
Izszapvizsgálatok a nehézfémekkel terhelt tiszai ártéren

Alapi Krisztina – Győri Zoltán

Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum,
Mezőgazdaságtudományi Kar,
Mezőgazdasági Terméfeldolgozás és Minőség Tanszék,
Debrecen

ÖSSZEFOGLALÁS

A 2000-es év elején egy bányabaleset során nagy mennyiségű nehézfém tartalmú iszap került a Tisza vízgyűjtőjébe és haladt végig a folyó magyarországi szakaszán. A fémek jelentősebb része lebegőanyaghoz kötött formában volt jelen, ami a szennyezéssel egy időben zajló áradással kiülepedett az ártéren, egy új, 5-10 cm-es réteget hozva létre az ártéri talajokon. Az áradás levonulása után gyűjtött iszapszámítványokban egy jól látható sötétszürke réteg különült el, melynek teljes nehézfém tartalma szignifikánsan nagyobb volt, mint az azt körülvevő világosabb rétegé, mivel ez a réteg alakult ki a szennyezőhullám levonulásakor. A talajképző folyamatok során ebből a lerakott iszapszorból képződik az ártéri talajok felső rétege, így a növények számára felvehető nehézfém tartalommal jól korreláló Lakanen-Erviö-oldható fémek mennyiségét is vizsgáltuk. Ebben az esetben már csak az ólom mennyisége volt szignifikánsan nagyobb a sötét rétegben.

2001-ben egy újabb áradás után ismét iszapszámítványokat gyűjtöttünk. Ezekben a mintákban már nem lehetett rétegeket elkülöníteni, színük az előző évi világosabb rétegéhez hasonlított. Ehhez a réteghez képest azonban 2001-ben a teljes Zn-tartalom, illetve minden elem Lakanen-Erviö-oldható mennyisége szignifikánsan kisebb lett. Amíg a szennyezés évből származó mintáknál mindkét réteg esetében igaz, hogy a teljes és Lakanen-Erviö-oldható fémkoncentrációk aránya elemenként nem különbözik szignifikánsan egymástól, addig a következő évben ez az arány a Pb és a Zn esetében szignifikánsan változott: a Lakanen-Erviö-oldható fémek mennyisége jelentősen csökkent.

A szekvens extrakció eredményei szerint a vízoldható és kicserélhető, valamint a NaOH-oldható frakció nehézfém tartalma igen kicsi volt, így az iszapban talált nehézfémek jelentősebb mennyiségben csak egy erőteljes elsavanyodás következtében szabadulhatnak föl.

SUMMARY

At the beginning of the year 2000 subsequently to a mine accident high heavy metal content mud entered the catchment area of the Tisza and was transported through the whole Hungarian section of the river. The majority of the heavy metals had been bounded to the floating sediment that was deposited on the flood-plain soil during flood forming a new, 5-10 cm thick layer. In the mud samples collected after the flood there was a clearly visible dark grey layer with significantly higher heavy metal content that was formed by the pollution wave and it was surrounded by a light layer. The upper layer of flood-plain soils are formed from this mud layer during the soil development process, so the amount of Lakanen-Erviö soluble heavy metals that correlate with bioavailable heavy metal content was examined as well. In this case only the lead content was significantly higher in the dark layer.

New mud samples were collected after the 2001 flood. Separate layers could not have been identified, their colour was

similar to those of the previous year's light layers'. Comparing to this light layer the total Zn and Lakanen-Erviö soluble metal content was significantly lower in the mud samples of the year 2001. While the proportions of total and Lakanen-Erviö soluble metal concentrations were equal in both of the layers regarding the elements, these ratios have significantly changed next year regarding Pb and Zn: the amount of Lakanen-Erviö soluble metals considerably decreased.

As a result of sequential extraction the heavy metal content was rather low in the water soluble and exchangeable and NaOH-soluble fractions, so heavy metals found in the mud could be released in greater amount only in case of a heavy acidification.

BEVEZETÉS

A 2000-es év elején két igen jelentős szennyezési hullám érte el hazánkat és haladt végig a Tiszán. A második baleset során nagy mennyiségű nehézfém tartalmú iszap került a folyóba. A fémek jelentősebb része lebegőanyaghoz kötött formában volt jelen, ami a szennyezéssel egy időben zajló áradással kiülepedett az ártéren, egy új, 5-10 cm-es réteget hozva létre az ártéri talajokon.

Az ilyen bányautéplítő balesetek veszélye nemcsak a nagy nehézfém tartalomban rejlik, hanem az erős savanyító hatás is kedvezőtlen, különösen a kis pufferkapacitású talajok esetében, mert a talaj kémhatásának csökkenése növeli a nehézfémek oldódását (Adriano, 1986; Alloway, 1995; Stefanovits et al., 1999). Mivel a Tisza-völgyben a szennyezett területek jelentős része mezőgazdasági hasznosítás alatt áll (legelők, kaszálók, gyümölcsösök, szántóföldi kultúrák), ma még beláthatatlan gazdasági hatása lehet a két balesetből visszamaradó nehézfém terhelésnek. Épp ezért intenzív kutatómunka indult mind a vízi, mind az ártéri ökoszisztéma vizsgálatára (Szabados és Marth, 2000; Black et al., 2001; Csengeri et al., 2002; Győri és Alapi, 2002; Osán et al., 2002).

Az ártéren lerakott iszap a talajképző folyamatok során idővel az ártéri talajok felső rétegévé alakul, így az érdeklődésünk ennek az iszaprétegnek a nehézfém terhelésére, és annak biológiai hatására irányult.

ANYAG ÉS MÓDSZER

Az első mintavétel 2000. májusában, az áradás levonulása és a hullámtérben lerakott iszap megszáradása után történt. Az iszapszámítványok Tivadarról és Gergelyiugornyáról, a partról, illetve különböző hullámtéri nyaralók platformjáról származtak. Minden mintán egy szabad szemmel is

jól látható sötétszürke réteget tudtunk elkülöníteni. Feltételeztük, hogy ez a réteg a szennyezőhullám levonulásakor alakult ki, így a minták elemtartalmát rétegenként is meghatároztuk.

A laboratóriumba szállítva a mintákat 60 °C-on kiszárítottuk, majd megdaráltuk. A teljes elemtartalom meghatározásához az MSZ 21470-50:1998 szerinti HNO₃-H₂O₂ elegyes roncsolást végeztünk. A szennyezés abszolút mértéke nem ad felvilágosítást arról, hogy ez mekkora potenciális veszélyt rejt magában. A növények számára felvehető nehézfém tartalommal jól korrelál a Lakanen-Erviö-féle kivonat (Lakanen and Erviö, 1982), így ezt is elkészítettük a korábban megadott magyar szabvány szerint. A különböző vegyületformákhoz kötött nehézfémek mennyiségének meghatározására alkalmas a szekvens extrakció módszere, mely során egyre erősebb kivonószereket adunk a mintákhoz. Mi a McGrath-féle eljárást használtuk (McGrath és Cegarra, 1992), mely szerint a 0,1 M CaCl₂-os kivonat a fémek vízoldható és kicserélhető frakciójának, a 0,5 M NaOH-os kivonat a szervesanyaghoz, a 0,05 M Na₂EDTA kivonat a karbonátokhoz kötött nehézfém frakció, míg a királyvizes roncsolás a fémek reziduális frakciójának meghatározására szolgál.

Az elemtartalom meghatározását PERKIN-ELMER OPTIMA 3300 DV típusú ICP-OES, illetve ZEEMAN háttérkorrekciós SOLAAR UNICAM 939 QZ típusú GF-AAS berendezésekkel végeztük. A vizsgált elemek a Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K,

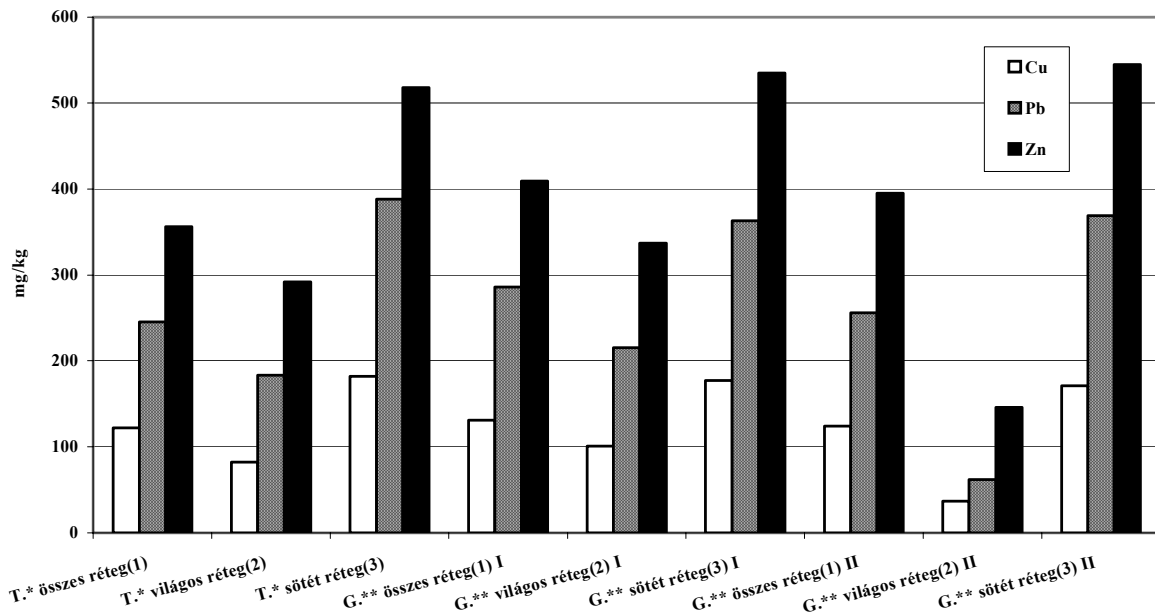
La, Li, Mh, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S és Zn voltak, ezek közül itt a Cu Pb és Zn eredményekkel foglalkozunk.

A 2001-es év elején egy újabb nagy áradás vonult le a Tiszán, de szerencsére ekkor nem történt az előző évihez hasonló baleset. Az áradás levonulása és az iszap száradása után ismét iszapmintákat vettünk a szennyezőforráshoz közelebbi mintavételi helyen, Tivadaron. Ezek a minták nem különböztek el rétegekre, és a színük az előző évi minták világosabb – a sötét réteget körülvevő – rétegéhez hasonlított. Az újabb iszapminták feldolgozása megegyezett az előzőekével.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Méréseink szerint a 2000-es évi minták sötét rétegének nehézfém tartalma szignifikánsan magasabb (Cu 170-185 mg/kg, Pb 360-390 mg/kg, Zn 515-550 mg/kg), mint az azt körülvevő világosabb iszapé (Cu 40-100 mg/kg, Pb 60-215 mg/kg, Zn 150-340 mg/kg) (1. ábra). A sötétszürke réteg magasabb nehézfém tartalma mutatja, hogy ez a réteg alakult ki a szennyezési hullám levonulásakor. A növények számára hozzáférhető nehézfém tartalommal korreláló Lakanen-Erviö-féle kivonat eredményei szerint (2. ábra) viszont már csak az ólom esetében igaz, hogy a sötét réteg szignifikánsan nagyobb koncentrációval jellemezhető (sötét réteg: Cu 19-50 mg/kg, Pb 130-230 mg/kg, Zn 60-125 mg/kg; világos réteg: Cu 22-38 mg/kg, Pb 78-150 mg/kg, Zn 40-95 mg/kg).

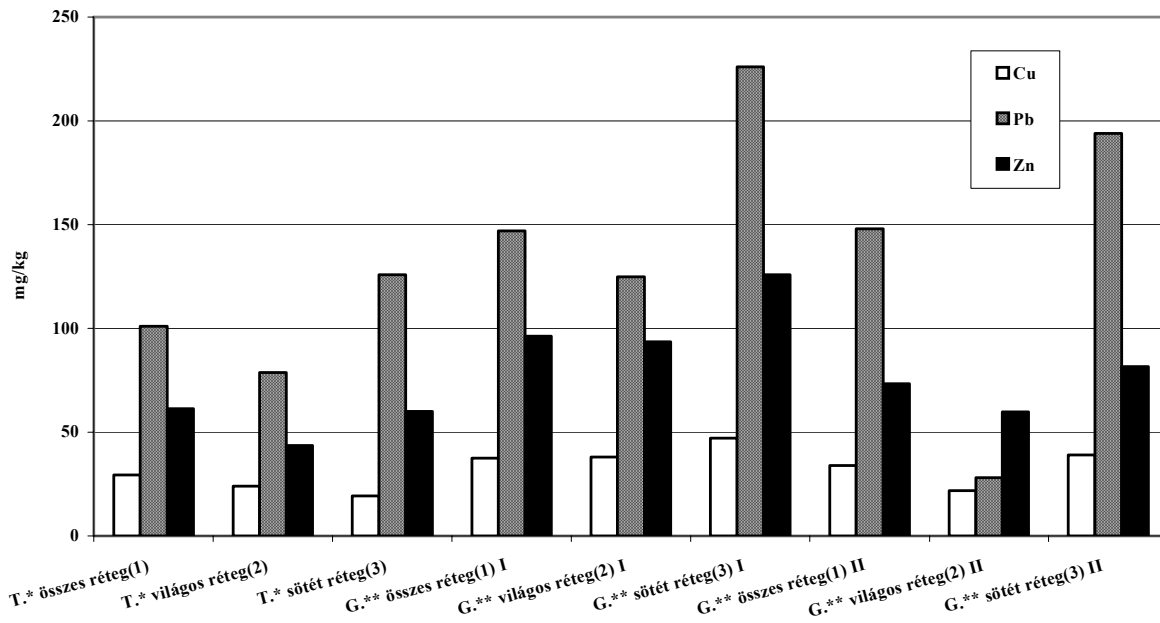
1. ábra: Iszapminták teljes Cu, Pb és Zn tartalma, 2000



*: Tivadar, **: Gergelyiugoronya

Figure 1: Total Cu, Pb and Zn content of mud samples, 2000
Both layers(1), light layer(2), dark layer(3)

2. ábra: Iszapminták Lakanen-Erviö-oldható Cu, Pb és Zn tartalma, 2000



*: Tivadar, **: Gergelyugornya

Figure 2: Lakanen-Erviö soluble Cu, Pb and Zn content of mud samples, 2000
Both layers(1), light layer(2), dark layer(3)

A 2001-es évi minták színe nagyon hasonlított az előző évi minták világosabb rétegéhez. Méréseink szerint ezek teljes réz és ólom tartalma nem különbözik szignifikánsan az előző évi minták világos rétegére jellemző nehézfém tartalomtól, míg a teljes cink tartalom már szignifikánsan kisebb lett (Cu 30-55 mg/kg, Pb 100-200 mg/kg, Zn 100-165 mg/kg) (3. ábra). Ezzel szemben a nehézfémek Lakanen-Erviö oldható mennyisége (4. ábra) már mindhárom fém esetében szignifikánsan kisebb, mint a 2000-es évben mért eredmények. Megvizsgáltuk továbbá, hogy a teljes elemtartalom és a Lakanen-

Erviö oldható elemtartalom aránya hogyan változott. A statisztikai vizsgálat azt az eredményt adta, hogy a 2000-es évi minták két rétegénél egyik elem esetében sincs szignifikáns különbség az arányok között. Ezzel szemben a 2001-es évben az ólom és a cink esetében szignifikáns különbség mutatható ki, a Lakanen-Erviö oldható nehézfém aránya jelentősen lecsökkent. Ez a különbség azzal magyarázható, hogy a baleset során kiömlő bányauledítő iszap erősen savanyú kémhatású volt, a pH csökkenése pedig növeli a fémek felvehetőségét.

3. ábra: Iszapminták teljes Cu, Pb és Zn tartalma (Tivadar, 2001)

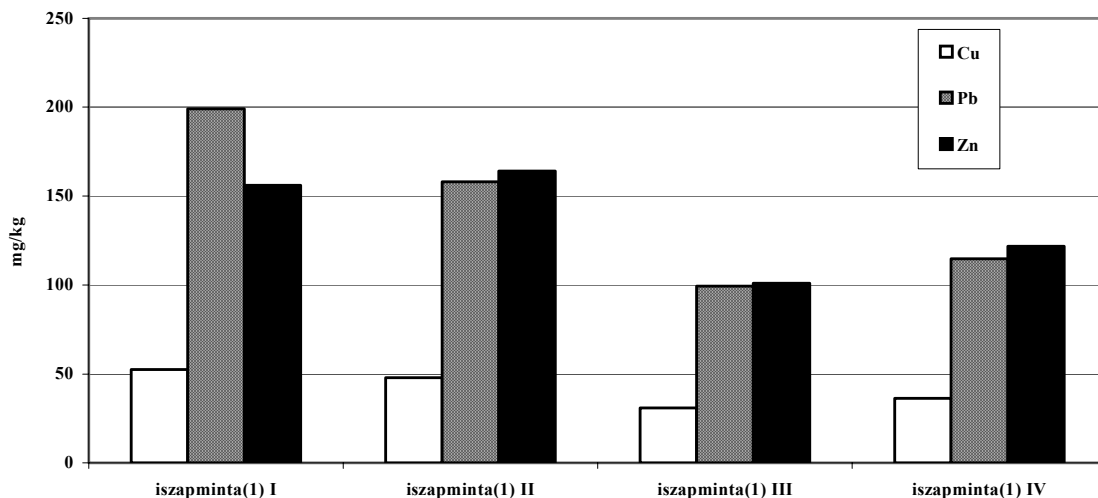


Figure 3: Total Cu, Pb and Zn content of mud samples (Tivadar, 2001)
Mud sample(1)

4. ábra: Iszapminták Lakanen-Erviö-oldható Cu, Pb és Zn tartalma (Tivadar, 2001)

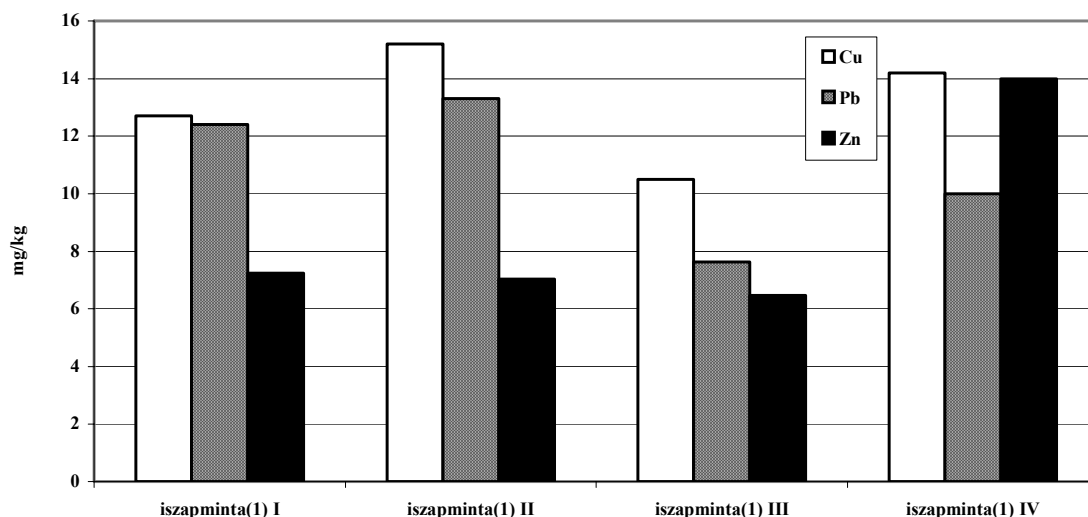


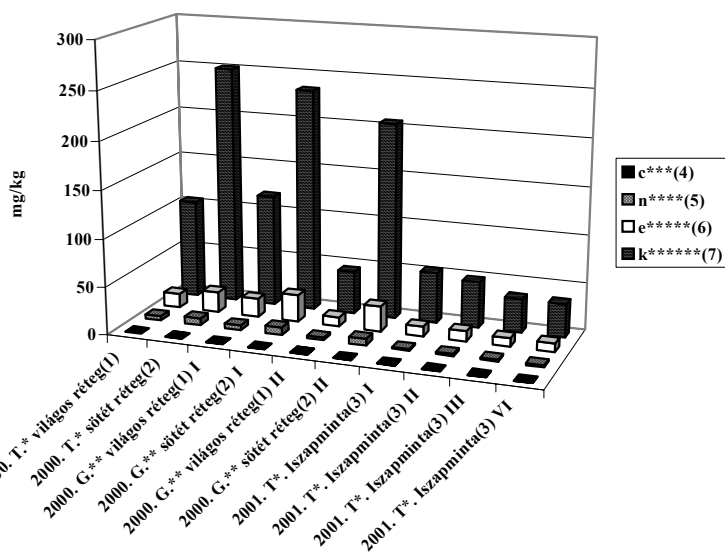
Figure 4: Lakanen-Erviö soluble Cu, Pb and Zn content of mud samples (Tivadar, 2001)
Mud sample(1)

A szekvens extrakció lehetőséget ad arra, hogy megbecsüljük a különböző formákban kötött nehézfémek mennyiségét az iszapmintákban. Ennek során egyre erősebb kivonószereket alkalmazunk, amelynek eredményeként az egymást követő frakciókból egyre nagyobb koncentrációk mérhetők.

A vízoldható és kicserélhető réz (CaCl_2 kivonat) mennyisége nem jelentős a mintákban, de a szennyezés évében kialakult sötét réteg Cu tartalma szignifikánsan nagyobb, mint az azt körülvevő világosabbé. Ettől a világos rétegtől azonban nem különbözik szignifikánsan a következő évből származó minták esetében ez a frakció. Az úgynevezett szervesanyaghoz kötött réz (NaOH kivonat) mennyisége a többi elemhez képest jelentős.

A réznek ez a tulajdonsága a talajokban is megfigyelhető (Filep, 2002). A 2000-es évben lerakott iszap NaOH-oldható rézfrakciója szignifikánsan nagyobb a 2001-es évitől, és itt is szignifikáns különbséget tudunk kimutatni a szennyezés évében a két réteg között. A reziduális frakció (királyvizes kivonat) eredményei ugyanezt a tendenciát mutatják, míg a karbonátokhoz kötött frakciónál ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$ kivonat) a két év világosabb színű iszapja között nincs szignifikáns különbség, csak a sötét réteg tartalmaz szignifikánsan nagyobb mennyiséget. A különböző rézfrakciók nagyságát az 5. ábra mutatja.

5. ábra: Iszapminták Cu-frakciói a szekvens extrakció alapján



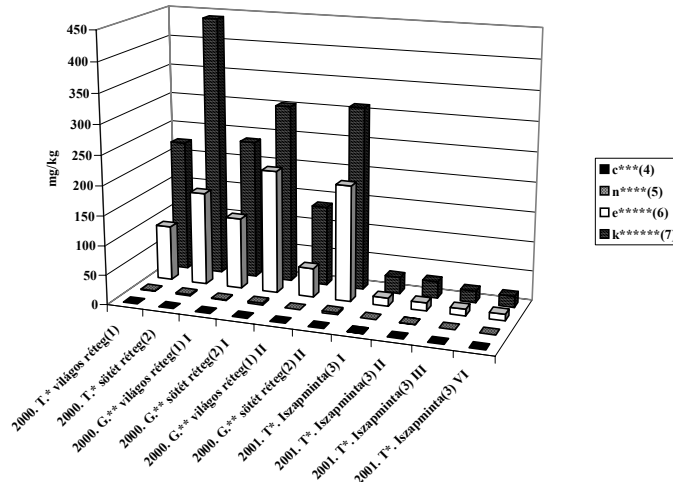
*: Tivadar, **: Gergelyiugornya, ***: CaCl_2 kivonat, ****: NaOH kivonat, *****: $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ kivonat, *****: királyvizes kivonat

Figure 5: Cu-fractions of the mud samples according to sequential extraction
Light layer(1), dark layer(2), mud sample(3), CaCl_2 extraction(4), NaOH extraction(5), Na_2EDTA extraction(6), aqua regia extraction(7)

Az ólom csak nyomokban fordul elő a vízoldható, kicserélhető frakcióban. A másik három frakció Pb tartalma egyaránt ugyanazt a tendenciát mutatja: a sötétszürke réteg szignifikánsan nagyobb mennyiséget tartalmaz, mint a világos színűek. A

szennyezést követő évben pedig szignifikánsan kisebb az ólom koncentrációja, mint a szennyezés évében kialakult hasonló színű rétegé. A különböző ólomfrakciók nagyságát a 6. ábra mutatja.

6. ábra: Iszapminták Pb-frakciói a szekvens extrakció alapján



*: Tivadar, **: Gergelyugorinya, ***: CaCl₂ kivonat, ****: NaOH kivonat, *****: Na₂-EDTA kivonat, *****: királyvizes kivonat

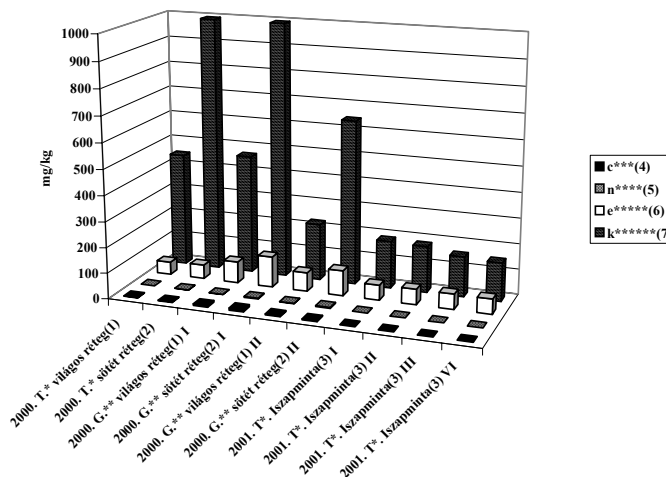
Figure 6: Pb-fractions of the mud samples according to sequential extraction

Light layer(1), dark layer(2), mud sample(3), CaCl₂ extraction(4), NaOH extraction(5), Na₂EDTA extraction(6), aqua regia extraction(7)

A 2000-es évben kialakult két réteg cinktartalma között csak a NaOH-oldható és a reziduális frakció esetében tudunk szignifikáns különbséget kimutatni és az azt követő évben a NaOH-oldható, illetve

karbonátokhoz kötött frakció nem különbözik szignifikánsan tőlük. A különböző cinkfrakciók nagyságát a 7. ábra mutatja.

7. ábra: Iszapminták Zn-frakciói a szekvens extrakció alapján



*: Tivadar, **: Gergelyugorinya, ***: CaCl₂ kivonat, ****: NaOH kivonat, *****: Na₂-EDTA kivonat, *****: királyvizes kivonat

Figure 7: Zn-fractions of the mud samples according to sequential extraction

Light layer(1), dark layer(2), mud sample(3), CaCl₂ extraction(4), NaOH extraction(5), Na₂EDTA extraction(6), aqua regia extraction(7)

A szekvens extrakció eredményei szerint a vízoldható és kicserélhető, valamint a NaOH-oldható frakció nehézfém tartalma igen kicsi volt, így az iszapban talált nehézfémek jelentősebb mennyiségben csak egy erőteljes elsavanyodás következtében szabadulhatnak föl.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A vizsgálatokat a KÖM 84/2000 valamint az OTKA T-034213 számú pályázatok támogatásával végeztük.

IRODALOM

- Adriano, D. C. (1986): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag New York Inc.
- Alloway, B. J. (1995): Heavy Metals in Soils. Second edition. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman & Hall, UK
- Black, M. C.-Connors, D. E.-Peredney, C. L.-Williams, P. L. (2001): Assessments of Soil and Sediment Toxicity After Heavy Metal Contamination of the Tisza River. 11th Annual Meeting of SETAC Europe, Madrid, Spain. Abstract 52.
- Csengeri, I.-Lengyel, P.-Sándor, Z.-Oncsik, M. B.-Oncsik, E.-Szabó, P.-Janurik, E.-Józsa, V.-Pekár, F. (2002): SEM/AVS Levels in Determination of the Ecotoxicity of Heavy Metals in Szamos and Tisza Rivers. SETAC Europe 12th Annual Meeting, Vienna, Austria. Abstract 231.
- Filep Gy. (2002): Talajszennyeződés. Talaj és Környezet, Debrecen, 63-85.
- Győri Z.-Alapi K. (2002): Talajvizsgálatok a nehézfém terhelés utáni szennyezett tiszai ártéren. Talaj és Környezet, Debrecen, 250-257.
- Lakanen, E.-Ervö, R. (1982): FAO Soils Bulletin, 10.
- McGrath, S. P.-Cegarra, J. (1992): Chemical Extractability of Heavy Metals During and After Long-term Applications of Sewage Sludge to Soil. Journal of Soil Science, 43. 313-321.
- Osán, J.-Kurunczi, S.-Török, S.-van Grieken, R. (2002): X-Ray Analysis of Riverbank Sediment of the Tisza (Hungary): Identification of Particles from a Mine Pollution Event. Spectrochimica Acta Part B 57. 413-422.
- Stefanovits P.-Filep Gy.-Füleky Gy. (1999): Talajtan. Mezőgazda Kiadó, Budapest
- Szabados I.-Marth P. (2000): Talajvizsgálati eredmények a Tisza árteréről. XIV Országos Környezetvédelmi Konferencia, Siófok, 158-168.
- MSZ 21470-50:1998: Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és az oldható toxikus elem, a nehézfém- és a króm-(IV) tartalom meghatározása