

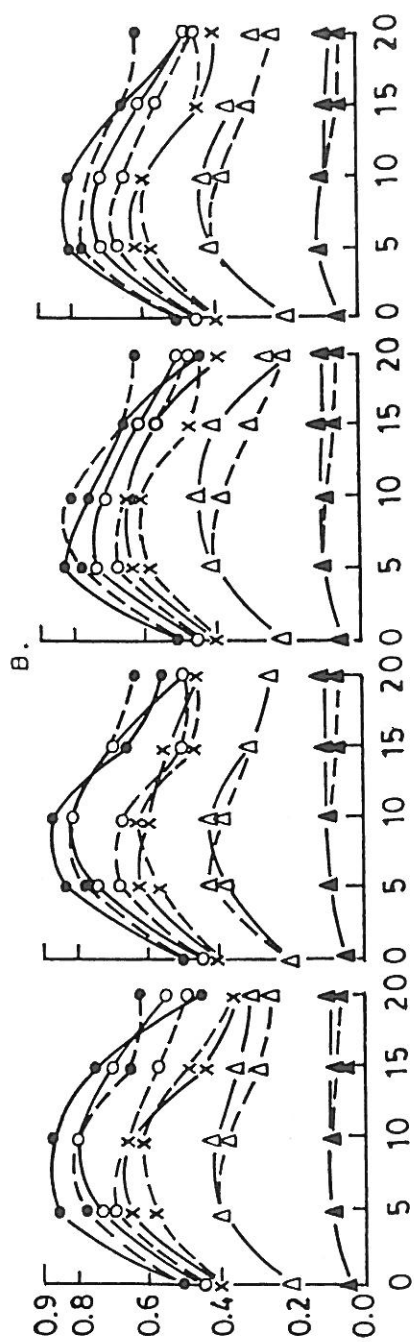
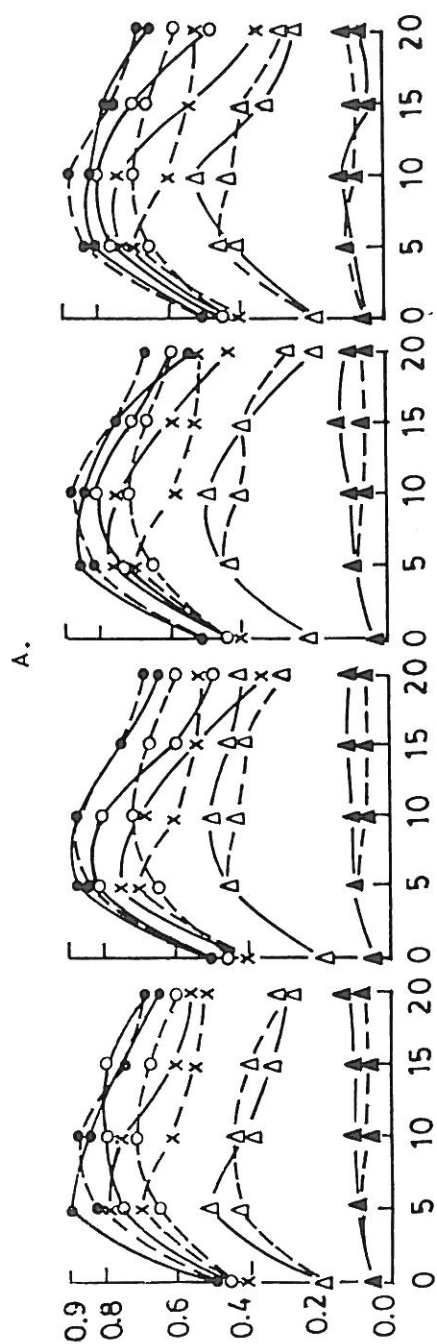
A műtrágyák és fenolvegyületek hatása a nehézfémek mozgására Aligarh-i talajokban

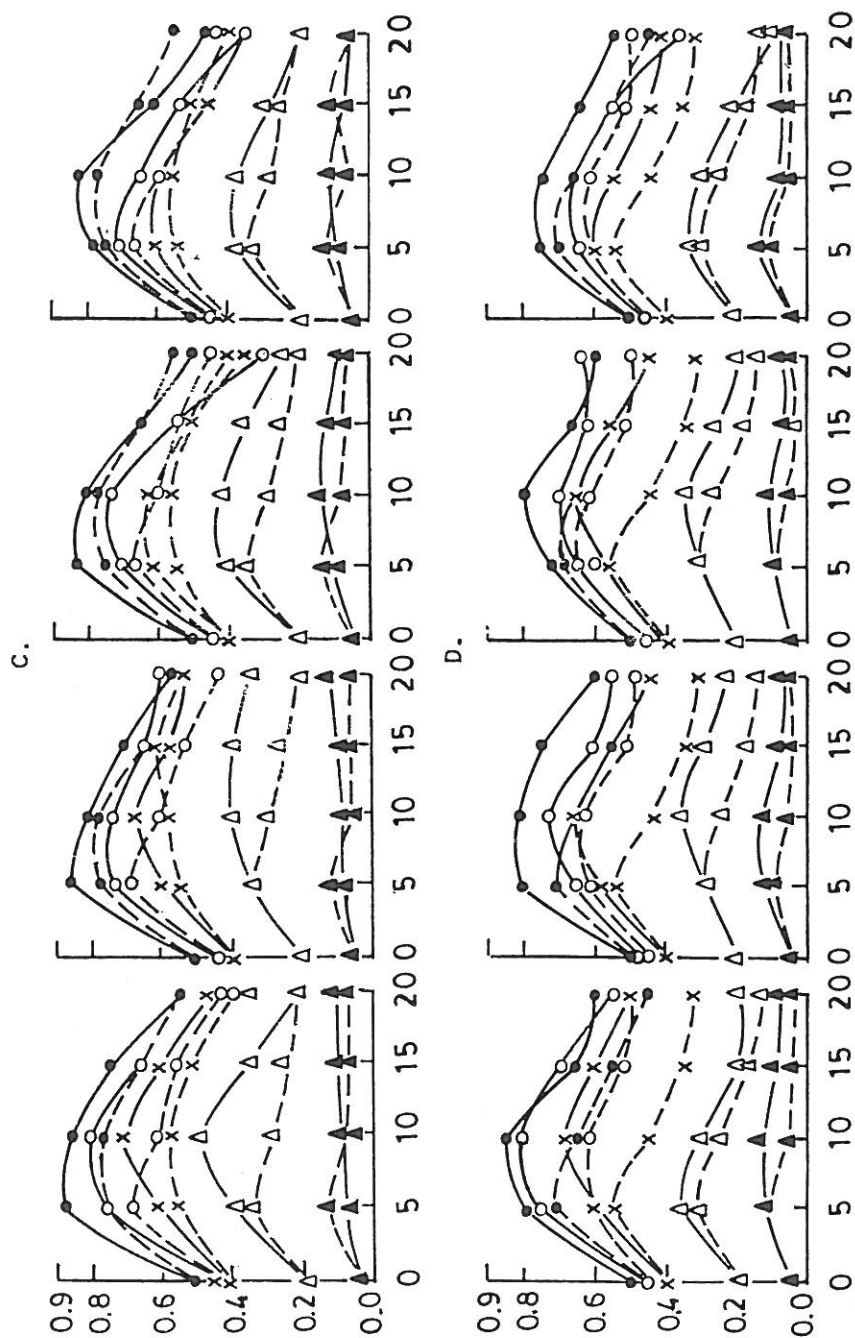
Fenolvegyületek, amelyek különböző növényfajták élő vagy holt szöveiteiből származnak, előfordulhatnak a talajokban (JAMESON, 1970; HARRISON, 1971). Ugyancsak ismert, hogy a fenolsav a növények lebomlásánál (MORITA, 1975; RAINA & GOSWAMI, 1988), valamint a talaj szerves anyagából mikrobiológiai szintézis következtében (MARTIN et al., 1972) is képződhet. A fenolszármazékok mennyisége és minősége nagyban függ a talaj szerves anyagának minőségétől, annak fiziko-kémiai sajátosságaitól és a talajban lévő mikroorganizmusoktól. Figyelembe véve a fenolvegyületek fitotoxikus hatását a csírázásnál (KAMINSKY, 1980), a nehézfémek hatását a növények növekedésére (KHAN & KHAN, 1983), valamint ezek gátló hatását a bioaktivitásra (ZIBILSKÉ & WAGNER, 1982) célszerűnek látszott tanulmányozni néhány ilyen vegyületnek a nehézfémek mozgásában játszott szerepét. Jelen dolgozat ugyancsak célul tűzte ki, hogy vizsgálja a vegyületek hatását a biológiai folyamatok aktivitására a talajokban, műtrágyák jelenlétében és hiányában (KHAN et al., 1982, 1991).

Anyag és módszer

Egy Aligarh-i talaj (helyi osztályozás szerint Hirapur homokos vályog, a Soil Taxonomy szerint *Aeric Halaquept*) felső 0-30 cm szintjéből vettünk mintát. A talaj megfelelő előkészítés (szárítás és szí-

tálás) után 61% homokot, 25 % vályogot és 14 % agyagot tartalmazott (PIPER, 1950). Kationkicserélő kapacitása 15,3 me/100 g, pH-ja 8,7 (1:2,5 vizes kivonattól), szervesanyag-tartalma pedig 1 % volt (WALKLEY & BLACK, 1947). A kicserélhető kationok értéke (JACKSON, 1958 szerint) a következő volt: Na: 1,0; K: 0,5; Ca: 3,5 és Mg: 12 me/100 g. A vizsgálatokat rétegekromatográfiásan végeztük. A talajt összekevertük olyan desztillált vízzel, amely fenolvegyületeket (m-krezol, fenol, rezorcinol és pirogallol) tartalmazott különböző mennyiségekben (0, 5, 10, 15 és 20 mg/100 g talaj) és alaposan felráztuk, amíg minden esetben homogén keveréket kaptunk. Ezután üveglemezre (20 x 4 cm) vittük fel és 0,5 mm vastag réteget képeztünk. A lemezeket szobahőmérsékleten (30 °C) szárítottuk. Mikropipettával 0,006 ml-t csepegtettünk a nehézfémek - nevezetesen Cr-, Cu-, Ni- és Ag-nitrát és Fe-szulfát - 0,1 M vizes oldatából egyszeri kezelésre. Ezután a légszáraz lemezeket vizes oldatban 30 ppm koncentrációjú műtrágyákkal (pl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ és $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) vagy anélkül hoztuk össze mindaddig, amíg 10 cm-es elmozdulást hoztunk létre. Ezután a lemezeket szárítottuk és vizes oldatokkal meghatároztuk a fémeket: 1 %-os káliumferro-cianiddal a vasat (zöld) és rezet (téglaavörös); 0,1 % alkoholos dimetilglioximmal a nikkelt (élénk piros), 0,1 % hematoxilin etanolos oldatával a krómot





1. ábra

A nehézfémek mozgása a fenolszármazékokkal kezelt talajokban műtrágyákkal (-) és műtrágyák nélkül (- -). (Cr: •, Fe: o, Cu: x, Ni: Δ, Ag: ▲)
 A. m-krezol; B. Fenol; C. Rezorcinol; D. Pirogallol

(élénk sárga) és 0,1 M kálium kromát vizes oldatával az ezüstöt (tégla-vörös).

A mozgékonyaság adatait az R_f értékkel határoztuk meg a következő egyenlet értelmében:

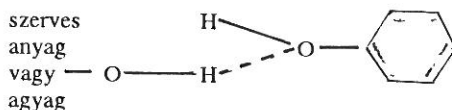
$$R_f = \frac{1}{10} \left(\frac{R_L + R_T}{2} \right)$$

ahol $[(R_L + R_T)/2]$ a bázis vonaltól való távolságot jelenti.

Eredmények és megvitatásuk

Az 1. ábra egy pH > 8,5 alkáli talaj esetében mutatja, hogy a nehézfémek mozgékonyasága a fenolvegyületek kisebb koncentrációjánál a legnagyobb, és utána, minden esetben csökken. A fémionok mozgása a következő sorrenddel jellemezhető: $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Ag}$, amely egybevág FREISER & FERNANDO (1966) tapasztalataival a hidratált ionok vonatkozásában (1. táblázat). Ez a tendencia valószínűleg azzal magyarázható, hogy lúgos viszonyok között az ion nagyság növekedésével a kicserélődés helyéhez való kötődésük csökken. A fenolvegyületek kisebb mennyiségénél észlelt nagyobb mozgékonyaság a következő mechanizmus alapján magyarázható: A

fenolvegyületek alacsony koncentrációnál kevésbé ionizáltak, és nemionos adszorpciójuk megy végbe az adszorpciós helyeknél hidrogénkötés formájában, az alábbiak szerint:



A hidratált fémionok kölcsönhatása SCHNITZER & GHOSH (1982) szerint az $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{+n}$ struktúrájánál - ahol n a vegyérték és x a vízmolekulák száma - gátolva van a talajkolloidok leblokkolt kicserélődési helyein. A fémionok mozgásának csökkenése azonban magasabb dózisoknál a fenoloxid-képződéshez van kötve és a későbbi leköötődésnél vagy a hidrogénkötéssel vagy a van der Waals erővel. Ezeknek a fémionoknak a kötődési energiája várhatóan növekszik a talajokban található fenolvegyületek koncentrációjának növekedésével. A legnagyobb mobilitás az m-krezol esetében tapasztalható, amely a meta pozícióban lévő metilcsoport következménye a benzolgyűrűben, ezáltal az m-krezolt tartalmazó talajban a fémion mobilitása a legmagasabb. A fenoxid-ionok képződése

1. táblázat
A nehézfémek és műtrágyák néhány jellemzője

Nhézfém-ionok	Hidratált ion mérete	Műtrágyák	Vízdoldhatóság 25 °C-on, g/100 ml
Króm	11,10	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	90,6
Vas	8,08	KCl	34,4
Réz	6,03	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Nagyon oldható
Nikkel	3,36	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	26,1
Ezüst	2,30		

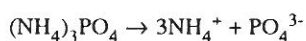
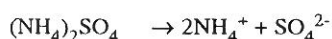
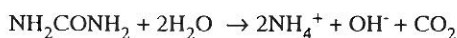
2. táblázat

A fenolvegyületek jellemzői és a nehézfémek mobilitása a fenolos rendszerekben

Fenol- vegyület	pK érték	Maximum R _f értékek fenolokkal (5-10 mg/100 g talaj)				
		Cr	Fe	Cu	Ni	Ag
m-krezol	10,08	2,87	0,72	0,70	0,45	0,10
Fenol	9,98	0,80	0,67	0,62	0,40	0,10
Rezorcínol	9,48	0,77	0,68	0,58	0,35	0,12
Pirogallol	9,44	0,70	0,62	0,55	0,30	0,10

azonban a fenolvegyületekben lehetséges ugyancsak az -OH csoportok következményeképpen, valamint ionizáló tendenciájuk miatt, amely megmutatkozik a pK értékek fordított sorrendjében: m-krezol > fenol > rezorcínol > pirogallol (2. táblázat). Így a növekvően negatív töltésű adszorpciós helyek kialakulása a fenoxid-tartalmú fenolvegyületek adszorpciója következtében a következő sorrendet követi: pirogallol > rezorcínol > fenol. Így a fémionok mozgása adszorpciós energiájuk reciprokaként jelenik meg a fenoxid-ionok hatásának eredményeképpen, a következő sorrendben: m-krezol > fenol > rezorcínol > pirogallol.

Az 1. ábrán, amely a nehézfém-sók mozgását ábrázolja a 30 ppm koncentrációjú $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ és $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ műtrágyák alkalmazása esetén megfigyelhető, hogy az alkalmazott műtrágyák a legtöbb esetben fokozott mobilitást eredményeznek. Ez azzal magyarázható, hogy a különböző műtrágyák vizes oldatait a következőképpen disszociálnak:



A K^+ és NH_4^+ ionok nagyobb kicserélődési energiával kötődnek a talajkol-

loidokhoz, mint a fenolvegyületek alacsony dózisa és leblokkolják a kicserélődési helyeket. Így kevesebb negatív kicserélődési hely marad a szerves anyagok számára, ami előmozdítja nagyobb mozgékonyágukat. Azonban a fenolvegyületek nagyobb adagjainál ezek esetleg kicserélhetik a K^+ és NH_4^+ ionokat és így nagyobb adszorpciós lehetőség nyílik a fenoxid-ionok számára. Ez magyarázza itt a nehézfémek mobilitásának csökkenését. Megfigyeltük, hogy a fémionok mobilitásának csökkenését a műtrágyák alkalmazásánál a következő sorral lehet jellemezni: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{KCl} > \text{CO}(\text{NH}_2)_2 > (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, amely összhangban van a disszociációs állandójuk és oldhatóságuk kombinált hatásával (1. táblázat) (WEAST, 1986).

Összefoglalás

A szerzők rétegekromatográfiás vizsgálatokat végeztek nehézfémek (Cr, Fe, Cu, Ni és Ag) mozgékonyágára vonatkozólag Aligarh-i talajon. Egyes fenol-származékok (m-krezol, fenol, rezorcínol és pirogallol) kerültek alkalmazásra, mint a nehézfémek mozgását gátló anyagok. Ugyancsak vizsgálatokat végeztek egyes műtrágyák $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ és $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ hatásáról. Az eredmények szerint a szerves anyagok kisebb koncentrációja növelte, nagyobb koncentrációja csökkentette, míg az alkalmazott műtrágyák minden esetben növelték a vizsgált nehézfémek mozgékonyágát.

Irodalom

- FREISER, H. & FERNANDO, Q., 1966. Ionic Equilibria in Analytical Chemistry. Wiley. New York.
- HARRISON, A. F., 1971. The inhibitory effect of oak leaf litter tannins on the growth of fungi in relation to litter decomposition. Soil Biol. Biochem. **3**. 167-172.
- JACKSON, M. L., 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice Hall. Englewood Cliffs, NJ.
- JAMESON, D. A., 1970. Degradation and accumulation of inhibitory substances from *Juniperus asteosperma* (Torr. litter.) Plant & Soil. **33**. 213-224.
- KAMINSKY, R., 1980. The determination and extraction of available soil organic compounds. Soil Sci. **130**. 118-123.
- KHAN, S. & KHAN, N. N., 1983. Influence of lead and cadmium on the growth and nutrient concentration of tomato (*Lycopersicum esculentum*) and egg-plant (*Solanum melongena*). Plant & Soil. **74**. 387-394.
- KHAN, S., KHAN, N. N. & IQBAL, N., 1991. Studies on the effect of some organic pollutants on the heavy metal transport in an Indian soil. Environ. Pollut. **70**. 109-115.
- KHAN, S., NANDAN, D. & KHAN, N. N., 1982. The mobility of some heavy metals through Indian red soil. Environ. Pollut. Section B. **4**. 119-125.
- MARTIN, J. P., HAIDER, K. & WOLF, D., 1972. Synthesis of phenols and phenolic polymers by *Hendersomla toruloidea* in relation to humic acid formation. Soil Sci. Soc. Am. J. **36**. 311-315.
- MORITA, H., 1975. Polyphenols in the lime water extractives of peat. Soil Sci. **120**. 112-116.
- PIPER, C. S., 1950. Soil and Plant Analysis. Univ. of Adelaide, Australia.
- RAINA, J. N. & GOSWAMI, K. P., 1988. Phenolic compounds produced during decomposition of wheat straw in soil. J. Indian Soc. Soil Sci. **36**. 787-790.
- SCHNITZER, M. & GHOSH, K., 1982. Characteristics of water soluble fulvic acid copper and fulvic acid iron complexes. Soil Sci. **134**. 354-363.
- WALKLEY, A. & BLACK, C. A., 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. Soil Sci. **63**. 251-264.
- WEAST, R. C., 1986. Handbook of Chemistry and Physics. 67th ed. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA.
- ZIBILSKE, L. M. & WAGNER, G. H., 1982. Bacterial growth and fungal genera distribution in soil amended with sewage sludge containing cadmium, chromium and copper. Soil Sci. **134**. 364-370.

Érkezett: 1995. március 5.

S. KHAN és J. SINGH
Aligarh Muslim University,
India