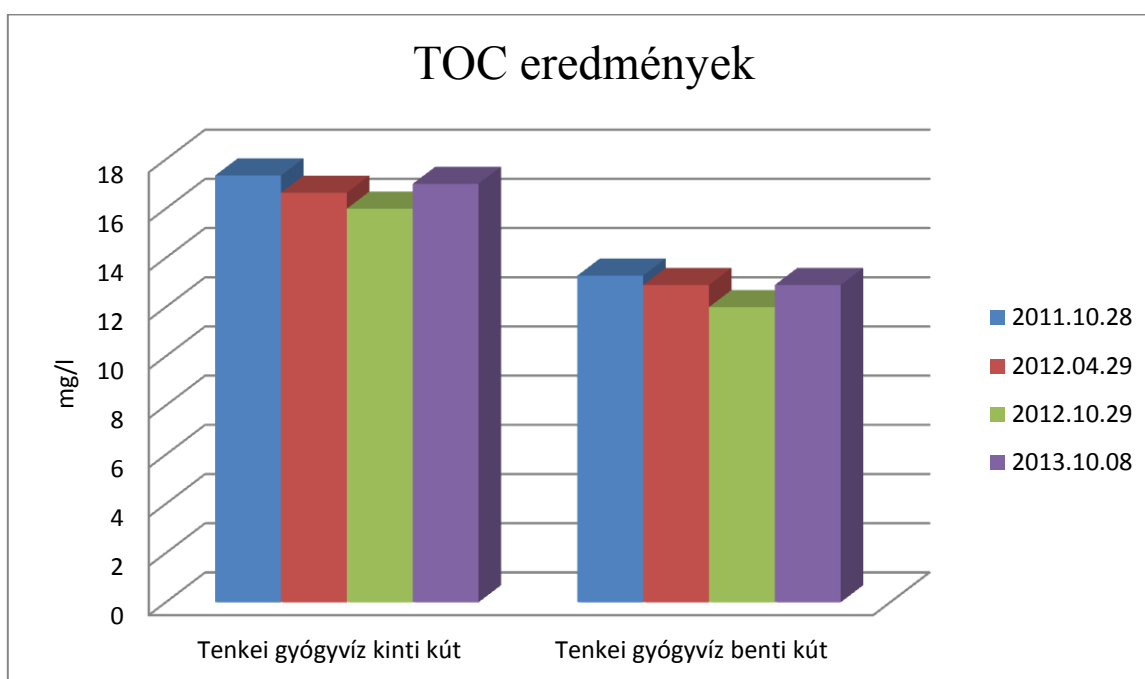
A méréseimhez NPOC üzemmódot használtam, mely során első lépésben kalibrálni kell a készüléket. A kalibráló standard vízmentes káliumhidrogén-ftalát volt. A kalibrációhoz 1000, 100 és 20 ppm (mg/l) koncentrációjú oldatot kell készíteni, ezt a készülék hígítva használja a kalibrációs görbe felvételéhez. Tisztítólépésként ultratiszta vízre le kell futtatni néhány mérést. A kalibrációs görbét a lenti ábra (12. ábra) szemlélteti. A TOC Control-V szoftver jól használható és gyors analízist biztosít. [34]



12. ábra: TOC mérés kalibrációja, 1000 ppm [34]



5.kép: Shimadzu TOC mérő készülék a tanszék régi laboratóriumában[32]



13. ábra: Gyógyvizek TOC eredményei

A diagramon (13. ábra) jól látható, hogy a gyógyvizek szerves anyag tartalma magas. Közel azonos értékeket kaptam. A kinti kút átlagértéke 16,75 mg/l, a benti kúté pedig 12,8 mg/l.

3.4.4. Ionkromatográfiás vizsgálatok

Az ionkromatográfia az ionok minőségi és egyúttal mennyiségi analitikai meghatározási módszere.

A DIONEX ICS-3000 ionkromatográfiás (6. kép) rendszer alkalmas erős és gyenge savak anionjainak meghatározására ionelnyomással, valamint egy- és kétértékű kationok meghatározására. Az anionok és a kationok meghatározása párhuzamosan vagy felváltva egymás mellett egyszerre futhat attól függően, hogy a felhasználó egyazon vagy különböző

mintákból kíván-e anionokat/kationokat mérni. Az eluens és mintaáramlási útvonal is egyaránt teljesen fémmentes. A vezérlő CHROMELEON Chromatography Management szoftver rendkívül sokoldalú. A hardver komponenseket a vezérlő és adatgyűjtő/feldolgozó szoftver monitorozza. [34]

A rendszer alapelemei: pumpa, gázmentesítő, 50 db minta befogadására képes automata mintabeviteli egység, ill. mintaváltó, kolonna termosztáttal, elektrolitikus ionelnyomó reaktor, vezetőképesség mérő detektor. [34]



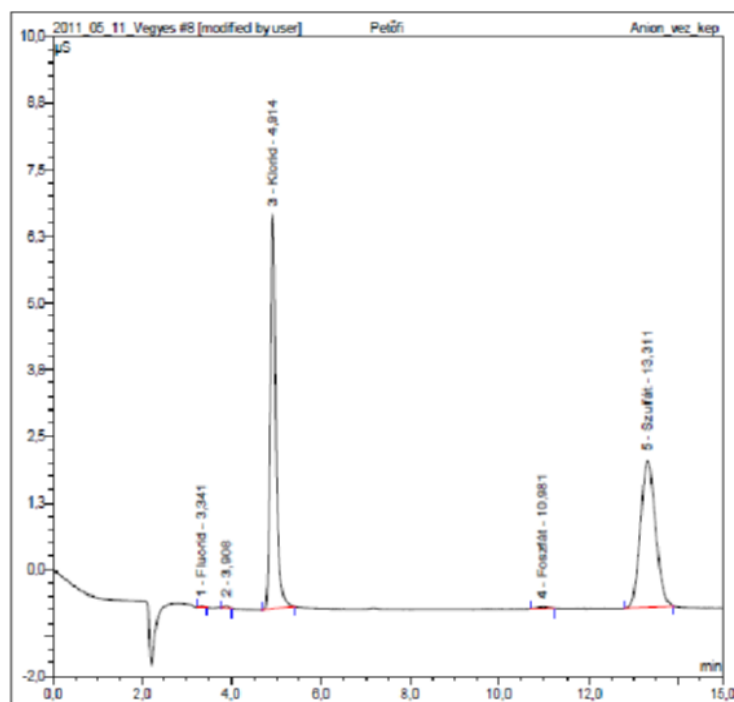
6. kép: DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográfiás rendszer [34]

A mérések során alkalmazott módszer a következő: Az anionágon nátrium-karbonát, nátrium- hidrogén-karbonát tartalmú eluenssel, míg a kation ágon kénsav eluenssel dolgoztunk. A mérési paramétereket DIONEX applikációk és ide vonatkozó magyar szabványok alapján van összeállítva.

Standardok:

- anionág: fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, foszfát, szulfát,
- kationág: lítium, nátrium, ammónium, kálium, magnézium, kalcium.

A kromatográfiás mérések végeredményeként egy ún. kromatogramot kapunk (detektor-jel idő függvényében), amely a minőségi és a mennyiségi információ hordozója. A mérés során kapott kromatogram a 14. ábrán látható. A kromatogramon a csúcs alatti terület mennyiségi, a retenciós idő a minőségi információ hordozója. [34]



14. ábra: Anionok meghatározása, kromatogram (saját mérési eredmény)



7. kép: Ionkromatográfiás mérés (Készítette: Fórián Sándor)

A mellékletben található diagramon (15. ábra) megfigyelhető, hogy a Tenkén fellelhető gyógyvizek klorid tartalma igen magas értéket mutat. Ez teljesen elfogadható az ilyen gyógyvizek esetén, hiszen e vizek magas ásványi anyag tartalma miatt használjuk gyógyításra. A többi minta esetében nem tapasztaltam kiugró értékeket. A két ország határértékei között nem sok eltérés figyelhető meg. A fluoridion magyarországi határértéke: 1,5 mg/l romániai határértéke: 1,2 mg/l. A fluoridion eredmények megfelelnek mindkét

ország határértékének. A kinti kút fluoridtartalma 0,4 mg/l, a benti kút pedig 0,37 mg/l. A klorid-ion magyarországi határértéke: 100 mg/l, romániai határértéke: 250 mg/l. A kinti kút klorid-tartalma 316,21 mg/l, a benti kút klorid-tartalma pedig 285,44 mg/l. A szulfát magyarországi határértéke: 250 mg/l, romániai határértéke pedig 200 mg/l. Szulfáton csak a benti kútban volt, melynek értéke 0,5 mg/l.

Kation koncentráció

A kationok ionkromatográfiás eredményeit az 1. számú mellékletben található 16. ábra szemlélteti. Elmondható, hogy a gyógyvizek nátriumion tartalma a kation értékek közül a legmagasabb. A kinti kút nátriumion tartalma 1157,4 mg/l, a benti kút pedig 922,8 mg/l. Az ionkromatográfiás vizsgálatok jó egyezést mutatnak a vezetőképesség illetve a sótartalom értékeivel.

A vízben előforduló főbb kationokat, azaz a nátriumiont, káliumiont, magnéziumiont és kalciumiont megemlíti a különböző jogszabályok, de rájuk vonatkozó vízminősítési határértéket nem találtam. Ezzel szemben a romániai oldalon a magnéziumionra illetve a kalciumionra létezik határérték melyek a következők: magnéziumion határértéke: 50 mg/l, a kalciumioné pedig: 100 mg/l. A tenkei gyógyvíz kinti kútjában a magnézium tartalom 75,9 mg/l, a kalciumtartalom 169,15 mg/l, míg a benti kút esetében a magnéziumtartalom 23,9 mg/l a kalciumtartalom pedig 59,66 mg/l. Az ammónium-ion magyar jogszabályban megfogalmazott határértéke: 0,2 mg/l, míg a romániai határérték: 0,5 mg/l. Az eredmények mindkét ország határértéket meghaladják. A kinti kút esetében 6,9 mg/l, míg a benti kút esetében 4,77 mg/l értékeket kaptam.

A kalcium-ion (Ca^{2+}) a legelterjedtebb kation. Leginkább hidrogén-karbonáthoz kötve fordul elő. A magnézium-ion (Mg^{2+}) a vizekben kisebb mértékben fordul elő, mint a kalcium-ion. A kalcium- és a magnézium-ion által képzett sók határozzák meg a vizek keménységét. [32]

Mai tudásunk szerint a szóba jöhető koncentráció-tartományban közvetlen egészségügyi hatás szempontjából közömbös lenne, de közvetett hatásai miatt nem kívánatosnak kell minősíteni. [35]

Nyári gyakorlatomat a Közép Duna-völgyi Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség Környezetvédelmi Laboratóriumában töltöttem. Gyakorlatom során a vízmintákból fémtartalmat, összes keménységet és a nitrogén-háztartás komponenseit vizsgáltam.

3.4.5. Ammónium tartalom meghatározása

A mérés az MSZ ISO 7150-1 szabvány szerint történik. A hozzáadott szalicilát- és oxidáló reagentsek hatására a minta az ammónium-tartalom mennyiségének függvényében elszíneződik, a keletkező zöld szín mélysége az ammónium koncentrációjával egyenesen arányos. A vízminták koncentrációját spektrofotométeren határozzuk meg látható tartományban, 670 nm-en. [63]

A laboratóriumban a jellemző színreakciót 400-700 nm közötti tartományban adó, fotometriás módszerrel meghatározható komponenseket kétféle fotométeren lehet mérni: a kizárólag látható (VIS) tartományban mérő Spekol 21 típusú fotométeren (9. kép), vagy az UV és VIS tartományban egyaránt működő Unicam UV 500 típusú fotométeren (10. kép).



8. kép: Nitrogénformák meghatározásához a minták előkészítése
(Készítette: Buzetzky Dóra)

A fotometriás mérés során a fotométer a mintán adott hullámhosszú fényt bocsát keresztül. A minta színének megfelelő hullámhosszon az elnyelés mértéke arányos a vizsgált komponens koncentrációjával. Minden vizsgált komponensre félèves gyakorisággal ún. kalibrációs görbét kell felvenni, azaz az adott komponensből ismert koncentrációjú oldatsort kell készíteni, fotométeren lemérni a különböző ismert töménységű oldatok fényelnyelését, azaz abszorbanciáját (extincióját) a komponens meghatározott hullámhosszán (ahol az abszorpciós maximumát kimérték). Grafikonon ábrázolni kell a mért értékeket: az x-tengelyen

a koncentrációt, az y-tengelyen az extinciót. A kalibrációs görbe felvétele után bármely oldat adott komponensekre ismeretlen koncentrációja meghatározható extinciója lemérésével. [36]

A két fotométer a mérhető hullámhossz-tartományon kívül abban is különbözik, hogy a Unicam UV 500 típusú fotométer a mintára mért fényelnyelés értéket (abszorbancia) közvetlenül a tárolt kalibrációs görbére vetíti, így mindig a minta koncentrációjának pontos értékét olvassa le. [36] A Spekol 21 típusú fotométer nem tárol kalibrációs görbét. Minden komponensnél ki kell számolni az ún. szorzószámot, amelyet úgy kapunk meg, hogy a kalibrációs görbe minden egyes pontjához tartozó koncentrációértéket elosztjuk az arra a pontra mért abszorbanciával, majd a különböző pontokra kapott hányadosokat átlagoljuk.

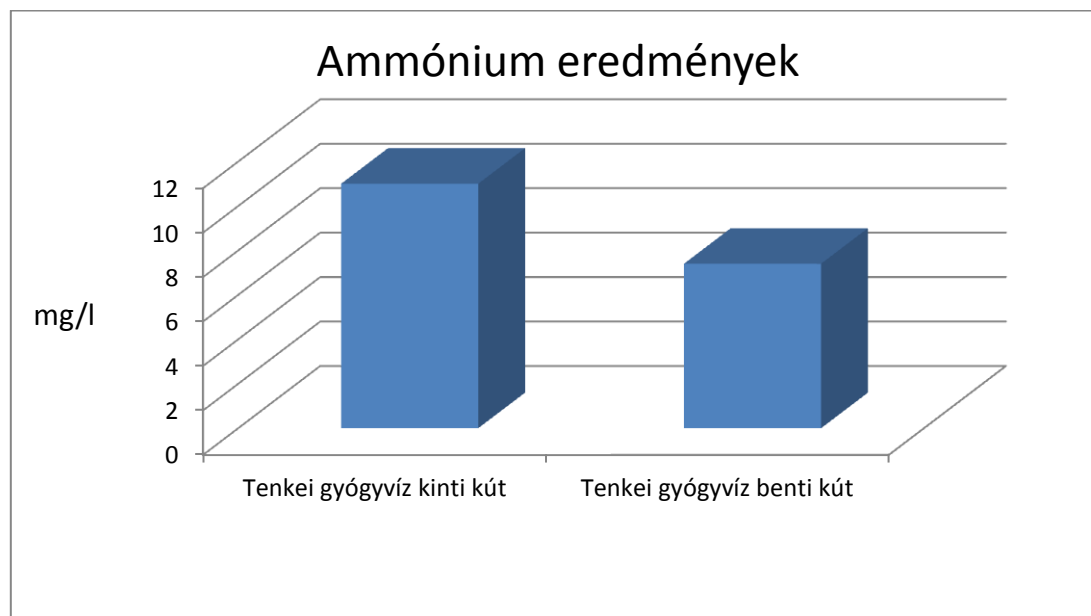


9. kép: Spekol 21 típusú fotométer a KDV-KTVF Környezetvédelmi Laboratóriumában
(Készítette: Buzetzky Dóra)



10.kép: KDV-KTVF Környezetvédelmi Laboratórium Unicam UV 500 típusú fotométere
(Készítette: Buzetzky Dóra)

Bármely vizsgált komponensre nézve ismeretlen koncentrációjú minta abszorbanciáját megszorozva a szorzószámmal, megkapjuk a koncentráció értékét. A szorzószámos megoldás kevésbé pontos: a szorzószám értéke átlagérték, ezért a kalibrációs görbe lineáristól való eltérésének mértékétől függően egyre kevésbé pontos koncentrációérték számolható vele, mivel a kalibrációs görbe magasabb koncentrációtartományokban már nem lineáris, azaz egységnyi koncentrációnövekedés egyre csökkenő mértékű abszorbancia-növekedéssel jár. [37]



17. ábra: Ammónium-ion tartalom mérési eredményei

A gyógyvizek ammónium-ion tartalma meghaladja a határértéket. (17.ábra) A spektrofotométerrel végzett vizsgálatok eredményei hasonló tendenciát mutatnak az ionkromatográfiás vizsgálatok eredményeivel.

3.4.6. Nitrit-nitrogéntartalom meghatározása

A vizsgálat MSZ 1484-13 szabvány szerint történik. A nitrit-ionok és a mintához adott szulfanil-amid reakciójából savas közegben diazonium vegyület keletkezik, amely N-(1-naftil)-etilén-diamin-dihidrokloriddal piros színű azoszínezékké alakul. Az oldat színintenzitása – meghatározott pH-értéken – arányos a nitrit-ion koncentrációjával. A vízminták koncentrációját spektrofotométeren mérjük a látható tartományban, 540 nm-en. Az eredményt nitrogénre vonatkoztatva mgN/l-ben is megadhatjuk. A mgN/l-t úgy kapjuk meg, hogy a mg/l értéket meg kell szorozni az $M(N) / M(NO_2^-)$ hányadossal. [63]

Ezen vizsgálat során méréshatár alatti eredményeket kaptam.

3.4.7. Nitrát- nitrogéntartalom meghatározása

A vizsgálat az MSZ 1484-13 szabvány szerint történik. A nitrátokból tömény kénsav hatására keletkező salétromsav és nátrium-szalicilát reakciója során nitroszármazék keletkezik. A nitroszármazék nátriumsójának oldata lúgos közegben sárga színű. Az oldat színintenzitását, amely arányos a vízminta nitrát koncentrációjával, spektrofotométeren mérjük, 415 nm-en. Az eredményt nitrogénre vonatkoztatva mgN/l-ben is megadhatjuk. A mgN/l-t úgy kapjuk meg, hogy a mg/l értéket megszorozzuk az $M(N) / M(NO_3^-)$ hányadossal. [63] A minták esetében méréshatár alatti eredményeket kaptam. A nitrát jogszabályban megfogalmazott határértéke 50 mg/l.

3.4.8. Víz keménységének meghatározása

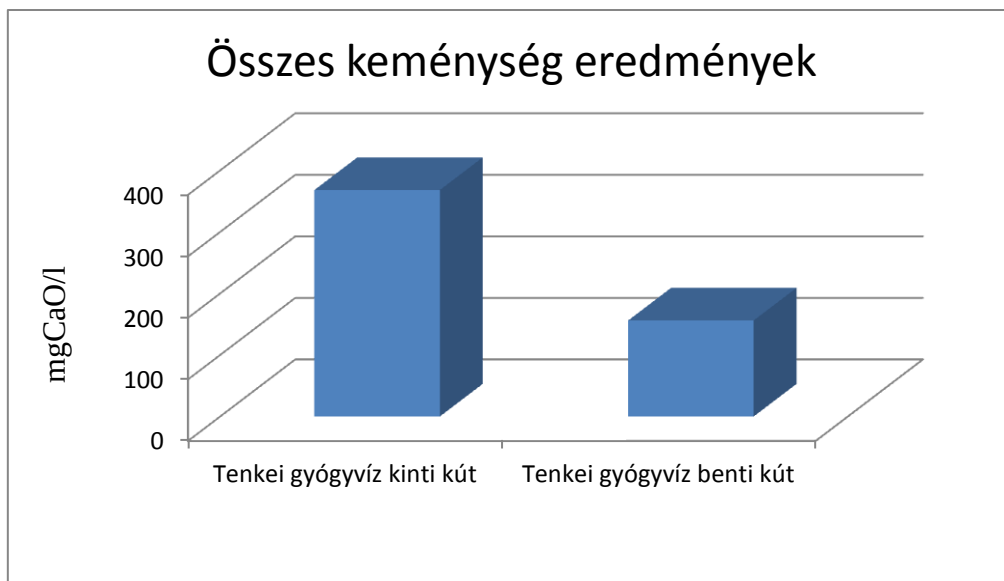
A gyakorlatban a karbonát keménységet tekintik változó keménységnek, a nem karbonát keménységet állandó keménységnek. 50 ml szűrt mintához kb.0.2 g Eriokromfekete T szilárd indikátort adunk és 2 ml pH 10 –es puffer oldatot. A puffer hozzáadása után rövid időn belül meg kell kezdeni a titrálást EDTA (Etilén-diamin-tetraecetsav-dinátrium sója) mérőoldattal. A bordós-vörös oldat az átcsapás után kék lesz. Az eredményt mg CaO/l egységben adjuk meg, úgy, hogy a mérőoldat fogyást szorozzuk a mérőoldat faktorával és 20-szal. A karbonát keménység meghatározása az m-lúgosság eredményeiből számolással történik, az m-lúgosság értékét 28-cal megszorozzuk. [37]

Összes keménység: a víz kalcium- és magnéziumion koncentrációja kalcium-oxid egyenértékben kifejezve.

Karbonát keménység: a vízben oldott kalcium és magnézium ionoknak hidrogén-karbonát és karbonát ionokhoz rendelhető része. [7]

A keménységet úgynevezett keménységi fokkal jellemezhetjük. 1 német keménységi fok annak a víznek a keménysége, amelynek 1 köbdeciméterében 10 mg kalcium-oxiddal egyenértékű kalcium- vagy magnézium van oldva. [7]

Az összes keménység értékeket a 18. ábrán foglaltam össze. A vizeket az összes keménység alapján 5 csoportba lehet sorolni: lágy víz (0-7 nk°), közepesen kemény víz (7-15 nk°), kemény víz (15-30) és nagyon kemény víz (30 nk° felett). [7] Az általam vizsgált vizek közül a gyógyvizek közül a kinti kút nagyon kemény víznek mondható, a benti kút vize pedig kemény víz kategóriába tartozik.



18. ábra: Összes keménység eredmények

3.4.9. Optikai analitikai módszerek ismertetése

A környezetvédelemhez kapcsolódó analitikai feladatok egy fontos része a fémkoncentrációk meghatározása a különböző mintatípusokban. A fémtartalom meghatározásokat általában a különböző optikai atomspektroszkópai módszerekkel illetve tömegspektrometriás módszerrel végezzük. Az atomspektroszkópai módszerek alapját az atomizálás képezi, aminek során a vizsgált elemet magas hőmérsékleten atomjaira bontjuk. [30]

Az oldott, a lebegő anyaghoz kötött és az összes fémtartalom meghatározása az MSZ 1484-3:2006 szabvány alapján AAS- és ICP-OES- módszerrel történt. A nevezett szabvány tárgya kiterjed többek között az ivóvizek, hidegen savval oldható összes alumínium-, arzén-, bárium-, bór, cink-, ezüst-, kadmium-, kalcium-, kálium-, kobalt-, króm-, magnézium-, mangán-, molibdén-, nátrium-, nikkel-, ólom-, ón-, réz-, szelén- és vastartalmának meghatározására induktív csatolású plazmagerjesztésű, optikai, emissziós (ICP-OES), lángatomabszorpciós (FAAS) és elektrotermikus atomabszorpciós (ETA-AAS) spektrometriás módszer alkalmazásával. [63] Az atomspektroszkópai módszerek közül a környezetvédelmi analitikában az alábbiakat használják:

Emissziós módszerek:

- Spektrográfia (atomizálás, gerjesztés: szikra, ív).
- Emissziós lángfotometriás módszer (L-OES), (atomizálás, gerjesztés: láng).
- Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriás módszer (ICP- OES), (atomizálás, gerjesztés: ICP).

Abszorpciós módszerek:

- Láng-atomabszorpciós módszer (FAAS), (atomizálás: láng).
- Grafitkemencés atomabszorpciós módszer (ETA-AAS), (atomizálás: grafitcső).
- Higany-ill. hidrides kiegészítő készülékkel szerelt atomabszorpciós módszer (Hg-HIDR-AAS), (atomizálás szobahőfokon, illetve a hidrides módszernél 8-900°C-on).

A módszerek abban térnek el egymástól, hogy az oldatmintából vagy gázlángban vagy grafitkemencében vagy kvarcküvetében állítják elő a szabad atomokat, és ezek fényelnyelését vizsgálják. [30]

1. Atomabszorpciós spektrometria (AAS)

Az atomabszorpciós módszer (AAS) a laboratóriumok univerzális, egyik nagyon gyakran alkalmazott nyomelem-analitikai módszere. Mintegy 65 elem meghatározására alkalmas, ebbe beletartoznak a fémek, a nemfémek közül a: B, Si, As, Se, Te valamint a P.

A módszer az alapállapotú, szabad atomok fényelnyelésének mérésén alapul. Ha az atomizáló cellán olyan hullámhosszúságú fénynyalábot bocsátunk keresztül, melyet az alapállapotú atom képes abszorbeálni, és az így bekövetkezett fényintenzitás-csökkenést mérjük, ami arányos a fényelnyelést okozó atomok koncentrációjával. [38] A fényintenzitás csökkenésének jellemzésére szolgáló műszeresen érzékelt mérési adatot abszorbanciának nevezzük. Az abszorbancia fogalma egy matematikai művelet eredményeként született, miszerint az adott hullámhosszon mért I_0 kezdeti fényintenzitás és az elnyelő közegen történő áthaladás I csökkent fényintenzitás hányadosának tízes alapú logaritmusa, ami a következő egyenlettel írható le:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Az abszorbancia és a vizsgált elem koncentrációja közötti összefüggést a Lambert –Beer törvény adja meg:

$$A = -\log \frac{I_{tr}}{I_0} = -\log T$$

A=abszorbancia

I_{tr} =a kilépő (transzmittált) fény intenzitása

I_0 = a beeső fény intenzitása

T= transzmittancia

Az abszorbanca nagyságát legnagyobb mértékben az alapállapotú atomok koncentrációjának növelésével illetve csökkentésével befolyásolhatjuk. Az atomabszorpciós módszerek kimutatási képességének növekedését éppen azzal érzük el, hogy egy adott koncentrációjú minta atomizálása során a fényútban minél nagyobb atomkoncentrációt hozunk létre. Az atomabszorpciós spektrometria alapja a vizsgált atomra jellemző hullámhosszúságú elektromágneses sugárzásnak az alapállapotú atomok által történő elnyelése. Alapállapotú atom, az, amelynek minden elektronja a kvantummechanika törvényei által megszabott alappályán kering és ennek megfelelően nem bocsát ki fényt. Viszont a külső fényforrás adott hullámhosszúságú fényét képes elnyelni. Ezért az atomabszorpciós spektrometriában olyan megvilágító fényforrást kell alkalmazni, amely az adott elemre jellemző hullámhosszúságú fénysugarat bocsát ki. [30, 31, 39]



11. kép: UNICAM SOLAR 939 AA spektrométer KDV-KTVF Környezetvédelmi Laboratóriumában (Készítette: Buzetzký Dóra)

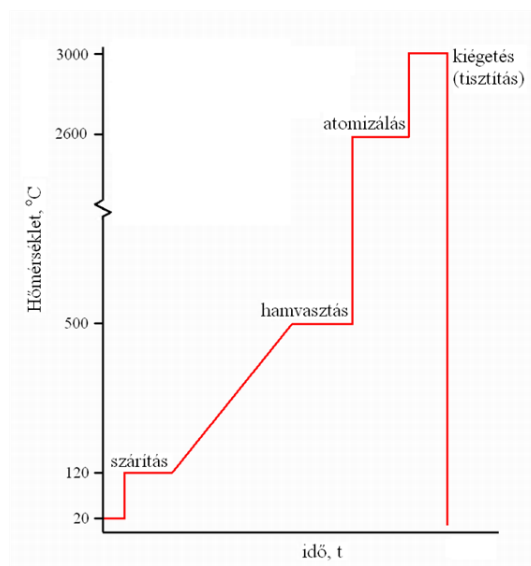
2. FAAS- vizsgálatok

A minták fém tartalmát lángatomabszorpciós spektrometriás módszerrel határozzuk meg úgy, hogy a levegő-acetilén, vagy dinitrogén-oxid-acetilén lángba porlasztással atomos állapotba juttatott fém atomok rezonanciavonalon való fényelnyelését mérjük. Az oldatmintát pneumatikus porlasztással aeroszollá alakítjuk és a lánggázokkal elkeverve, állandó sebességgel juttatjuk a lángba. A mérési bizonytalanság $\pm 5\%$. Az analízis során zavaróhatások léphetnek fel. A minták alkálifém, alkáliföldfém sói (nátrium-klorid, magnézium-szulfát), továbbá a huminsav tartalma zavarhatja a vizsgálatot. Az UV-tartományban fellépő spektrális zavaró hatások kiküszöbölésére automatikus háttérkorrekciót használnak, valamint az esetleges kémiai zavarásokat addíciós módszerrel szokták megszüntetni. (1000 mg/l összes oldott só-tartalom felett). [30, 39]

3. ETA-AAS módszer

A minták fémtartalmát elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriás módszerrel határozzuk meg úgy, hogy a programozott felfűtéssel atomos állapotba juttatott fém-atomok rezonanciavonalon való fényelnyelését mérjük. Ezt a módszert a nagyon toxikus elemek meghatározására alkalmazzák, hiszen jobb a kimutatási határa, ugyanis itt kisebb a minta hígulása az atomizálás folyamatában. A készülékben 10-20 μL oldatot juttatnak be az elektromos áram átvezetésével közvetlenül fűthető grafitcsőbe (GF). [30, 31] Ennek a módszernek az az előnye, hogy a többi atomabszorpciós módszernél két-három nagyságrenddel jobb kimutatási határt biztosít. A minta bemérése, ami általában 10-20 μL , történhet manuálisan, dugattyús mikro pipettával, illetve GF-hez illesztett automata bemérővel. [40] A kemence központi eleme egy vízszintesen elhelyezkedő grafitcső, ami két grafitpofán keresztül csatlakozik a vízhűtéses zárt cellatesthez. Ennek két végéhez erősítik a fűtőáram vezetékeit. A grafitcsőbe egy 1-1,5 mm átmérőjű furaton lehet bejuttatni az 5-40 μL térfogatú mintát. A grafitcsövet védő argongázt a cella alján vezetik be. Az argon körbeveszi a grafitcsövet, beáramlik a mintaadagolóba furaton és a cső két végén távozik el. Így kívülről és belülről is megvédi a grafitcsövet. [39, 40, 41]

Ma már számítógéppel vezérlik a tápegységet. A grafitkemence fűtési fokozatainak megfelelően változó erősségű áramot vezetnek át a mintát tartalmazó grafitcsövön.



19. ábra: A grafitkemencés atomabszorpciós spektrométer fűtési programja [39]



12. kép: Unicam M series GF 95 grafitkemencés atomabszorpciós spektrométer KDV-KTVF Környezetvédelmi Laboratóriumában (Készítette: Buzetzky Dóra)

4.ICP-OES módszer

Ez a módszer a környezetvédelmi fémanalitika egyik leghatékonyabb módszere, ami szimultán multi elemes üzemmódban nagyszámú elem egyidejű meghatározását teszi lehetővé. A módszer elve: Az induktív csatolású plazmagerjesztésű optikai emissziós módszer 70-80 elem kimutatását, illetve mennyiségi meghatározását teszi lehetővé a plazmában keletkező, gerjesztett szabad atomok, illetve ionok fény emissziójának alkalmazásával.



13.kép: KDV-KTVF Környezetvédelmi Laboratórium VARIAN Liberty Series II ICP-OES készüléke (Készítette: Buzetzky Dóra)

A mintaoldat porlasztással aeroszollá alakítva, gázárammal juttatjuk az induktív csatolású plazmába (ICP), ahol a minta komponensei elpárolognak, atomizálódnak, a keletkező szabad

atomok, illetve ionok gerjesztődnek valamint az elemekre jellemző frekvenciájú (hullámhosszú) fotonokat bocsátanak ki. A plazma fény emisszióját spektrálisan felbontjuk, és az egyes elemek adott hullámhosszú spektrumvonalának intenzitását detektorok segítségével mérik. Az elemek mennyiségét ismert koncentrációjú oldatok segítségével végzett kalibrálással határozzák meg. Az oldatkoncentráció és a vonalintenzitás között széles tartományban lineáris összefüggés van. A vizsgált elemeket egyidejűleg, illetve egymást követően lehet meghatározni. [30, 31, 39]

A fémtartalom mérésére a Közép Duna-völgyi Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség Környezetvédelmi Laboratóriumában volt lehetőségem nyári gyakorlatom során. A gyógyvizekből az arzén, kadmium, króm (III+VI), nikkel, ólom, réz ETA-AAS módszerrel került meghatározásra. A vas és mangán koncentrációját ETA-AAS vagy ICP-OES módszerrel határoztuk meg. A módszer kiválasztásában az elemek koncentrációja játszott szerepet, hiszen az ICP-OES készülékkel nagyobb tartományban tudunk mérni. A cink meghatározása pedig grafitkemencés atomabszorpciós spektrométerrel történt.



20.ábra: Tenkei gyógyvíz fém tartalom eredményei

A Tenkén fellelhető gyógyvizek közül a kinti kút vizének (20. ábra) meghatározó fém komponense a vas. Méréshatár feletti értékeket a nikkel réz vas és mangán mutatott. A többi elem esetében nem volt mérhető érték. A vas és mangán koncentráció ICP készülékkel került meghatározásra.



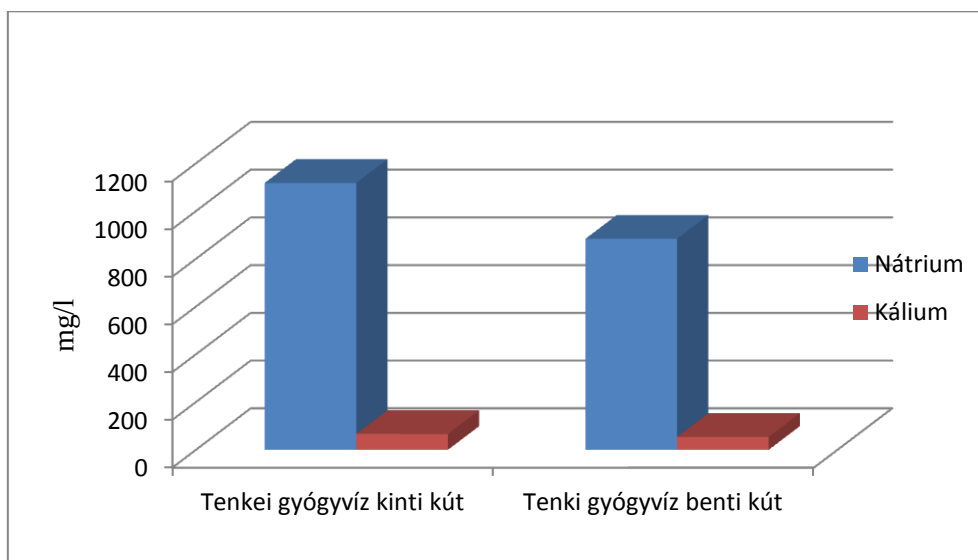
21.ábra: Tenke benti kútjában mért fémkoncentráció

A térségben a magas arzénkoncentráció okoz problémákat, mivel az Európai Unióhoz való csatlakozás következtében 50 µg/l –ről 10 µg/l-re csökkent a határérték. Az arzén elemi állapotban, vízben és emésztőnedvekben oldhatatlan, így nem mérgező. Az oldódó arzén vegyületek viszont mérgezőek. Vízben a hármas (arzéntrioxid) és az ötös (arzénpentaoxid) oxidációs számú arzénvegyületek, valamint ezek sói az arzenitek és arzenátok oldódnak. [42] Természetes arzén származhat vulkánkitörésből, erdőtüzekből, valamint a földtani közeg természetes arzén tartalmából. [43] A kőzetek arzéntartalma a geológiai értelemben fiatal eredetű, lapos mélyedésekben jellemző, melyekben a talajvíz lassan áramlik az utánpótlási terület felől a megcsapolási terület felé, illetve a jelentősebb geotermikus tevékenységű területeken. Az arzénnek mesterséges forrásai is lehetnek, mint a fosszilis energiahordozók elégetése (kőolaj, földgáz, szén), kipufogógázok, a bányászat valamint egyes növény védőszerek is tartalmaznak arzénvegyületeket. [43] A kinti kútban (20. ábra) mérés határ alatti volt az arzénkoncentráció. Tenke másik kútjában (21. ábra) már volt mérhető arzéntartalom, de ez megfelel a jogszabályban meghatározott határértéknek.

A vas és mangán meghatározása e kút esetében grafítkemencés módszerrel történt. A mangán kettő, négy és hét vegyértékű fém. Rideg, kemény, porrá törhető, ezüstfehér színű. Általában vassal fordul elő. Vízben oldott állapotban vagy lebegő anyagokhoz kötve lehet jelen. [44] A vas és mangán szervesetlen mikro szennyezők csoportjába tartoznak. A mikro szennyezők biológiailag nem, vagy nehezen bonthatók, tehát a szennyező forrástól a felszíni vizek közvetítésével gyakorlatilag változatlan formában jutnak el a későbbi vízhasználókhoz. A legnagyobb rizikófaktor, hogy többségük eltávolítsa hagyományos víztisztítás során nem

lehetséges. A vas, a mangán íz rontó hatásúak, legtöbbször oldott állapotban, a kőzetekből kioldódva kerülnek a vízbe. A vas és a mangán önmagában nem veszélyes közegészségügyi szempontból. Azonban ha hozzájuk oxigén társul, a víz zavarossá válik és a vasionok oxidációja révén kolloidális vas hidroxidion keletkezik. [45]

A cink, kadmium, króm, nikkel és ólom koncentrációja ebben az esetben is mérés határ alatti volt.



22.ábra: A vizsgált kutak nátrium és kálium tartalma

A 22. ábrán jól látható, hogy a kutak vizében a nátrium a meghatározó a lángatomabszorpciós vizsgálatok alapján. Továbbá az is megállapítható, hogy a gyógyvizek nátriumtartalma igen magas, amely azonos tendenciát mutat az ionkromatográfias vizsgálatok eredményeivel.

3.4.10. Radon meghatározása

A radon tartalom meghatározására az MTA Atommagkutató Intézet (ATOMKI) Környezetfizikai Tanszékén volt lehetőségem, Orec gyártmányú, nagy tisztaságú, germánium detektoros gamma-spektrométer segítségével. Alacsony háttérű gamma-spektrométer Canberra-Packard BE5030-7915-30ULB gyártmányú.

Az alacsony háttérű laboratóriumban elhelyezett, ólomárnyékolással és U-típusú kriosztáttal ellátott germánium detector számítógépvezérelt (szoftver: GENIE 2000), előerősítővel (2002CP) és digitális spektrumanalizátorral (DSA-2000) rendelkező modern, érzékeny berendezés.

A γ -detektor néhány paraméterét a következő táblázat szemlélteti:

3. táblázat: A γ -detektor néhány paraméterét [46]

Izotóp	^{55}Fe	^{241}Am	^{57}Co	^{60}Co
Energia (keV)	5,9	59,5	122	1332,5
FWHM (eV)	437	555	659	2025
FWTM (eV)	-	1024	1221	3799

A HpGe gamma-spektrometriai rendszerek a legjobban alkalmazható műszerek a gamma-sugárzó izotópok minőségi analíziséhez. A jeldetektálás nagytisztaságú germánium félvezető detektor végzi, amelyet folyékony nitrogénnel hűtenek. A háttérsugárzást ólom árnyékolás hatékonyan csökkentik a detektor körül. A minta mennyiségétől, fajtájától függően választható meg a mérőedény és a mérési geometria, köztük a szokásosan alkalmazott Marinelli-edény. A detektort nagyfeszültségű tápegység táplálja. a detektált jel előerősítőn keresztül digitális spektrometriai erősítőbe kerül, ahonnan jelformálás után a sokcsatornás analízátorba jut. Az analízátor a beérkező jeleket energia szerint csoportosítja, így kb. 8192 csatornában gyűjtött jelekből alakul ki a minta spektruma. A mérések szervezését, az adatok gyűjtését, a kalibrációkat, a kiértékeléseket a Genie 2000 program segítségével lehet elvégezni. [46,47]

A kinti kút radon tartalma 1,822 Bq/l, míg a benti kút esetében 3,88 Bq/l. A kutak vízének radonkoncentrációja sehol sem haladta meg az Európai Unió által ajánlott 100 Bq/l-es egészségügyi határértéket.

Az alfa-sugárzást kibocsátó radongáz-tartalmú ásványvizek meglehetősen ritkán fordulnak elő. A radon részben a bőrön keresztül, részben belégzés útján jut be a szervezetbe, és jól beépül a szövetekbe. A radon hatására az erek kitágulnak, és erős fájdalomcsillapító hatásuk is van. A zsírszövetbe, az idegszövetbe, a folyadékokba és a mellékvesékbe épül be, de viszonylag hamar kiürül a szervezetből. [68]

3.5. Maucha-féle csillagdiagram

A természetes vizek kémiai jellegét elsősorban a vízben oldott sók döntő hányadát képviselő nyolc ion, az ún. makroionok (négy kation: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; ill. négy anion: CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) határozzák meg.

A vizek ionösszetételét ionkromatográfiával határoztam meg. Majd ezt követően Maucha féle csillagdiagramban ábrázoltam a különböző vizek ionösszetételét, amely segítségével vizuálisan is jól érzékelhető a vízminőségbeli eltérés egyes minták esetén. Ezek a csillagábrák jól segítik a kémiai minősítést és a gyors összehasonlítást. Szemléltetésképpen a 24. ábra mutatja be a diagramban általánosan feltüntetett ionokat. A Maucha-diagramban 4 kation: K^+ ,

Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , illetve 4 aniont tüntetnek fel: SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Ezek a gyógyvizek esetén fontos minősítő paraméterek. [64]

A nátrium és a kálium az alkálifémek közé tartozik. Mindkettő jól oldódik vízben.

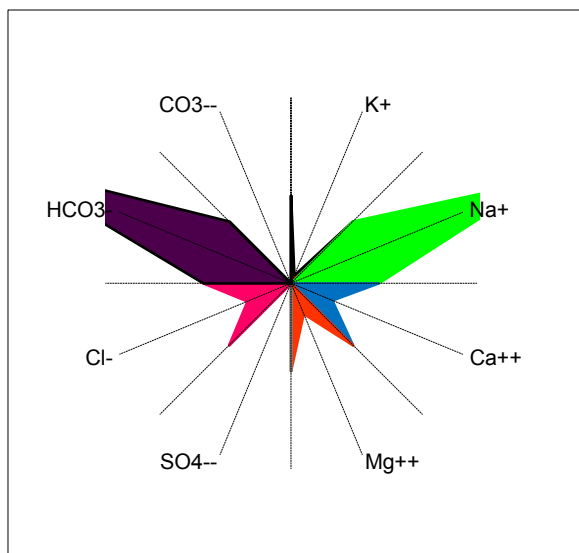
A nátrium általában egy vagy több nagyságrenddel nagyobb mennyiségben fordul elő, mint a kálium. A kalcium és a magnézium az alkáliföldfémek közé tartozik. Vegyületeik közül a karbonátok és a foszfátok vízben alig, vagy egyáltalán nem oldódnak. A karbonát és a hidrogén-karbonát fontos komponensei a széndioxid-rendszernek, aminek a működését néhány fontos törvényszerűség jellemzi: karbonát és szabad széndioxid egyidejűleg nem lehet jelen. A klorid vízben igen jól oldódó halogén ion. A szulfát a természetes vizekben a második vagy harmadik legnagyobb mennyiségben jelen lévő anion. A felszíni vizek túlnyomó többségére a kalcium- és a hidrogénkarbonát-dominancia jellemző. A kémiai összetevők grafikus, illetve látványos megjelenítésére többféle módszer terjedt el a szakirodalomban.

Zaporoze tanulmányában összesítette a víz kémiai adatainak megjelenítésére használt módszereket és azok lehetséges alkalmazhatóságát. Az adatok grafikus megjelenítési formái lehetővé teszik a mért paraméterek egyszerű és gyors összehasonlítását különböző vízmintákra vonatkozóan.

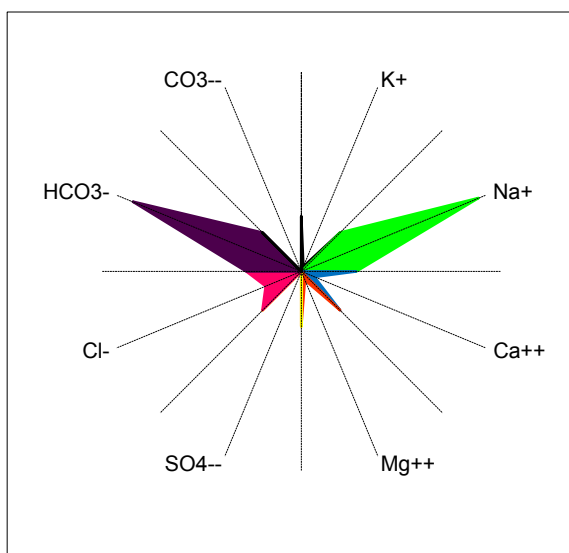
A grafikus megjelenítési formák közül a legnépszerűbbek:

- ◆ Collin-féle-diagram
- ◆ Maucha-féle csillagdiagram
- ◆ Stiff-diagram

A dolgozatomban a Maucha-féle csillagábra elemzésével foglalkoztam. A nyolc makroion (négy kation: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; ill. négy anion: CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) mennyiségét egyenérték-százalékban fejezzük ki, s ezeknek az értékeknek a felhasználásával ún. csillagábrát szerkeszthetünk. A csillagábra szerkesztéséhez használt kör sugara arányos a víz összes ion-koncentrációjával, a 30 egyenérték-százalékot meghaladó mennyiségben lévő ionok pedig a víz típusát meghatározó ún. uralkodó kationok, ill. anionok. Az egyéb, de a vízben általában kisebb mennyiségben jelen lévő elemek közül természetes vizeinkben igen soknak komoly jelentősége van, elsősorban az élővilág szempontjából. Ilyen például a vas, szilícium illetve a mikroelemek. A csillagábra csak a víz valós összetétele alapján szerkeszthető, átlagos összetétel ábrázolására nem alkalmas. [48-62]



23. ábra: Tenkei gyógyvíz kinti kútja



24. ábra: Tenkei gyógyvíz bent kútja

A csillagdiagramok kapcsán elmondható, hogy a kutak vizeiben a meghatározó kation a nátrium, míg az uralkodó anion a hidrogén karbonát. Karbonát-iont nem tartalmaznak az általam vizsgált vizek, amely egyezést mutat a lúgosság eredményeivel. Ezek a csillagábrák jól segítik a kémiai minősítést, nagyon jól reprezentálják a domináns ionokat és gyors összehasonlítást tesznek lehetővé.

4. Következtetések és javaslatok

Az általam vizsgált kutak vizét a lakosság előszeretettel fogyasztja. Ezért is tartottam fontosnak a vizek vizsgálatát. A dolgozatom elkészítése során tanulmányoztam a nemzetközi és a hazai szabályozásokat a felszín alatti vizekre vonatkozóan. Terepi és laboratóriumi méréseket végeztem.

Terepi méréseket a MultiLine P4 mérőműszerrel végeztem el. Ezen belül pH, fajlagos elektromos vezetőképesség, sótartalom, oldott oxigén és redoxifeszültség mérésére volt lehetőségem. A mérések során kapott eredmények többsége megfelelt mind a romániai, mind a magyarországi határértékeknek. A hőmérsékletet és a vizek színét, szagát a helyszínen határoztam meg. Az általam vizsgált kutak vizének hőmérséklet értékei közel azonosak voltak, ami természetes a rétegvizek esetében. A tenkei gyógyvizeknek jellegzetes íze és szaga van. A kutak vizeinek pH értéke megfelelt mind a magyar mind a román határértékeknek. A redoxi feszültség alapján elmondható, hogy a tenkei gyógyvizek oxidáló hatást mutattak. A tenkei gyógyvízből vett vízminták vezetőképességei igen magasnak adódtak. A Tenkei gyógyvíz vízmintáinak sótartalma egyezést mutat ugyanezen vízminták vezetőképesség értékeivel, hiszen a gyógyvizeknek igen magas volt a vezetőképessége, és a nagy vezetőképesség nagy mennyiségű oldott só jelenlétére utal.

A Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszékének segítségével lehetőségem nyílt a kutak vizének analitikai célú vizsgálatára.

Lúgosságot, zavarosságot mértem, amely során elfogadható értékeket kaptam, nem tapasztaltam semmilyen szokatlan változást. A gyógyvizek magas lúgosság értékeket kaptam, ebből következtetni lehet a magas hidrogén-karbonát koncentrációra. Az ionkromatográfiás vizsgálatok eredményei egyezést mutattak a vezetőképesség értékeivel.

Nyári gyakorlatomat a Közép Duna-völgyi Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség Környezetvédelmi Laboratóriumában töltöttem. Gyakorlatom során a vízmintákból fémtartalmat, összes keménységet és a nitrogén-háztartás komponenseit vizsgáltam

Az arzén tartalomra változó értékeket kaptam, tehát feltehetően más-más rétegből származnak a vizek. A vas és mangánról elmondható, hogy együtt jelennek meg a vizekben, ez néhány esetben eltért a gyakorlattól. Továbbá az is megállapítható, hogy a gyógyvizek nátriumtartalma igen magas értéket mutattak, amely azonos tendenciát mutat az ionkromatográfiás vizsgálatok eredményeivel.

Nitrát- és nitrittartalom vizsgálatok során méréshatár alatti értékeket kaptam. Az ammónium-ion esetében tapasztaltam határérték túllépést. A határérték túllépés oka feltehetően az, hogy a talajvíz keresztszennyezi a kutak vizét. A csatornázás hiánya miatt szennyeződhetett a talajvíz. A határérték túllépés másik lehetséges oka a szennyezőanyag leszivárgás a csövek mentén. Tudomásom szerint a kutak nem védőcsövesek, ezért a csövek korrodálódása is elképzelhető.

Lehetne folyamatos monitoring, így a lakosok biztosak lehetnének a víz minőségében. A víz keresztszennyezését meg kellene akadályozni, esetleg új kutakat kellene fúrni. Az egyik legfontosabb cél, hogy a kutak vizének jelenlegi állapota tovább ne romoljon, az Önkormányzat fordítson figyelmet a kutak karbantartására.

5. Összefoglalás

Napjainkban nagyon fontos a vizek minősége, alkalmassága a fogyasztásra. A víz nélkül nincs élet. Ivóvízfogyasztásra elsősorban felszín alatti vizeket használunk, így ezek minőség ellenőrzése rendkívül fontos.

A dolgozatom elkészítése során tanulmányoztam a nemzetközi és a hazai szabályozásokat a felszín alatti vizekre vonatkozóan. Első részében bemutattam a szakirodalmi és jogszabályi háttérrel. Második részében ismertettem az általam elvégzett méréseket. Terepi és laboratóriumi vizsgálatokat végeztem.

Terepi méréseket a MultiLine P4 mérőműszerrel határoztam meg. Ezen belül pH, vezetőképesség, sótartalom és redoxifeszültség mérésére volt lehetőségem. A mérések során kapott eredmények megfeleltek mind a romániai, mind a magyarországi határértékeknek. Ezen felül mértem vízhozamot.

A laboratóriumi vizsgálatok során lúgosságot, zavarosságot, összes szerves széntartalmat, fémtartalmat és a nitrogén háztartás komponenseit határoztam meg. Továbbá ionkromatográfiás vizsgálatokat végeztem.

Javaslatot tettem a folyamatos monitoring kialakítására. Remélhetőleg a közeljövőben történnek intézkedések az általam vizsgált vizek minőségének megóvása érdekében. Mivel a kutak lezárása nagy felháborodást váltana ki a lakosság körében. A vizsgált kutak már évtizedek óta ékesítik Tenkét.

A kutak többségének vizét a lakosság nagy része fogyasztja, ezért is szeretném a vizek további komponenseit meghatározni, hogy pontosabb képet kaphassak Tenke és térsége felszín alatti vizeinek állapotáról és azok használhatóságáról. További céljaim között szerepel a vízminőség paramétereinek vizsgálata a tárolás idejének és körülményeinek függvényében.

6. Felhasznált Irodalom

- [1] Lovelock, James: Gaia. Oxford University Press, 1979
- [2] Barótfi István: Környezettechnika Mezőgazda kiadó, Budapest, 2000
- [4] Liebe Pál: VITUKI tájékoztató, Felszín alatti vizeink II. A környezetvédelmi és vízügyi Minisztérium megbízásából, 2006
- [5] Cserny Tibor. Víz és környezetföldtan. Ny-Magyarországi Egyetem, Oktatási segédanyag. Sopron 2008
- [6] Dr.Thyll Szilárd: Vízszennyezés- vízminőségvédelem, 1998
- [7] Fórián Sándor: Vízgazdálkodás és vízminőségvédelem, DE- MK, Debrecen, 2011
- [10] Dr. Bodnár Ildikó, Fórián Sándor (2009): A termálvíz hasznosítása és környezetvédelmi vonatkozásai, oktatási anyag, TPF-CFCU, 108-1-F1 sz. pályázat; Debreceni Egyetem, Műszaki Kar
- [15] Bodnár László: Az idegenforgalom hazai és nemzetközi vonatkozásai , Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005
- [16] Skita Diána: Európa gyógyvizeinek bemutatása, egy telephely részletes feldolgozása, beszámoló, Kós Károly M vészeti Szakképz Iskola, Debrecen, 2008
- [17] Fodor Ferenc: Az elnemsodort falu Kapitális Kft., Debrecen, 2009.
- [19] Jakó Zsigmond: Bihar Megye a török pusztítás előtt – Telep. és népességtört. ért., 5., 424 o., Budapest, 1940
- [20] Pauca, M.: Geologia si geneza apelor minerale de la Tinca – Nymphaea,IV., 5–15, Oradea 1976
- [21] Petrescu, I., Mészáros, N., Wanek, F., Ianoliu, C., Codrea, V., Blidaru, I.,Aavram, R. Barbu, O. (1988): Recherches géologiques sur le Néogène du forage hydrogéologique 1A Tinca – Bihor (Ouest de la Roumanie) – Stud.Univ. Babe\–Bolyai, geol.–geogr., XXXIII/1., 3–18, Cluj-Napoca.
- [22] Fábián József –Tenkei magyarok, Literator Kft. Nagyvárad, 2003
- [23] Csák Kálmán jegyzetei
- [28] Bender T.- Halmy L.- Kator M.: Pharmindex Rehabilitációs- és Balneoterápia, Wellness In: Balneoterápiai alapfogalmak, Orvosi rehabilitáció céljából társadalombiztosítási támogatással igénybe vehető gyógyászati ellátásokról CMPMedicia Információ Kft., Budapest, 2005
- [29] Lévai Tibor: Analitika I. Környezetvédelmi Minisztérium, 1999
- [30] Bodnár Ildikó: Környezet analízis I., oktatási segédlet, DE-MK, Debrecen, 2010

- [31] Dr. Bodnár Ildikó: Általános kémia III., oktatási segédlet, DE-MK, Debrecen, 2010.
- [32] Dr. Bodnár Ildikó: Vízgazdálkodás- és vízminőségvédelem II. oktatási segédlet a laboratóriumi gyakorlathoz, DE- MK, Debrecen, 2011.
- [33] Dr. Barkács Katalin, Dr. Bartholy Judit, Dr. Kiss Keve Tihamér, Dr. Nagy Mária, Dr. Pongrácz Rita, Dr. Salma Imre, Dr. Sohár Pálné, Dr. Tóth Bence: Környezatkémia Typotex Kiadó, 2012 ISBN 978-963-279-543-0
- [34] Dr. Bodnár Ildikó: Műszerleírások oktatási segédlete, DE-MK, Debrecen, 2010
- [36] Spectronic Unicam, Unicam UV Series Spectrometers Installation & Maintenance Manual. Unicam Limited, Spectronic Unicam, Mercers Row, Cambridge CB5 8 HY, United Kingdom, 2000
- [37] belső anyag
- [38] Záray Gyula: Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémia Kiadó, Budapest, 2006
- [39] J. Posta: Atomabszorpciós spektrometria. Kempelen Farkas Digitális Tankönyvtár
- [40] Pokol György- Statisz Janisz: Analitikai kémia I., Műegyetem Kiadó 2000
- [41] Burger Kálmán. : Az analitikai kémia alapjai, Kémia és műszeres elemzés, Semmelweis Kiadó, 1999
- [42] Péntes András: Halálos mérge, vagy a hosszú élet titka ?! Magyar Kémikusok Lapja 2009
- [43] Horváth Balázs: Az arzén egészségre gyakorolt hatása. VIII Környezettudományi Tanácskozás.
- [44] Takács Sándor: Nyomelemek nyomában. Medicina Könyvkiadó, Budapest 2001
- [45] Szűcs Péter - Sallai Ferenc – Zákányi Balázs - Madarász Tamás: Vízkészletvédelem a vízminőség- védelem aktuális kérdései. Miskolc. Bíbor Kiadó, 2009
- [48] Sadashivaiah, C. R. Ramakrishnaiah and G. Ranganna (2008): Hydrochemical Analysis and Evaluation of Groundwater Quality in Tumkur Taluk, Karnataka State, India, Int. J. Environ. Res. Public Health
- [49] Zaporozee, A. (1972): Graphical interpretation of water quality data, Groundwater
- [50] Hem, J. D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, USGS Water Supply Paper
- [51] Maucha, R. (1940): The graphic symbolization of the chemical composition of natural waters, Hiderol, Kozlony
- [52] Stiff Jr., H. A. (1940): The interpretation of chemical water analysis by means of patterns, J. Petrol. Technol.

- [53] Subramanian Hydro geological studies of the coastal aquifers of Tiruchendur, Tamil nadu. PhD thesis, Manonmanian sundaranar University, Thirunelveli
- [54] M. Silberbauer (1997): The application of geographic information systems to water quality monitoring, Remote Sensing and Geographic Information Systems for Design and Operation of Water Resources, Systems (Proceedings of Rabat Symposium S3, April 1997). IAHS Publ.
- [55] Enrique Portugal, Georgina Izquierdo, Alfred Truesdell, Julio A'lvarez (2005): The geochemistry and isotope hydrology of the Southern Mexicali Valley in the area of the Cerro Prieto, Baja California (Mexico) geothermal field, Journal of Hydrology
- [56] Ata Shakeri, Farid Moore, Mazda Kompani-Zare (2008): Geochemistry of the thermal springs of Mount Taftan, southeastern Iran, Journal of Volcanology and Geothermal Research
- [57] Qinghai Guo, Yanxin Wang, Wei Liu (2009): Hydrogeochemistry and environmental impact of geothermal waters from Yangyi of Tibet, China, Journal of Volcanology and Geothermal Research.
- [58] F. Tassi, C. Martinez, O. Vaselli, B. Capaccioni, J. Viramonte (2005): Light hydrocarbons as redox and temperature indicators in the geothermal field of El Tatio (northern Chile), Applied Geochemistry.
- [59] Gültekin Tarcan, Ünsal Gemici (2003): Water geochemistry of the Seferihisar geothermal area, Izmir, Turkey, Journal of Volcanology and Geothermal Research
- [60] Fransiskus Sugiaman, Eugene Sunio, Philip Molling, James Stimac (2004): Geochemical response to production of the Tiwi geothermal field, Philippines, Geothermics
- [61] Alberto Bencini, Vittorio Duchi, Antonio Casatello, Nikolaos Kolios, Michalis Fytikas, Luca Sbaragli (2004): Geochemical study of fluids on Lesbos island, Greece, Geothermics
- [62] F. Parelo, A. Aiuppa, H. Calderon, F. Calvi, D. Cellura, V. Martinez, M. Militello, K. Vammen, D. Vinti (2008): Geochemical characterization of surface waters and groundwater resources in the Managua area (Nicaragua, Central America), Applied Geochemistry
- [63] A vizsgálataim során alkalmazott szabványok listája:
- MSZ ISO 7027:1992 A víz zavarosságának meghatározása
 - MSZ 448-46:1988 Ivóvízvizsgálat. Mintavétel és tartósítás
 - MSZ 1484-3 Vízvizsgálat Az oldott, a lebegő anyagokhoz kötött és az összes fémtartalom meghatározása AAS- és ICP-OES- módszerrel
 - MSZ ISO 7150-1:1992 Magyar Szabvány: Az ammónium meghatározása vízben

- MSZ 1484-13:2009 Magyar Szabvány: A nitrát- és a nitrittartalom meghatározása spektrofotometriás módszerrel
- MSZ 1484-13:2009 Magyar Szabvány: A nitrát- és a nitrittartalom meghatározása spektrofotometriás módszerrel

[66] Braun Mihály, Kovács Piroska, Margitai Zita, Hubay Katalin, Baranyai Edina: A környezet analitika szerves kémiai módszerei, 2012, Debreceni Egyetem Szerves és Analitikai Kémiai Tanszék

[3] www.kvvm.hu/szakmai/karmentes/kiadvanyokkarmfuzet/karmfuzet5-4
(letöltés ideje: 2011.10.19, 21:45)

[8] www.eudovizig.hu/felszin-alatti-vizek.hu (2012.10.21)

[9] <http://www.valtozovilag.hu/qk/G.htm> (2012.09.20.)

[11] http://hu.wikipedia.org/wiki/Magyarorsz%C3%A1g_gy%C3%B3gyvizei20 (2013.10.02, 10:20.)

[12] www.termalfurdo.net (2013.10.10. 21:34)

[13] http://www.titzala.hu/letolt/Boronkay_Termal_es_gyogyturizmus.pdf

[14] <http://www.webbeteg.hu/cikkek/egeszsegturizmus/1738/gyogyvizeinkrol> (2013.09.12., 17:55)

[18] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Tenke> (2011.09.20. 14:50)

[24] www.fsz.bme.hu/hungary/budapest (2013.08.10.)

[25] www.findarticles.com/p/articles/mi-m/309/is_2_38/ai_8051665 (2013.11. 01.)

[26] www.gotohungary.com/spa/spa2.shtm/ (2012.12.12., 19:23)

[27] <http://www.erdely.ma/turizmus.php?id=14363&autoid=20862&year=2007&month=03&day=03&what=archivum> (2013. 04.10., 13:23)

[35] http://www.italipar.hu/archivum/2007_3/46_52.pdf (2013.05.15., 16:45)

[46] http://www.atomki.hu/hekal/muszaki_hatter/alacsony_hatteru_hu.html (2013.05.16., 18:08)

[47] http://www.mecsekerc.hu/doku/felhasznalasi_szabalyzat.pdf (2013.10.13., 12:21)

[64] http://www.kepzesevolucioja.hu/dmdocuments/4ap/14_1223_032_101115.pdf
(2013.11.01., 14:50)

[65] www.dwa.gov.za (2013.06.12, 14:42)

[67] http://www.ferto-neusiedlersee.hu/pdf/vizkemia_osszefoglalo.pdf (2011.09.21., 15:07)

[68] <http://www.gyogyklaszter.hu/info/szolgaltatasok/gyogyvizek/> (2013. 11.13. 23:15)