

AZ ÖNTÖZŐVIZEK ARZÉNSZENNYEZŐDÉSÉNEK VIZSGÁLATA ÉS SZÜRÉSI LEHETŐSÉGEI**LANTOS FERENC¹, HASEBE TOSHIAKI², HORVÁTH DÁNIEL², BAGI ESZTER³, SZAKÁL ZSUZSA¹**¹Szegedi Tudományegyetem Növénytudományi és Környezetvédelmi Intézet²S-Metalltech98 Kft.³Szegedi Tudományegyetem Studium Generale Alapítvány

E-mail: lantos@mgk.u-szeged.hu

A növénytermesztés alapvető követelménye, hogy szennyező anyagoktól mentes, biztonságosan fogyasztható mezőgazdasági terméket állítson elő. A növények terméseiben viszonylag könnyen akumulálódhatnak azok a szennyező anyagok, amelyeket az öntözővízzel együtt vesz fel a növény. A Dél-Alföld talajainak, felszíni és felszín alatti vízkészletének arzénszennyezettsége igen magas koncentrációt mutat, ami már meghaladja az EU által megszabott határértéket. Ezért vált indokolttá az öntözővizek arzénszennyeződésének csökkentése. Megfigyeléseinket a Dél-Alföld két erősen arzénszennyezett területén, Mezőkovácsházán és Fábiansebestyénben állítottuk be, mindkét helyen étkezési paprika és paradicsom kultúrák hajtásában a 2013. és a 2014. esztendő nyári hajtási időszakában. A japán technológiával előállított cérium-hidroxid adszorbens igen nagy hatékonysággal tudta lekötni az arzént az öntözővizekből, ezáltal a termésekben lényegesen alacsonyabb mértékű lett a szennyeződés.

BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

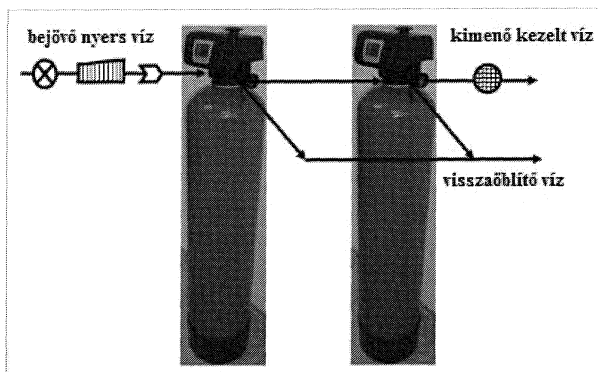
A 21. század egyik globális problémája az ivó- és öntözővizek szennyeződésének megakadályozása, valamint tisztaságuk megőrzése. A Földön közel 140 olyan országot tart számon a WHO, ahol az arzénnal szennyezett felszíni és felszín alatti vizek arzénkoncentrációja kimagaslóan magas. A világon mintegy 140 millió ember fogyaszt ilyen ivóvizet. Az öntözött mezőgazdasági területeken nagy veszélyt jelent a növények arzén- és más nehézfém-szennyeződésének lehetősége, főleg a különböző peszticidek által akumulálódott arzénszármazékok miatt. Például az ólom-hidrogén-arzenát (PbHAsO_4) egy korábban a gyümölcsfák védelmére használt rovarirtó szer hatóanyaga volt, de a vele dolgozók kimutatható agykárosodása miatt betiltották (NORDSTROM, 2002). A témában hasonló tényeket közöl ERDÉLYI (1991), aki megállapította, hogy a talajvíz arzénszennyezettsége a szénertüvekből, ipari hulladékelepekről, peszticidekből, illetve az arzén meddőhányókból származik. A probléma tehát leginkább emberi tevékenységek eredője. A 20. század második felében a nátrium-metil-arzenát (MSMA, $\text{CH}_3\text{AsNaO}_2$) és dinátrium-metil-arzén (DSMA, $\text{CH}_3\text{AsNa}_2\text{O}_3$), azaz kevésbé mérgező organikus formák váltották fel az ólom-arzenátot a mezőgazdaságban (FINNEGAN és CHEN, 2012). A réteg alatti és felszíni vizek megengedhető arzénkoncentrációja azonban érdekes változásokon ment keresztül. A probléma feltárása idején az ivóvíz megengedett legnagyobb arzénkoncentrációja 1958-ban $200 \mu\text{g/l}$, az 1970-es évektől $50 \mu\text{g/l}$ volt, és napjainkra $10 \mu\text{g/l}$ értékre szigorodott. Hazánk dél-alföldi régiójában, főleg Csongrád és Békés megyében a dunai eredetű üledék függőleges szelvényében 570 m mélységig nagy arzéntartalom jellemzi a rétegvizet, például Szegeden és környékén $75 \mu\text{g/l}$ (MOLNÁR, 1988). Az arzénszennyezettség megfékezése humán egészségügyi szempontból is kimagasló jelentőségű. Többéves indiai kutatások kimutatták, hogy az arzénnal szennyeződött vizet fogyasztó lakosság szervezetében kialakult bőrrákot az akumulálódott arzén okozta (CHAURASIA et al., 2012).

Az arzén (As) félfém, rendszáma 33, fajlagos tömege $5,73 \text{ g/cm}^3$, fajhője $0,083 \text{ }^\circ\text{C}$. Az arzén a földkéregből ered, szerkezeti mozgások és vulkáni működés során, főleg a magmás kőzetekkel jutott a felszínre (VARSÁNYINÉ, 1988). A magmás kőzetek átlagos, természetes arzéntartalma $1,8 \text{ ppm}$, míg az agyag és agyagpaláké $9,0 \text{ ppm}$ (HEM J. D., 1985). A szervesetlen arzénnek két formája van, az arzenát (AsV), valamint az arzenit (AsIII). Ezeket a növények a gyökéren keresztül könnyen felszívják, majd a sejtekben átalakulnak egy sokkal toxikusabb formává. Mindkét arzénszármazék megzavarja a növények metabolizmusát, de egymástól eltérő módon (PAIS, 1980; FINNEGAN és CHEN, 2012). Az arzénmentesítés hatékony szűrésére jelenleg a koagulációs, az adszorpciós, a membrántechnológiára alapozott, valamint a fordított ozmózis eljárások ismertek (TÖRÖK, 2011; CHAURASIA et al., 2012). A Japánban kidolgozott és szabadalmaztatott cérium-hidroxid $[\text{Ce}(\text{OH})_3]$ arzénmentesítő eljárás az adszorpciós eljárások közé tartozik. A cérium-hidroxid fehér színű, vízben nem oldódó, nagy tisztaságú szilárd anyag (KRAGTEN et al., 1978). Az arzénmentesítés során a nyers vizet két sorba kötött szűrőtornyon vezetik át, amelyek az adszorbens anyaggal

(cérium-hidroxid) vannak kibélelve. A tornyok szűrőkapacitása korlátozott, ezért amikor elérik az első torony kapacitásának felső határát, regenerálják az adszorbenst, mialatt a második szűrőtorny teljes kapacitással működik (1. kép, 1. ábra). Ez lehetővé teszi a rendszer folyamatos és gazdaságos működtetését. A korábban beállított kísérletek az igazolták, hogy a cérium-hidroxid adszorbens folyamatosan a megengedett koncentráció alá csökkenti a víz arzéntartalmát, és ezt a képességet 7 évig folyamatosan megtartja (S-METALLTECH'98 Kft.).



1. KÉP Alkalmazott kéttornyos cérium-hidroxid arzénszűrő berendezés (fotó: Lantos, 2013).

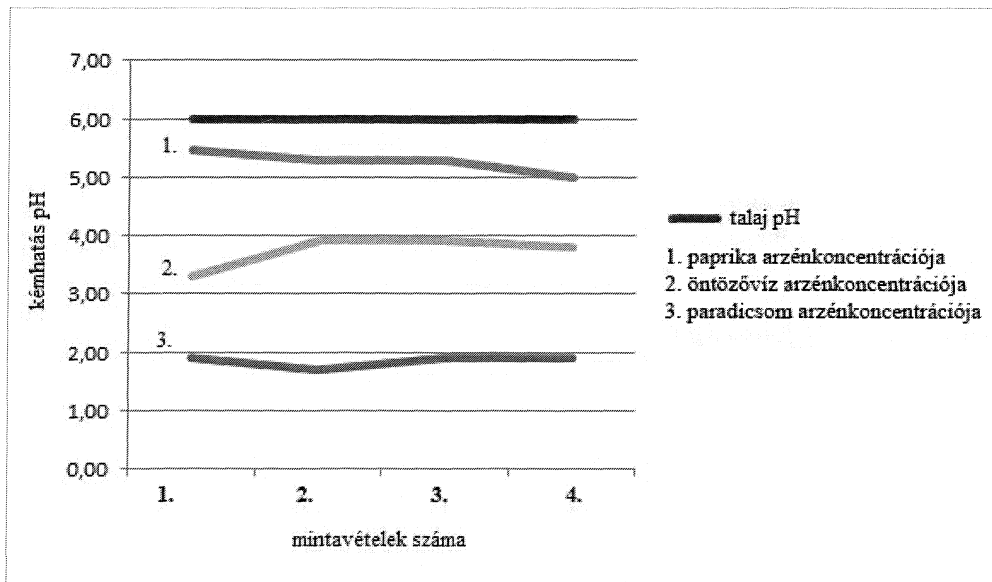


1. ÁBRA A kéttornyos cérium-hidroxid vízsűrő berendezés működési elve

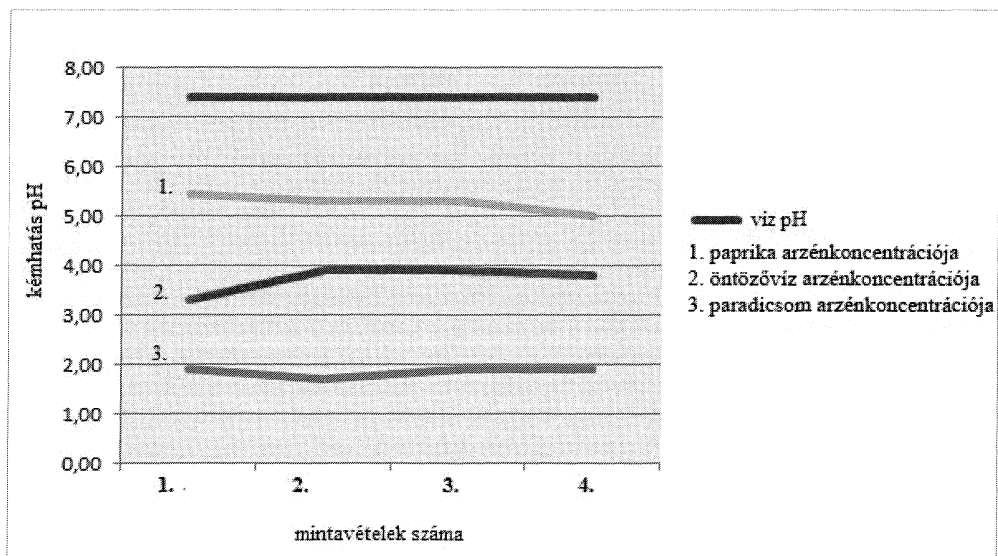
ANYAG ÉS MÓDSZER

Kutatásainkat a Dél-Alföld két, a kritikus arzénszennyezettségű kategóriába sorolt termőterén, Mezőkovácsházán a 2013-as, majd Fábiansebestyénben a 2014-es esztendő nyári hajtási időszakában hajtottuk végre. Mindkét termőhelyen fóliaborítású termesztőberendezésekben paradicsom (*Solanum lycopersicum* Mill.) és étkezési paprika (*Capsicum annuum* L.) kultúrákban végeztük el vizsgálatainkat. Az arzénkoncentrációt meghatározó méréseinket Mezőkovácsházán, akkreditált laboratóriumban, növényfajonként 4-4 különböző növényen, eltérő időszakokban termelt (biológiai érés állapotban), 4-4 termés átlagában végeztettük el. A laboratórium az arzénkoncentráció meghatározására az MSZ EN 14627:2005 6.1. szakasz atomabszorpciós spektrofotometria-láng hibridképzés módszerét alkalmazta. Megfigyeléseink során külön arzénkoncentráció-méréseket végeztünk a cérium-hidroxid által szűrt, illetve a szűretlen vízzel öntözött kultúrák terméseiből. A termőhelyek fűrt kútjaiból a vizsgálatok előtt vízmintákat vettünk, melyeket QUICK II. arzén gyorseszét segítségével a helyszínen elemeztünk. Később a laboratóriumi módszerrel összehasonlítást végeztünk a szűrt és a kezeletlen öntözővizek arzéntartalma között. A termőhelyeken az öntözővíz szűrésére két szűrőtornyos rendszert alkalmaztunk. A vízsűrés időtartamát mindkét

esetben három szakaszra osztottuk, melyek meghatározók voltak a szűrőanyag regenerálásában, illetve a szűrőtornyok cseréjének időpontjában. A vizsgálat során ellenőriztük a termőtalajok és az öntözővizek pH értékét. Megfigyeléseink a cérium-hidroxid szűrőanyag arzénkötő képességének vizsgálatára, valamint a zöldségnövények által felvett és a termésben akumulálódott arzénkoncentráció meghatározására irányultak. A vizsgált anyagok arzéntartalmát a talaj- és a víz pH értékeinek összefüggésében vizsgáltuk (2-3. ábra).



2. ÁBRA A vizsgált minták arzéntartalma a talaj pH összefüggésében (2013-2014. adatok).



3. ÁBRA A vizsgált minták arzéntartalma az öntözővíz pH összefüggésében (2013-2014. adatok).

EREDMÉNYEK

A kezeletlen, 3,8 µg/l arzéntartalmú vízzel öntözött zöldségnövények terméseiből kimutatott arzénkoncentráció mértéke növényenként – termőhelyektől függetlenül a 2013 és 2014-es esztendőket összesítve – közel azonos, ugyanakkor növényfajonként lényegesen eltérő szintet mutatott. A kéttornyos berendezéssel tisztított vízzel öntözött növények esetében alacsonyabb koncentrációban mutattuk ki a termésben az általuk felvett és a termésben akkumulálódott arzént, mint a kezeletlen vízzel öntözött növényeknél. Mivel a kapott eredmények az azonos anyagok között nem voltak szignifikánsan eltérők, ezért az 1. táblázat a két év, és a két termőhely mérési eredményeinek összesített átlagértékeit mutatja. Ugyanakkor a termőterületeken a cérium-hidroxid adszorbens által szűrt öntözővizek arzéntartalma lényegesen csökkenést mutatott a szűretlenhez képest (1. táblázat). Az általunk vizsgált anyagokból kimutatott arzénkoncentrációk egyik esetben sem haladták meg az EU által megszabott legmagasabb, 10 µg/l-es szintet. A termőterületek víz- és talaj pH értékei közel azonos értékeket mutattak (víz: 7,2-7,4; talaj: 6,0-6,8) megközelítően semleges átlaggal.

A CÉRIUM-HIDROXID ADSZORBENS HATÁSA A VIZSGÁLT ANYAGOK ARZÉNTARTALMÁRA 1. táblázat

VIZSGÁLT ANYAGOK	KEZELT ANYAGOK ARZÉNTARTALMA	KEZELETLEN ANYAGOK ARZÉNTARTALMA
Öntözővíz	1 µg/l	3,8 µg/l
Étkezési paprika (<i>Capsicum annum L.</i>)	1 µg/kg	5,2 µg/kg
Paradicsom (<i>Solanum lycopersicum L.</i>)	0,02µg/kg	1,9 µg/kg

MEGVITATÁS

BERGMANN (1979) megállapítása szerint a semleges, illetve ahhoz közeli kémhatáson a nehézfémek ionjai kevésbé aktívak, így nehezen mennek oldatba. Felvételük és akkumulációjuk viszonylag csekély mértékű az arzénszennyeződéssel szemben ellenálló növényekben. A gyengén toleráns növényekben azonban könnyen kárt tehet az arzén, mivel ez a növény számára nem esszenciális. Kísérleti megfigyeléseink azt igazolták, hogy a paprika nagyobb, a paradicsom kisebb mértékben, de a semleges pH értéken is képes az arzén felvételére. Ugyancsak képes az öntözővíz is fertőződni arzénnal a nem savanyú pH szinten. A két termőterületről kapott eredményeink OVERCASH és PAL (1979), MORRIS és SWINGLE (1927), valamint LIEBIG (1966) megállapításait igazolták, melyek alapján a paradicsom erősen toleráns, az étkezési paprika ugyanakkor érzékenyebb az arzén felvételére és annak akkumulációjára.

A kettős szűrőtornyos technológia alkalmazásában a cérium-hidroxid adszorbens által megszárt anyagok arzéntartalma átlag 1/4-1/5-ére csökkent, de a degresszió mértéke a paradicsom esetében ennek duplája volt. Ez azt jelentheti, hogy a mindenkori megengedett érték feletti arzénszennyeződés esetén is nagy hatásmechanizmussal kötheti meg a cérium-hidroxid adszorbens az arzént. Alkalmazása biztonságos lehet a zöldségnövények és az öntözővíz arzénszennyeződése ellen.

INVESTIGATION OF FILTERING SYSTEMS OF ARSENIC CONTAMINATED IRRIGATION WATERS

LANTOS, F.¹, HASEBE, T.², HORVÁTH, D.², BAGI, E.³, SZAKÁL, ZS.¹

¹University of Szeged, Institute of Plant Science and Environmental Protection

²S-Metalltech98 Kft.

³University of Szeged, Studium Generale Foundation

E-mail: lantos@mgk.u-szeged.hu

KEYWORDS: arsenic contamination, ceruim-hydroxide, surface and ground waters, vegetables

SUMMARY

It is a basic requirement during plant cultivation to produce fine, safely consumable agricultural products. Contaminants are absorbed and accumulated in plants relatively easily from the irrigation water. The arsenic contamination of soils, surface and ground waters of Southern Great Plains is very high. It is higher than the permissible limit set by the EU. Therefore, we have to use an effective system against arsenic contamination. Our research was performed on tomatoes and sweet peppers growing in a highly arsenic contaminated areas of the Southern Great Plains. The cerium-hydroxide adsorbent, developed using Japanese technology, was very effective in absorbing arsenic from the irrigation water. Consequently, the level of contamination was considerably lower in the vegetables.

TABLES AND FIGURES

PICTURE 1. The two-tower cerium-hydroxide arsenic filtering device used in the experiment.

TABLE 1. Effect of cerium-hydroxide adsorbent on the arsenic content of investigated materials.

FIGURE 1. Operation of the two-tower cerium-hydroxide arsenic filtering device.

FIGURE 2. Arsenic content of controled samples in relationship to soil pH (data of 2013-2014).

FIGURE 3. Arsenic content of controled samples in relationship to irrigation water pH (data of 2013-2014).

IRODALOMJEGYZÉK

1. CHAURASIA N., MISHRA A., PANDEY S.K. (2012): Finger Print of Arsenic Contaminated Water in India - A Review. *J. Forensic Res.* 3:172. ISSN: 2157-7145.
2. BERGMANN W. (1979): Termesztett növények táplálkozási zavarainak előfordulása és felismerése. Mezőgazdasági Kiadó Budapest. 20-20 pp.
3. HEM J. D. (1985): Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Third ed. - U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254., Reston, Va. USA.
4. ERDÉLYI M. (1991): Földrajzi értesítő 40 (3-4): 231-250.
5. FINNEGAN P.M.- CHEN W. (2012): Arsenic toxicity: The effect of plant metabolism. *Front. Physiol.* 3: 182.
6. KRAGTEN J., DECNOP-WEENER L. G. (1978): Hydroxide complexes of cerium(III). *NCBI Resources.* Mar; 25 (3): 147-50.
7. LIEBIG G.F. (1966): Arsenic. In: Diagnostic criteria for plants and soil. (Ed. Chapman H.D) Univ. California. Di. Agric. Sci. 12-13.
8. MOLNÁR B. (1988): A Nagyalföld DK-i része harmadidőszaki és negyedidőszaki feltöltődésének modellezése. Kézirat. SZTE.
9. MORRIS H. E., SWINGLE D. B. (1927): Injury to growing crops caused by the application of arsenic compounds to the soil. *J. Agric. Res.* (U.S.) 34: 59-78.
10. NORDSTROM D.K. (2002): Public Health -worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science* 296. 2143-2145.
11. OVERSACH M.R., PAL D. (1979): Design of land treatment systems for industrial wastes-theory and practice. *Ann. Arbor Science Publ. Inc.* 684.
12. TÖRÖK S. (2011): Vízellátás és szennyvízkezelés. Szent István Egyetem Gödöllő, Tankönyvtár 7.3. Arzénmentesítés.
13. PAIS I. (1980): A mikrotápanyagok szerepe a mezőgazdaságban. Mezőgazdasági Kiadó.
14. VARSÁNYINÉ TÓTH I. (1988): Az arzén előfordulása a természetben. Kézirat.
15. WHO (2001): Environmental health criteria 224, arsenic and arsenic compounds. Inter- organization programme for the sound management of chemicals. Geneva. <http://www.smet.hu/>