

Króm(III)-pikolinát adszorpciójának vizsgálata néhány talajtípuson

Szegvári Ildikó¹ – Prokisch József² –
Simon László⁴ – Várallyai László³

Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum,
Mezőgazdaságtudományi Kar,

¹Mezőgazdasági Terméfeldolgozás és Minősítés Tanszék,
Debrecen

²Regionális Agrárműszerközpont, Debrecen

³Agrárgazdasági és Vidékfejlesztési Kar,
Gazdasági- és Agrárinformatikai Tanszék, Debrecen

⁴Nyíregyházi Főiskola, Műszaki és Mezőgazdasági Főiskolai Kar,
Nyíregyháza

ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérletünkben különböző talajtípusok (humuszos homok, típusos réti, kilúgzott csernozjom, réti szolonyec) adszorpció tulajdonságait vizsgáltuk a Cr(III)-pikolinátra felvett adszorpció izotermák alapján. Az izotermák leírására a Langmuir izoterm-egyenletet használtuk, amelyből meghatároztuk a talajok által megkötött és a maximálisan adszorbeálható fémion mennyiségét az adott komplexre vonatkozóan. A szerves kötésű Cr(III)-pikolinát adszorpcióját összehasonlítottuk szervesetlen kötésű Cr(III)-vegyülettel, valamint a Cr(VI)-formával, amelyek korábbi kísérletből származtak. A Cr(III)-pikolinát adszorpcióját vizsgálva megállapíthatjuk, hogy az adszorpció kapacitás homoktalajon 20x, csernozjom talajon 50x volt kisebb a szervesetlen Cr(III)-kloridhoz képest, ezáltal 20x, 50x nagyobb mértékben válik hozzáférhetővé és felvehetővé a növények számára az adott talajtípusokon. A közismerten toxikus Cr(VI)-ionforma adszorpciója esetén a homoktalajon 2x, a csernozjom talajon 5x nagyobb értéket mutatott a szerves Cr(III)-komplex vegyülethez képest.

SUMMARY

In the experiment adsorption characteristics of different soil types (humic sand, meadow soil, leached chernozem and meadow solonch) was examined on the basis of adsorption isotherms for Cr(III)-picolinic acid. The Langmuir equation was used to describe the isotherms by which the amounts of metal ions actually and maximally adsorbed by the soils were determined concerning the given complex. A comparison was made among the organically bound Cr(III)-picolinic acid, an inorganic Cr(III) compound and a Cr(VI) form examined in a previous study. Based on the adsorption isotherms, adsorption capacity of the Cr(III)-picolinic acid was found 20 times smaller on sandy soil and 50 times smaller on the chernozem comparing to that of the inorganic Cr(III)-chloride, thus, the bio-availability of the chromium for the plants is 20 and 50 times higher in case of the given soil types. For the well-known toxic Cr(VI)-form, the adsorption was 2 times higher in case of sandy soil and 5 times higher for chernozem than in case of the organic Cr(III)-complex compound.

BEVEZETÉS

A növények számára felvehető ionok legnagyobb részét a talaj által adszorpció útján megkötött ionok képezik. A talaj adszorbeáló képessége és a különböző anyagok adszorpció affinitása az adszorpció izotermákkal jellemezhető, amelyek

adott hőmérsékleten a talajon megkötött mennyiség és a vizsgált anyag egyensúlyi oldatkoncentrációja közötti kapcsolatot adják meg.

Leggyakrabban a Freundlich-, a Langmuir-izotermákat és azok módosított változatait használják fémionok adszorpció tulajdonságainak leírására. A Langmuir-egyenlet alkalmazásának előnye, hogy a szorpció telítési értéke, a maximálisan adszorbeálható anyag mennyisége az izoterm-egyenletéből meghatározható.

A nehézfémek adszorpciójával kapcsolatban számos cikk jelent meg, amelyekben a legtöbb esetben a talajhoz adott fémion szervesetlen kötésű volt. Tien és Huang (1991) nehézfémek adszorpcióját vizsgálták iszapmintákban. Meghatározták az adszorpció-deszorpció sebességét, stabilitási állandót, egyensúlyi állandót, a maximális adszorpció kapacitást, a film- és pórus diffúziós koefficiensét. A vizsgált 7 nehézfém közül a legmagasabb adszorpció kapacitást a higanynál, a legalacsonyabb értéket pedig a kobalt esetében találták. Az adszorpció sorrendet az alábbiak szerint állapították meg:

Hg(II)>Pb(II)>Cd(II)>Cu(II)>Zn(II)>Ni(II)>Co(II).

Cheng (1975) felállította a nehézfémek deszorpció sorrendjét:

Cd(II)>Cu(II)>Hg(II)>Ni(II)>Zn(II)>Pb(II)>Co(II).

Neufeld (1977) biomasszában elvégzett vizsgálata alapján más adszorpció sorrendet állapította meg nehézfémekre, ami tartalmazza a különböző króm-ionformákat is:

Pb(II)>Cd(II)>Hg(II)>Cr(III)>Cr(VI)>Zn(II)>Ni(II).

A Cr(III)-szerves komplexek adszorpció tulajdonságai jelentősen különböznek a Cr(III)-szervesetlen komplexektől. A talajhoz adott Cr(III)-pikolináttal például a növények krómkoncentrációját százszorosára tudtuk növelni, míg hasonló koncentrációjú Cr(III)-sók nem növelték a növények krómtartalmát ilyen jelentős mértékben.

A kísérleti munka során Cr(III)-pikolinát megkötődését vizsgáltuk 4 különböző talajon (humuszos homok, típusos réti, kilúgzott csernozjom, réti szolonyec). Ezáltal megállapítottuk az adszorbenként alkalmazott talajok szorpció tulajdonságait, és meghatároztuk a Cr(III)-komplex adszorpció izotermáit. Az elvégzett kísérletek alapján a talajhoz adott vagy a képződő szerves kötésű krómion viselkedését jellemezhetjük.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A kísérletben használt talajmintákat a Hajdú-Bihar Megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat talajtani szakértői bocsátották rendelkezésünkre, a

kiválasztott talajtípusok a Tiszántúl jellegzetes képviselői. Az adszorbensként alkalmazott talajok talajtani vizsgálatait és elemtartalmát szabványos módszerek szerint végeztük el, az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A talajminták fontosabb tápanyag- és elemtartalma

	Mértékegység(1)	Humuszos homok talaj(2)	Típusos réti talaj(3)	Kilúgzott csernozjom talaj(4)	Réti szolonyec talaj(5)
pH-KCl(6)	[-]	5,22	6,54	6,99	5,50
Arany-féle kötöttségi szám(7)		25	48	29	36
Vizoldható összes só(8)	[m/m%]	<0,02	0,05	0,06	<0,02
Szénsavas mész(9)	[m/m%]	<0,1	0,9	<0,1	<0,1
Humusz(10)	[m/m%]	0,99	3,16	2,07	2,64
Összes króm(11)	[mg/kg]	4,48	29,2	23,1	29,1
T-érték(12)	[mge/100g]	17,8	40,4	31,5	27,2
Leiszapolható rész(13)	[m/m%]	10,9	62,5	18,6	28,7

Table 1: The main parameters of applied soils

unit(1), humic sand(2), meadow soil(3), leached chernozem(4), meadow solonch(5), pHvalue in 1M KCl solution(6), soil plasticity in Arany number(7), water soluble salts(8), lime content(9), organic carbon(10), total chromium(11), adsorption capacity(12), clay and silt(13)

Az adszorpciós izotermák meghatározásához talajmintánként 10 mérési pontot vettünk fel. A vizsgált vegyületből 1000 mg/l koncentrációjú oldatot, ezekből különböző koncentrációjú (C_0 [mg/l]) oldatsorozatot készítettünk. Minden talajtípus 6 g légszáraz mintájához 15 ml adott koncentrációjú Cr(III)-oldatot adtunk. A szuszpenziót 1 óráig rázattuk, és szűrés után mértük az egyensúlyi oldat krómtartalmát (C_e [mg/l]). A talaj által megkötött mennyiségeket (q_e [mg/kg]) a kiindulási és a mért koncentrációk ismeretében az alábbi összefüggéssel számítottuk:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m}$$

ahol $\frac{V}{m}$ a hígítási arány (2,5).

Az adszorpciós izotermák matematikai leírására a Langmuir-izotermát használtuk, amelynek linearizált alakjából meghatároztuk az adott talaj által maximálisan megköthető anyag mennyiségét (Q [mg/kg]), valamint az egyenletben szereplő konstans értékét (k_L [mg/l]):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{k_L}{Q} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q}$$

Az $\frac{1}{q_e} - \frac{1}{C_e}$ függvénypontokra egyenest illesztve

meghatároztuk a meredekséget és a tengelymetszetet, amelyekből a fent nevezett paraméterek adódnak.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A kísérlet során vizsgált talajok adszorpciós tulajdonságainak meghatározásához szükséges kiindulási és mért egyensúlyi oldatkoncentrációkat,

valamint az adatokból számolt paramétereket a 2. táblázat tartalmazza.

Minden vizsgált talaj esetében a hozzáadott Cr(III)-pikolinát mennyiségének növekedésével arányosan emelkedik a talaj által megkötött króm mennyisége.

A Cr(III)-pikolinát adszorpciós izotermáinak felvételéhez az egyensúlyi oldat króm-koncentrációját ábrázoltuk a talajon megkötött króm mennyiségének függvényében (1. ábra), majd a görbét linearizálva kaptuk az adszorpciós egyeneseket és számítottuk a vizsgált talajtípusokra vonatkozó adszorpciós paramétereket (2. ábra).

Az egyenesek illesztése után a meredekségekből és a tengelymetszetekből számított paramétereket a 3. táblázatban tüntettük fel. Az adszorpciós kapacitásokat figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb értéket a szikes (réti szolonyec) mintánál kaptuk, míg a homok és a csernozjom talajok által maximálisan megkötött króm mennyisége közel azonosnak adódott.

Korábbi kísérletben meghatározott adszorpciós kapacitás értékeket (4. táblázat) összehasonlítva a jelen adatokkal látható, hogy a szerves Cr(III)-formából homoktalajon 20x, csernozjom talajon 50x nagyobb mennyiség kötődik, mint a szerves Cr(III)-forma esetén. A toxikus Cr(VI)-ionforma és a Cr(III)-pikolinát között az előző arányokhoz viszonyítva, nagyságrenddel kisebb a különbség, homoktalajon 2x, csernozjom talajon 5x nagyobb érték mutatkozik.

A Cr(III)-pikolinát kevésbé kötődik a vizsgált talajokon, mint a szerves Cr(III)-ion, ezáltal a talajoldatban nagyobb koncentrációban van jelen és a növények számára felvehetőbbé válik. Ezek az eredmények részben magyarázzák azt a tényt, hogy a növények krómtartalma a Cr(III)-pikolináttal megnövelhető.

Az adszorpciós izotermákhoz szükséges, illetve azokból számított adatok

Humuszos homok talaj(1)					Réti szolonvec talaj(2)				
C_0	C_e	q_e	$1/C_e$	$1/q_e$	C_0	C_e	q_e	$1/C_e$	$1/q_e$
mg/l	mg/l	mg/kg			mg/l	mg/l	mg/kg		
0,2	0,04	0,41	27,3	2,45	0,2	0,09	0,28	11,5	3,54
0,4	0,09	0,79	11,6	1,27	0,4	0,18	0,54	5,43	1,85
0,8	0,22	1,45	4,53	0,690	0,8	0,37	1,07	2,69	0,936
1,6	0,47	2,82	2,13	0,354	1,6	0,79	2,03	1,27	0,493
3,2	1,03	5,42	0,969	0,184	3,2	1,26	4,85	0,794	0,206
6,4	2,18	10,5	0,460	0,095	6,4	2,43	9,93	0,412	0,101
12,8	4,56	20,60	0,219	0,049	12,8	4,51	20,7	0,222	0,048
25,6	9,81	39,5	0,102	0,025	25,6	8,92	41,7	0,112	0,024
51,2	21,60	74,00	0,046	0,014	51,2	17,6	83,9	0,057	0,012
102,4	50,59	130	0,020	0,008	102,4	35,3	168	0,028	0,006

Típusos réti talaj(3)					Kilúgzott csernozjom talaj(4)				
C_0	C_e	q_e	$1/C_e$	$1/q_e$	C_0	C_e	q_e	$1/C_e$	$1/q_e$
mg/l	mg/l	mg/kg			mg/l	mg/l	mg/kg		
0,2	0,02	0,45	50,2	2,221	0,2	0,02	0,45	52,2	2,212
0,4	0,05	0,89	21,9	1,129	0,4	0,04	0,90	24,3	1,115
0,8	0,13	1,66	7,45	0,601	0,8	0,15	1,63	6,67	0,615
1,6	0,25	3,37	3,95	0,297	1,6	0,32	3,20	3,12	0,313
3,2	0,59	6,52	1,69	0,153	3,2	0,68	6,30	1,47	0,159
6,4	1,28	12,8	0,782	0,078	6,4	1,32	12,7	0,759	0,079
12,8	2,74	25,2	0,365	0,040	12,8	2,67	25,3	0,374	0,039
25,6	5,62	50,0	0,178	0,020	25,6	5,44	50,4	0,184	0,020
51,2	12,01	98,0	0,083	0,010	51,2	11,59	99,0	0,086	0,010
102,4	25,67	192	0,039	0,005	102,4	26,72	189	0,037	0,005

Table 2: Measured and calculated data of adsorption isotherms
humic sand(1), meadow solonec(2), meadow soil(3), leached chernozem(4)

1. ábra: Egyensúlyi oldatkonzentráció-adszorbeált anyagmennyiség függvények

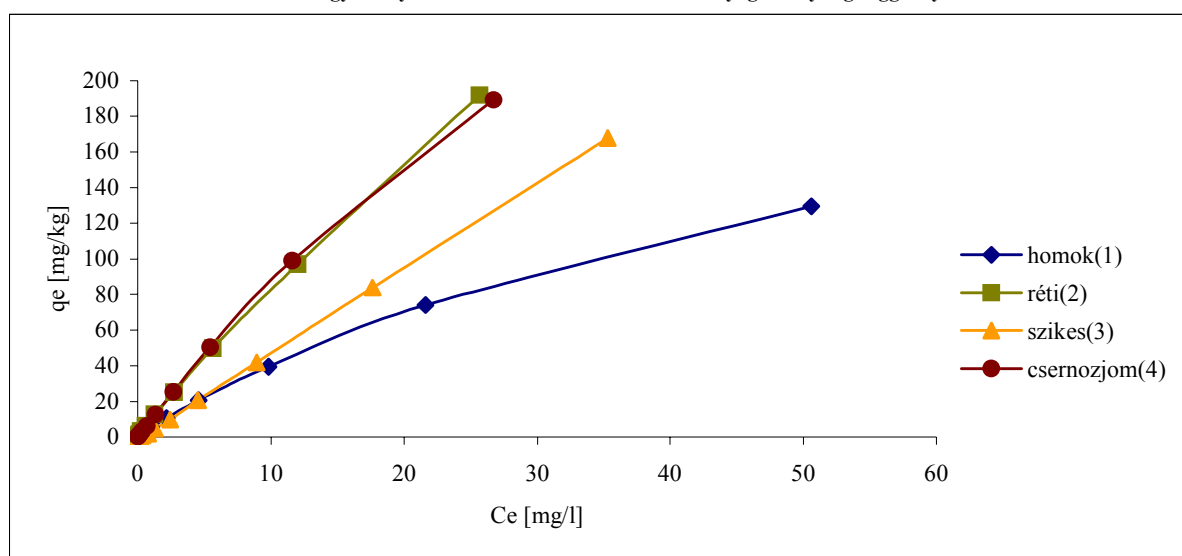


Figure 1: Chromium concentration in soil solution (C_e) and adsorbed quantity of chromium (q_e)
sand soil(1), meadow soil(2), sodic soil(3), chernozem(4)

2. ábra: A Cr(III)-pikolinát adszorpciós egyenesei a vizsgált talajokon

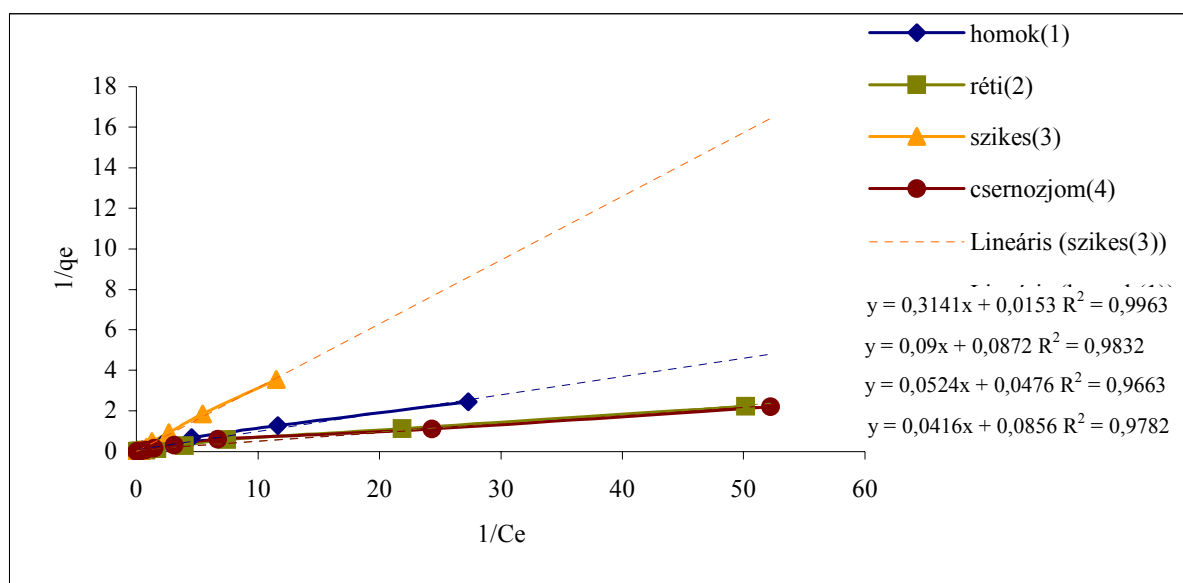


Figure 2: Adsorption lines of chromium(III)-picolinate sand soil(1), meadow soil(2), linear (sodic soil)(3), chernozem(4)

3. táblázat

Az adszorpciós izotermák számított paraméterei

Talajtípus/ Paraméter(1)	m	b	Q	k _L
			mg/kg	mg/l
Humuszos homok(2)	0,0900	0,0872	11,5	1,03
Típusos réti(3)	0,0524	0,0476	21,0	1,101
Réti szolonyec(4)	0,314	0,0153	65,4	20,5
Kilügzött csernozjom(5)	0,0416	0,0856	11,7	0,486

Table 3: Calculated data of adsorption isotherms soil types/parameter(1), humic sand(2), meadow soil(3), meadow solonec(4), leached chernozem(5)

4. táblázat

Adszorpciós kapacitás értékek különböző króm-ionformákra

Talajtípus/Ionforma(1)	Q [mg/kg]		
	Cr(III)- pikolinát(2)	Cr(III)- klorid(3)	Cr(VI)
Humuszos homok(4)	11,5	200	24,6
Kilügzött csernozjom(5)	11,7	538	47,5

Table 4: Adsorption capacity of chromium species soil types/species(1), chromium(III) picolinate(2), chromium(III) chloride(3), humic sand(4), leached chernozem(5)

IRODALOM

Bartlett, R. J.-James, B. R. (1988): Mobility and bioavailability of chromium in soils. Chromium in the natural and human environments John Wiley & Sons Inc. New York ed. J. O. Nriagu-E. Nieboer, 267-303.
 Cheng, M. H. (1975): J. Water Pollut. Control Fed. 47.
 Filep Gy. (1975): Talajtani vizsgálatok. DATE, Debrecen, 24-107.
 Filep Gy. (1997): Agrokémia és Talajtan. 46. 1-4. 145-158.
 Giles, C. H.-Smith, D.-Huitson, A. (1974): J. Colloid Interf. Sci. 47.

McKenzie, R. M. (1977): Soil Sci. Soc. Am. 181-193.
 Neufeld, R. D. (1977): J. Water Pollut. Control Fed. 11.
 Prokisch J. (1998): Króm(III)-króm(VI) mérési módszerek fejlesztése és azok talajkémiai alkalmazása. Ph.D. dolgozat
 Szegvári I.-Simon L.-Kovács B.-Prokisch J.-Györi Z. (2001): Növények krómtartalmának növelése króm-pikolináttal. VIII. Szemcseméret-analitikai, Környezetvédelmi és Portechnológiai Szimpózium, Eger, 2001. szeptember 13-14.
 Tien, C.-Huang, L. (1991): Chem. Eng. Sci. 48.