

Cu, Zn, Pb és Cd megkötődési formáinak vizsgálata

Sz. Molnár Katalin

Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum,
Mezőgazdaságtudományi Kar,
Talajtani és Mikrobiológiai Tanszék, Debrecen

ÖSSZEFOGLALÁS

Réz, cink, ólom és kadmium megkötődését vizsgáltuk agyagbemosódásos barna erdőtalajon, mészlepedékes csernozjomon és típusos réti talajon. A talajok terhelését két különböző nehézfém-mennyiséggel végeztük, egy nehézfém ionjaival és mind a négygel együttesen is. Megállapítottuk, hogy a két vizsgált agyagbemosódásos barna erdőtalajon, mind a négy fémion jelentős mértékben kötődött a mobilis frakcióban, a mészlepedékes csernozjom és típusos réti talajon nagyobb mértékben mutattuk ki a vizsgált fémionokat a többi frakcióban. A nagyobb mértékű nehézfém-terhelés és az egyidejűleg jelenlevő több fémion egyaránt a könnyen mobilizálódó megkötődési forma arányát növelte.

SUMMARY

Cu, Zn, Pb and Cd binding forms were examined on brown forest soil with clay illuviation, on calcareous chernozem and on meadow soil type. We applied one metal ion and the mixture of all at two different concentrations on the soils. Our results show all the four metal ions significantly bound to the mobile fraction on brown forest soils, while on calcareous chernozem and on meadow soil type they were mainly in other fractions. The higher heavy metal load and the presence of other metal ions increased the ratio of the mobile binding form.

A talaj tápelemellátottsága és nehézfémekkel való szennyezettsége döntő módon befolyásolja a haszonnövények fejlődését, a termények minőségét és mennyiségét. A nehézfémek túlzott mértékű felhalmozódása ezen kívül szennyezheti a környezetet: vizet, élővilágot is. A fémionok a talajban különböző talajalkotókhoz kötötten fordulnak elő. Az egyes talajok eltérő mértékben képesek tartalekolni és megkötni a növények és az élővilág számára létfontosságú hasznos, vagy éppen a toxikus hatású fémeket. Mivel a különböző megkötődési formában kötött fémionok eltérő mértékben kerülnek be (a növényeken keresztül) a táplálékláncba, fontos annak vizsgálata, hogy az egyes nehézfém-ionok milyen arányban kötődnek a különböző talajalkotókhoz.

Vizsgálataink célja a megkötött nehézfém-ionok kötésformáinak vizsgálata a különböző talajokon.

ANYAG ÉS MÓDSZER

Négy talajmintát: Putnok és Ragály (agyagbemosódásos barna erdőtalaj), Látókép (mészlepedékes csernozjom) és Görbeháza (típusos réti talaj) terhelünk rézzel, cinkkel, ólommal és kadmiummal. Az talajminták néhány jellemzőjét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A vizsgált talajok legfontosabb jellemzői

Talajminta(1)	pH (H ₂ O)	pH (mKCl)	y ₁	K _A	Li%	Hu %
Putnok	5,5	4,0	17	56	69	1,9
Ragály	4,5	3,2	46	45	61	2,6
Látókép	7,3	5,6	-	42	56,8	2,72
Görbeháza	7,0	6,4	-	52	54	2,4

Table 1: main parameters of the examined soils
Soil sample(1)

A talajok terhelését a fémionoknak egy kisebb és egy nagyobb mennyiségével végeztük, a talajmintákhoz adott fémionok mennyiségét a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat

A talajmintákhoz adott nehézfém mennyisége

Fémion(1)		
Cu ²⁺	1000 µg/g	300 µg/g
Zn ²⁺	1000 µg/g	300 µg/g
Pb ²⁺	1000 µg/g	300 µg/g
Cd ²⁺	50 µg/g	20 µg/g

Table 2: Amount of the added heavy metals to the soil samples
Metal ion(1)

Kristályosítótálba 40 g dörzsmozsárban elporított talajt mértünk, majd egyenletesen rácsepegtettük a megfelelő mennyiségű nehézfém tartalmazó oldatot. Az oldat koncentrációját úgy választottuk meg, hogy a talaj nedvességtartalma az Arany-féle kötöttségi számnak megfelelő nedvességtartalom 20%-a legyen. A minták nedvességtartalmát rendszeresen ellenőriztük, szükség esetén desztillált vízzel pótoltuk az elpárolgott nedvességet. Kilenc hónapi érlelés után a mintákat légszáraz állapotra kiszárítottuk, és 2 g mintából kiindulva elvégeztük a frakcionált vizsgálatokat, Zeien és Brummer módszere szerint:

- A mobilis, a kicserélhető és az oldható szerves komplexben kötött ionok vizsgálatánál: 2 g légszáraz talajhoz 50 ml 1 mol/dm³ koncentrációjú NH₄NO₃-oldatot adtunk, 2 órán át szobahőmérsékleten ráztuk, majd az oldatot centrifugálással elválasztottuk a szilárd fázistól, és a kapott oldatot pár csepp tömény salétromsavval stabilizáltuk.
- A specifikusan, a szerves komplexben közepes erősséggel kötött és a karbonátokhoz kötött ionok vizsgálata: az előző művelet során nyert szilárd

maradékhoz 50 ml 1 mol/dm³ koncentrációjú NH₄OAc-oldatot (pH=6,0) adtunk, 2 órán át szobahőmérsékleten ráztattuk, majd az oldatot centrifugálással elválasztottuk a szilárd fázistól. A centrifugálás után visszamaradó szilárd fázishoz 25 ml 1 mol/dm³ koncentrációjú NH₄OAc-oldatot (pH=6,0) adva, 10 perc ráztatás után a fázist centrifugálással elválasztottuk, a kapott oldatot az előzővel egyesítettük és pár csepp tömény salétromsavval stabilizáltuk.

3. A mangán-oxidokhoz kötött fémionok mennyiségének meghatározása: az előző kezelés után nyert szilárd maradékhoz 50 ml, NH₂OH·HCl-ra nézve 0,1 mol/dm³ és NH₄OAc-ra nézve 1,0 mol/dm³ koncentrációjú oldatot adtunk (pH=6,0). 30 perc szobahőmérsékleten történő ráztatás után a fázisokat centrifugálással elválasztottuk, a visszamaradó szilárd fázishoz kétszer 25 ml (1 mol/dm³ koncentrációjú), NH₄OAc-oldatot (pH=6,0) adtunk, 10 perc ráztatás után a fázisokat centrifugálással elválasztottuk, s a kapott oldatokat az előzővel egyesítve, pár csepp tömény salétromsavval stabilizáltuk.
4. A szerves komplexben erősen kötött nehézfém frakció mennyiségének meghatározása céljából az előző frakció szilárd maradékát 50 ml, 0,025 mol/dm³ koncentrációjú NH₄EDTA-oldattal (pH=4,6) kezeltük, majd 90 perc ráztatás után az oldatot centrifugálással elválasztottuk a szilárd fázistól. A visszamaradó szilárd fázishoz 25 ml, 1 mol/dm³ koncentrációjú NH₄OAc-oldatot (pH=6,0) adva, 10 perc ráztatás után a fázisokat centrifugálással elválasztottuk. A kapott oldatokat az előzővel egyesítettük és nehézfém tartalmukat megmértük.
5. Az amorf Fe-oxidokhoz kötött nehézfémek mennyiségének meghatározásához az előző frakció maradékához 50 ml 0,2 mol/dm³ koncentrációjú ammónium-oxalát oldatot adtunk (pH=3,25), majd 60 percen keresztül sötétben ráztattuk. Az oldatot centrifugálással eltávolítva 25 ml ammónium-oxalát oldattal újabb 10 percig ráztattuk sötétben, végül a centrifugálás után nyert oldatot egyesítettük az előzővel.
6. A kristályos Fe-oxidokhoz kötött fémionok mennyiségének vizsgálata: az előző lépésben visszamaradó szilárd fázist 50 ml, aszkorbinsavra nézve 0,1 mol/dm³ koncentrációjú, ammónium-oxalátra nézve 0,2 mol/dm³ koncentrációjú 3,25 pH-jú oldattal vízfürdön 30 percig forraltuk 96±3 °C-on. Az oldatot centrifugálással eltávolítva 25 ml ammónium-oxalát oldattal újabb 10 percig ráztattuk sötétben, végül a centrifugálás után nyert oldatot egyesítettük az előzővel.
7. Szilikátokhoz kötött fémionok meghatározása: az előző lépésben maradt szilárd anyagot 30 ml tömény HClO₄ és tömény HNO₃ 1:1 arányú elegyével egy óra hosszat 100 C-on forraltuk, majd 170 C-on hevítettük a minta kiszürküléséig. A kapott oldatot 50 ml térfogatra töltöttük fel.

Az így nyert oldatok nehézfémion-koncentrációját atomabszorpciós spektrofotométerrel mértük meg.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

Réz-kötésformák értékelése

A putnoki és a ragályi talajnál a mobilis Cu-frakció aránya a legnagyobb: 1000 µg/g terhelés mellett a putnoki talajnál 445 µg/g, a ragályi talajon 649 µg/g; de jóval kisebb, mint a cink esetében. Számottevő a karbonátokhoz/specifikusan kötött, valamint nagyobb terhelésnél, a szerves komplexben kötött réz mennyisége is. A látóképi és a görbeházi talajnál jelentősen megnőtt a szerves komplexben erősen kötött réz aránya, a kisebb terhelés mellett is: a látóképi talajnál 1000 µg/g terhelés mellett 480 µg/g, 300 µg/g terhelés mellett 106 µg/g, a görbeházi talajnál 449 µg/g illetve 166 µg/g (1. ábra).

Az ólom, cink és kadmium jelenlétében kismértékben csökkent a mobilis és a szerves komplexben kötött réz mennyisége, ugyanakkor valamelyest nőtt az amorf vas-oxidokhoz kötött réz aránya.

Cink kötésformák értékelése

A putnoki és ragályi talajon a legtöbb cink a mobilis frakcióban volt kimutatható: putnoki talajon 783 illetve 246 µg/g, ragályi talajon 852 illetve 259 µg/g; a mangán-oxidokhoz és a szerves komplexekben nagyon kevés cink kötődött meg. Nagyobb hozzáadott cink mennyiség hatására elsősorban a mobilis/kicszerű frakció aránya nőtt meg. A látóképi talajon jelentős mennyiségű cink adszorbeálódott specifikusan/karbonátokhoz (200 illetve 33 µg/g), és számottevő mennyiség kötődött minden frakcióhoz. Nagyobb terhelés mellett a mangán-oxidokhoz, a szerves komplexekben és amorf vas-oxidokhoz kötődő mennyiség aránya is nagyobb lett. A görbeházi talajon a legtöbb cink a szerves komplexekben (280 illetve 119 µg/g), és specifikusan/karbonátokhoz (421 illetve 76 µg/g) kötődött. Kisebb terhelésnél a szerves anyaghoz kötött cink aránya nagyobb volt, mint nagyobb terhelés esetén.

Az ólom, réz és kadmium jelenlétében a putnoki és a ragályi talajon kismértékben megnőtt a kristályos vas-oxidokhoz kötött cink mennyisége, a látóképi és a görbeházi talajon pedig lecsökkent a szerves komplexekben erősen kötött cink mennyisége – a réz ugyanis nagy mennyiségben kötődött ehhez a talajfrakcióhoz.

Ólom kötésformák értékelése

A putnoki és ragályi talajon az ólom a legnagyobb mennyiségben a mobilis, a karbonátokhoz kötött és a mangán-oxidokhoz kötött frakciókban jelent meg. Nagyobb ólomterhelés esetén a ragályi mintánál a mobilis frakció aránya volt a legnagyobb, kisebb hozzáadott mennyiség esetén a mobilis frakció aránya csökkent (1000 µg/g terhelés mellett 483 µg/g, 300 µg/g terhelésnél 87 µg/g).

A látóképi és a görbeházi talajon a legtöbb ólom specifikusan, karbonátokhoz, mangán-oxidokhoz és

szerves komplexekben kötődött. Kisebb nehézfém-terhelésnél legnagyobb mértékben a specifikusan/karbonátokhoz kötött ólom mennyisége lett kisebb (a látóképi talajon 257 µg/g illetve 40 µg/g; a görbeházi talajon 323 µg/g és 29 µg/g).

Cink, réz és kadmium jelenlétében a putnoki és a ragályi talajon a mangán-oxidokhoz kötött ólom mennyisége csökkent az egyedül ólommal terhelt talajhoz képest, a kicserélhető/mobilis ólom mennyisége pedig nőtt. A látóképi talajon a szerves komplexben kötött ólom mennyisége csökkent jelentősen, míg a specifikusan kötött ólom mennyisége nőtt.

A görbeházi talajon csökkent a kristályos és amorf vas-oxidokhoz, valamint a mangán-oxidokhoz kötött ólom mennyisége, ezzel szemben nőtt a mobilis, a karbonátokhoz/specifikusan kötött, és a szilikátokhoz kötött ólom aránya.

Kadmium kötésformák értékelése

A putnoki és a ragályi talajon a legnagyobb részben a mobilis/kicserélhető frakció tartalmazta a kadmiumot, nagyobb terhelésnél arányaiban is nagyobb volt ennek a frakciónak a részesedése: a putnoki talajon 27,7 µg/g ill. 8,7 µg/g, a ragályi talajon 29,3 µg/g és 11,3 µg/g. A Mn-oxidokhoz kötődő mennyiség is számottevő, a szerves anyaghoz és az amorf Fe-oxidokhoz kötődő hányad azonban csekély.

Mind a látóképi, mind a görbeházi talajnál jóval kisebb a mobilis frakció aránya, mint a másik két talajmintánál, a legnagyobb a specifikusan illetve karbonátokhoz kötött, valamint a Mn-oxidokhoz kötődő kadmium mennyisége. A görbeházi talajnál a szerves anyaghoz kötött mennyiség is jelentős (50 µg/g terhelés mellett 9,2 µg/g). Kisebb terhelés

mellett a szerves komplexben erősen kötött, valamint az amorf és a kristályos Fe-oxidokhoz kötődő frakcióban nem mutattunk ki megkötődést.

Ólom, réz és cink jelenlétében mindegyik talajon nőtt a mobilis/kicserélhető frakció aránya, feltehetőleg az erősebben kötődő réz és ólom jelenléte miatt. A látóképi és a görbeházi talaj esetében csökkent a Mn-oxidokhoz kötött, és nőtt a specifikusan kötött kadmium mennyisége.

KÖVETKEZTETÉSEK

Arra a kérdésre kerestünk választ, hogy milyen módon befolyásolják a nehézfémek megkötődési formáit a talajok eltérő fizikai és kémiai jellemzői, valamint az egyidejűleg jelenlévő egyéb nehézfémionok.

Adataink szerint a savanyú kémhatású talajokon (Putnok, Ragály) mindegyik vizsgált fémiont jelentős mennyiségben mutattuk ki a mobilis/kicserélhető frakcióban, s a nagyobb fémion-terhelés esetén ennek a frakciónak az aránya tovább nőtt. A semleges vagy gyengén lúgos kémhatású talajokon (Látókép, Görbeháza) nagyobb mértékben tudtak lejátszódni azok a kémiai folyamatok, amelyek a különböző frakciók közötti megoszlást eredményezik. Több fémion együttes jelenlétében az adott frakcióhoz legerősebben kötődő fémion visszaszorította a többi fémion megkötődését.

Vizsgálataink azt mutatják, hogy a nagyobb nehézfém terhelés illetve az egyszerre jelenlévő többféle nehézfém-ion hatására nő a mobilis, növények által felvehető nehézfémek mennyisége, ami károsan hathat a haszonnövények minőségére, a táplálékláncba jutva pedig komoly veszélyt jelent az élővilág egésze számára.

IRODALOM

Filep Gy. (1998): Talajkémia. Akadémiai Kiadó, Budapest
Tessler, A. (1979): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51. 7.
Zeien, H.-Brümmer, G. W. (1989): Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellschaft*, 59. I.

Zeien, H.-Brümmer, G. W. (1991): Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktion. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellschaft*, 66. I.
Handbuch des Bodenschutzes. Ecomed (1992)

1. ábra: Nehézfémmegkötődési formák

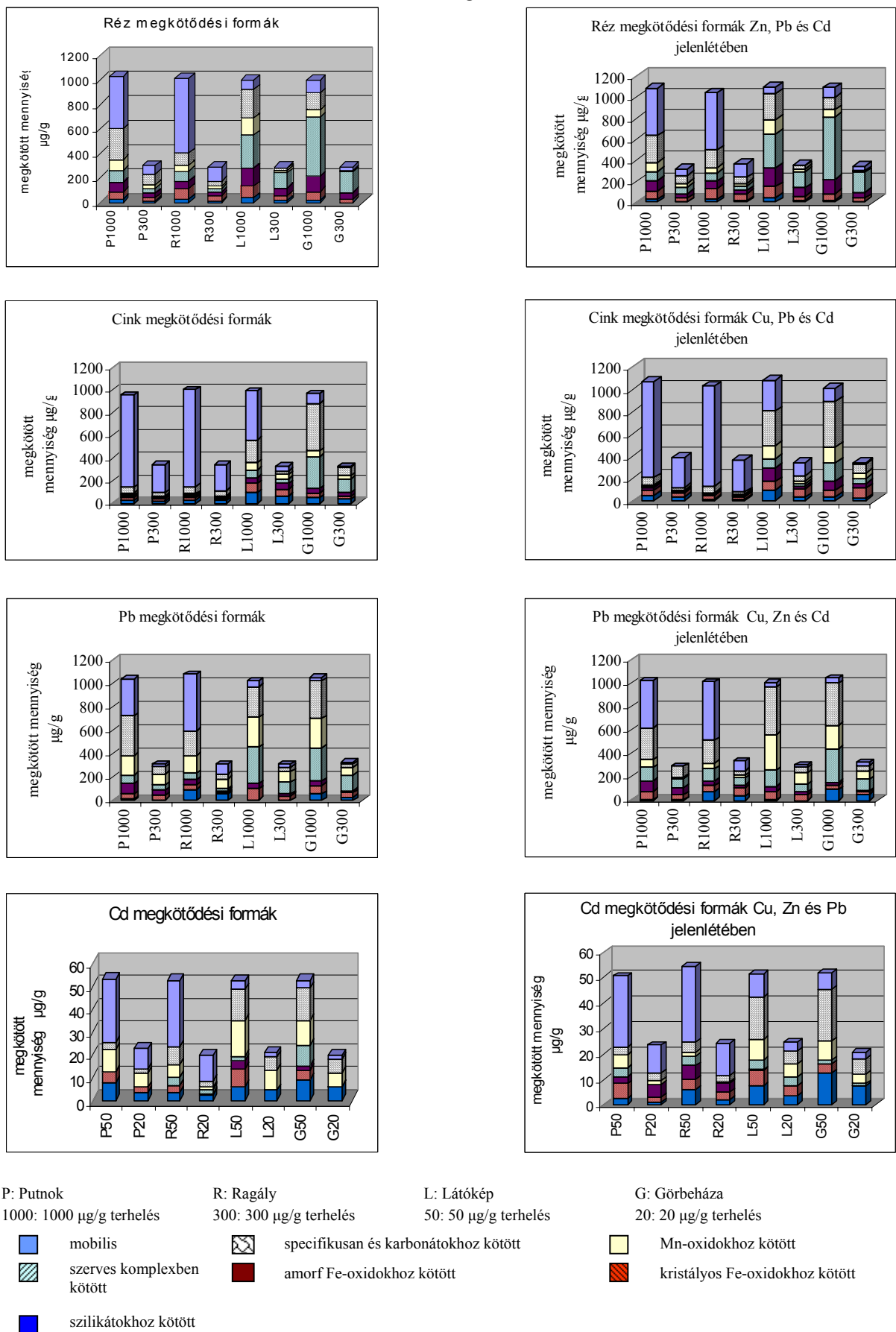





Figure 1: Heavy metal binding forms



P: brown forest soil with clay illuviation (Putnok)
L: calcareous chernozem (Látókép)
1000: 1000 µg/g load 300: 300 µg/g load



R: brown forest soil with clay illuviation (Ragály)
G: meadow soil type (Görbeháza)
50: 50 µg/g load 20: 20 µg/g load

Left panels: single sorption

Right panels: competitive sorption

-  mobile
-  organically bound
-  silicates bound

-  specifically sorbed and carbonates bound
-  amorphous Fe-oxides bound

-  Mn-oxide bound
-  crystalline Fe-oxides bound