

### **A Cd-, Cr-, Ni-, Pb- és Zn-koncentráció változása a talajoldatban szennyezés és savterhelés hatására, laboratóriumi kísérletben**

CSILLAG JULIANNA, LUKÁCS ANDRÁS, BUJTÁS KLÁRA és  
PÁRTAY GÉZA

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézet, Budapest

A napjainkban tapasztalható, egyre növekvő mértékű környezetszennyezés következtében mind nagyobb mennyiségű nehézfémvegyület kerül a talajba. Ott hosszú időn keresztül megőrizhetik potenciális mérgező hatásukat, a környezeti feltételek változása (a talaj fokozódó savasodása, a talaj száradás–nedvesedés ciklusai, a redox-viszonyok megváltozása stb.) következtében mobilizálódhatnak; a talajoldatba került nehézfémek a szelvényben lemosódhatnak, az ivóvíz-készletbe kerülhetnek, illetve a növény számára felvehetővé válhatnak, a táplálkozási láncba juthatnak („kémiai időzített bomba”) (STIGLIANI et al., 1991; GYÖRI et al., 1996; ALLOWAY, 1997; GOULDING & BLAKE, 1998).

A nehézfémek mobilizálódásának egyik fő oka az, hogy a talajt érő savterhelés következtében, a pH csökkenésével a talajásványokon, humuszanyagokon való kötődésük megváltozhat, vegyületeik oldhatósága többnyire nő. Számos irodalmi adat található arra vonatkozóan, hogy a pH változása különbözőképpen befolyásolja az egyes fémek mobilitását, illetve megkötődését a talajban (FÖRSTNER, 1988; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992; YONG et al., 1992; KARUCZKA & BLASKÓ, 1993; SCHULTE, 1994; EVANS et al., 1995; REDDY et al., 1995; FILEP, 1998; WELP & BRÜMMER, 1999). A savanyodásra legérzékenyebbek a kis pufferkapacitású: nem karbonátos, kis kicserélődési kapacitású és bázistelítettségű, humuszban szegény, duzzadó agyagásványokat kis mennyiségben tartalmazó homoktalajok (STEFANOVITS, 1989; VÁRALLYAY et al., 1989; FILEP, 1999).

A nehézfémek által okozott környezeti kockázat becslése céljából fontos annak ismerete, hogy azok mekkora hányada kötődik meg a talajban – az adott pH és nedvességviszonyok esetén – és mennyi kerül át a talaj folyadékfázisába. A nehézfémek megjelenése a talajoldatban az egyik fontos környezet-szennyezettségi indikátor (KABATA-PENDIAS, 1995).

A talajoldat bolygatatlan és bolygatott szerkezetű, megszáritott és adott nedvességtartalomra visszanedvesített talajból történő kinyerésére számos helyszíni (in situ) és laboratóriumi eljárás ismert a szakirodalomból. A legfontosabb talajoldat nyelési módszerek előnyeit és hátrányait az 1. táblázatban foglaltuk össze. Minthogy a folyadékfázis összetételét az elválasztási módszer nagymértékben befolyásolja, az adatok interpretálásához a közleményekben azt minden esetben részletesen közlik. A különböző talajoldat kinyerési technikákról összehasonlító vizsgálatok (ZABOWSKI & UGOLINI, 1990; BUFFLAP & ALLEN, 1995; KELLER, 1995; GIESLER et al., 1996) és összefoglaló értékelő munkák (SOON & WARREN, 1993; DEL CASTILHO, 1994; WOLT, 1994) is rendelkezésre állnak.

Bár a szakirodalomban számos cikk közöl adatokat a talaj folyadékfázisának nehézfém-koncentrációiról (ALLOWAY & MORGAN, 1986; CAMPBELL & BECKETT, 1988; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992; LORENZ et al., 1994; GOODDY et al., 1995; KABATA-PENDIAS, 1995), kevés esetben jellemzik a leválasztásra kerülő oldat energiaállapotát (KELLER, 1995; SMAL et al., 2000). Az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézetben korábban szikes talajok vizsgálatára kifejlesztett, nyomásmembrános készülékkel (VÁRALLYAY & RÉDLYNÉ, 1977; CSILLAG & RÉDLY, 1989), majd centrifugálással végzett oldat elválasztási módszer (CSILLAG et al., 1995) a hervadáspontnak ( $pF_{4,2} = -1500$  kPa (= -15 bar)) megfelelőnél kisebb erőkkel kötött, a növény számára talajfizikai szempontból felvehető talajoldat kinyerését teszi lehetővé. Ez továbbfejlesztve, alkalmassá vált környezetkémiai vizsgálatokra is, többek között a talajoldatba kerülő nehézfémek koncentrációjának meghatározására (CSILLAG et al., 1998, 1999). A talajoldat kinyerésének ezen az elven alapuló centrifugálási módszerét még jelenleg is kevés helyen alkalmazzák (SUAREZ, 1999).

Laboratóriumi kísérleteink során azt kívántuk modellezni, hogy bolygatott szerkezetű talajminták különböző mértékű nehézfém- és savterhelése esetén, szennyvíziszap jelenlétében, illetve anélkül, mekkora a nehézfémek talajoldatba jutó mennyisége. A nehézfémek közül a kadmiumot, krómot, nikkelt, ólmot és cinket vizsgáltuk; ezek az elemek jelentősebb mennyiségben fordulhatnak elő a különböző szennyvizekben és szennyvíziszapokban, különböző mértékben fitotoxikusak és a táplálékláncba jutva az emberre is veszélyesek lehetnek.

## Anyag és módszer

### *Nehézfémterhelés hatása*

Különböző hazai talajok (2. táblázat) felszíni rétegének szokásos módon előkészített légszáraz mintáit nehézfém-só- (nitrát-) tartalmú többkomponensű oldatokkal, illetve a fém-sókkal dúsított kommunális szennyvíziszappal kezeltük. A koncentrációkat a mezőgazdaságban felhasználható szennyvíziszapok megenge-

1. táblázat  
A talajoldat kinyerésére használt módszerek áttekintése

(1) Módszerek	(2) Előnyök	(3) Hátrányok
<i>A. Helyszíni elválasztási technikák</i>		
a) Szabad kifolyású talajoldat mintavétel	c) a folyadékfázis elválasztása a természetes állapotú, bolygatatlan talajból történik	d) az oldat kinyerése csak a kellően átmedvedett, nem kötött talajból lehetséges
b) Vákuumberendezéssel (talajnedvesség extraktorral) végzett elválasztás		e) a gyökér által kifejtett szívóerőnél (konvencionális hervaadáspon: -1500 kPa) lényegesen kisebb erővel (max. -100 kPa) történik a folyadékfázis elválasztása
<i>B. Laboratóriumi módszerek (közvetlenül a bolygatatlan mintából, vagy a szárított, darált és adott nedvességállapotúra visszamedvesített talajból)</i>		
f) Talajoszlopban szerves folyadékkal történő kiszorítás	h) viszonylag száraz talaj folyadékfázisa is elválasztható	i) a talajban maradó nedvesség energiaállapota nem definiálható
g) Centrifugálás vízzel nem elegyedő folyadékkal		j) illékony, mérgező oldószer alkalmazása
k) Nagy nyomás alatti preselés hidraulikus készülékben	l) a talajoldat igen kis nedvességtartalmú talajból is kinyerhető	m) a talajoldat kinyerésére alkalmazott nagy nyomás megzavarja a talaj fázisai közti egyensúlyt
n) Nyomásszűrés gázzal (levegő, nitrogén) gáz	o) az elkülönítendő oldat energiaállapota definiált	p) a nyomásszűrő készülék cellofánmembránja az oldatban jelenlévő neheztémek egy részét megkötheti
q) Centrifugálás	r) MTA TAKI-ban kifejlesztett módszer: a fordulatszám megfelel a gyökér által kifejtett szívóerőnek (konvencionálisan -1500 kPa) → a növény számára felvehető talajoldat modellezése	

2. táblázat

## A talajok főbb fizikai és kémiai tulajdonságai

(1) Talaj	(2) Mélység cm	pH		CaCO <sub>3</sub> %	(3) Humusz %	(4) T érték me/100g	<0,02 mm (%)	<0,002 mm (%)
		H <sub>2</sub> O	KCl					
1.	5–15	4,3	3,2	0	1,6	20,7	40,8	27,8
2.	5–15	5,6	4,5	0	1,3	6,7	20,4	12,7
3.	0–20	7,7	7,0	6,6	2,8	28,3	35,8	22,1

Talajok: 1. Savanyú kémhatású agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály); 2. Gyengén savanyú humuszos homoktalaj (Somogysárd); 3. Csernozjom talaj (Pusztaszabolcs). T érték = kationcsere kapacitás; <0,02 mm = leiszapolható rész (iszap + agyag); < 0,002 mm = agyagfrakció

dett fémtartalmának felső határát figyelembe véve állítottuk be (MI-08-1735-1990; 3. táblázat). A megengedett (1-szeres, 1Me ( $\approx$  Metal)) terhelésen kívül provokatív, 10-szeres és 100-szoros túlterhelést is alkalmaztunk (10Me és 100Me), a nagymértékű helyi, pontszerű felhalmozódások hatásának modellezésére.

A talajmintákat a fémsóoldatokkal a szabadföldi vízkapacitásnak (pF 2,3 = -20 kPa vízpotenciál értéknek) megfelelően nedvesítettük be. Egy heti állás és közben háromszori átkeverés után centrifugálással választottuk el a talajban a pF 4,2 és 2,3 (-1500 és -20 kPa) közötti erővel kötött folyadékfázist. Ily módon a holtvíznél gyengébben kötött, a növény számára felvehető talajoldatot modelleztük (jelen kísérletben, szabadföldi vízkapacitásnál: hasznosítható, v. diszponibilis víz), és a szennyezett talaj nehézfém-tartalmának legmobilisabb részét tudtuk becsülni.

3. táblázat

A megengedhető fémtartalom felső határa a mezőgazdaságban felhasználható szennyvíziszapokban (MI-08-1735-1990 MÉM Ágazati Műszaki Irányelv alapján), valamint a talajban\*

(1) Elem	(2) Iszapban mg/kg szárazanyag	(3) Eredő talajterhelés (1Me) mg/kg talaj*
Cd	15	0,125
Cr	1000	8,33
Ni	200	1,67
Pb	1000	8,33
Zn	3000	25,0

\* 500t, 5 % szárazanyag-tartalmú szennyvíziszap/ha dózis, a szántott rétegbe 20 cm mélységig bedolgozva (számított érték)

A természetes nedvességtartalmú mintákból rendszerint csak kis térfogatú talajoldat nyerhető ki; a koncentrációkat ezért az elemek egyidejű mérését lehetővé tevő, polikromátorral ellátott JARREL ASH készülékkel határoztuk meg, ICP spektrometriás módszerrel.

## 4. táblázat

**A talajoldat kinyerés módszerének hibája: a folyadékfázis elemkoncentrációi (mg/L) szabadföldi és maximális vízkapacitásnak megfelelő talajnedvességtartalomnál (savanyú kémhatású agyagbemosódásos barna erdőtalaj; Ragály, 100Me)**

(1) Statisztikai mutató	(2) Elemek				
	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
<i>Szabadföldi vízkapacitás</i>					
x	35,5	244	491	352	7660
s	1,2	9	11	14	160
CV (%)	3,3	3,6	2,2	4,0	2,1
h (±)	1,1	9	11	14	155
<i>Maximális vízkapacitás</i>					
x	26,4	189	359	259	5570
s	1,1	7	5	9	50
CV (%)	4,3	3,5	1,3	3,5	1,0
h (±)	1,1	6	4	9	50

*Megjegyzés:* n (az ismétlések száma) = 5; x = átlagérték; s = szórás; CV = variációs koefficiens (%); h = konfidencia határok  $t_{5\%}$  szignifikancia szinten

Nehézfémekkel terhelt talaj esetén, a talajoldat kinyerés módszerének reprodukálhatóságát a savanyú kémhatású agyagbemosódásos barna erdőtalaj nagymértékben (a megengedett terhelést 100-szorosan meghaladóan) szennyezett mintáján határoztuk meg. A minta-előkészítés, a folyadékfázis elválasztás és a kémiai elemzés együttes hibáját kifejező variációs koefficiens (CV) értéke a vizsgált elemek esetén az 5 %-ot nem haladta meg (4. táblázat). A Somogy-sádról származó homoktalaj esetén, a mért adatok reprodukálhatóságának ellenőrzésére minden kezelést (a fémoldatokkal, illetve a fémekkel dúsított iszappal való terhelést, valamint a salétromsav oldatokkal történő kezelést) két ismétlésben végeztünk. A párhuzamos minták mérési adatai jól egyeztek; a számításokhoz, illetve a táblázatok és ábrák készítéséhez a két párhuzamos mérés átlagolt értékeit használtuk.

### *Szennyvíziszap jelenlétének hatása*

A szennyvíziszaphoz, melynek eredeti fémtartalma kisebb volt, vagy közel megegyezett a megengedett fémtartalommal, 100Me talajterhelésnek megfelelően adtuk a fémek nitrátsóit, és így kevertük a Somogysádról származó homoktalaj légszáras mintájához. Az iszap nedvességtartalma a talaj szabadföldi vízkapacitásának megfelelő nedvességtartalmat biztosította. A szennyvíziszap fontosabb jellemzői: szárazanyag-tartalom: 20,6 %; izzítási maradék: 48,2 %; pH: 7,8; Cd: 12,3; Cr: 217; Ni: 109; Pb: 210; Zn: 3030 mg/kg szárazanyag. Az iszap, és az iszappal kezelt talaj folyadékfázisát is centrifugálással választottuk el, majd az alkalmazott fémsómennyiség ismeretében kiszámítottuk, hogy az elemek mekkora hányada kötődött meg.

### *Savterhelés hatása*

A megengedetthez képest 10- és 100-szoros mértékben nehézfémekkel szennyezett és megszáritott talajmintákat (Ragály, Somogysárd) különböző adagú savterheléseknek vetettük alá. A talajokat 0; 0,001; 0,1 és 1,5 mol/L koncentrációjú HNO<sub>3</sub> oldatokkal a szabadföldi vízkapacitásnak megfelelő nedvességtartalomra újrantedvesítettük, majd egy heti állás és közben háromszori átkeverés után centrifugálással elválasztottuk a folyadékfázist.

Az igen nagy savterheléseket az esetleg előforduló kiugró lokális savanyító hatások modellezése céljából alkalmaztuk: 0,1 és 1,5 mol/L HNO<sub>3</sub> oldat esetén a ragályi talajnál 25 és 370, a somogysárdi talajnál 16 és 235 mmol H<sup>+</sup>/kg talaj volt a savterhelés. Ez a savadag a somogysárdi talaj esetén például a magyarországi becsült átlagos savterhelésnek (7,5 kmol H<sup>+</sup>/ha/év (MURÁNYI & RÉDLYNÉ, 1986), azaz 2,5 mmol H<sup>+</sup>/kg talaj/év) több, mint 6-szorosa (0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>), illetve 94-szerese (1,5 mol/L HNO<sub>3</sub>) volt.

## **Kísérleti eredmények**

### *Nehézfémterhelés hatása*

Az eredeti, terheletlen talajokban (0Me), és az iszapelhelyezési irányelvekben megengedett, azaz 1-szeres terhelésnek megfelelő kezeléskor is többnyire elhanyagolhatóan kicsi maradt a folyadékfázisban a nehézfémek koncentrációja (vagy a kimutatási határ alatt volt) mindhárom vizsgált talajnál (5. táblázat). Az 1-szeres terhelésnél a szennyező oldat nehézfém-tartalmának közel 100 %-át megkötötték a talajok, még a kis pufferkapacitású homoktalaj is. A talajoldatban ekkor az elemkoncentrációk nagyságrendileg megegyeztek az ivóvízre, felszíni vizekre, a talajvízre vonatkozó határértékekkel (6. táblázat).

## 5. táblázat

## A talajok folyadékfázisának elemkoncentrációi (mg/L) különböző Mértékű nehézfémterhelések esetén

(1) Terhelés	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
<i>A. Savanyú kémhatású agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály)</i>					
0Me	< kh	0,01	-	< kh	0,7
1Me	0,01	0,04	-	0,1	1,3
10Me	0,7	1,4	-	0,8	190
100Me	39	340	-	410	7800
<i>B. Gyengén savanyú humuszos homoktalaj (Somogysárd)</i>					
0Me	< kh	0,02	0,08	0,09	0,9
1Me	0,01	<kh	0,2	< kh	3,5
10Me	0,5	0,3	12	0,3	220
100Me	54	503	711	923	10660
<i>C. Csernozjom talaj (Pusztaszabolcs)</i>					
0Me	< kh	< kh	-	< kh	0,3
1Me	< kh	0,1	-	< kh	0,4
10Me	0,01	0,4	-	0,2	0,9
100Me	0,2	0,07	-	0,2	17

*Megjegyzés:* < kh: kimutatási határ alatt; -: nem mértük; 0Me: terheletlen talaj; 1Me, 10Me és 100Me: a szennyvíziszapban megengedett max. nehézfémterhelés 1-, 10- és 100-szorosa; terhelés: többkomponensű nehézfém-nitrát oldattal; nedvességpotenciál: -20 kPa

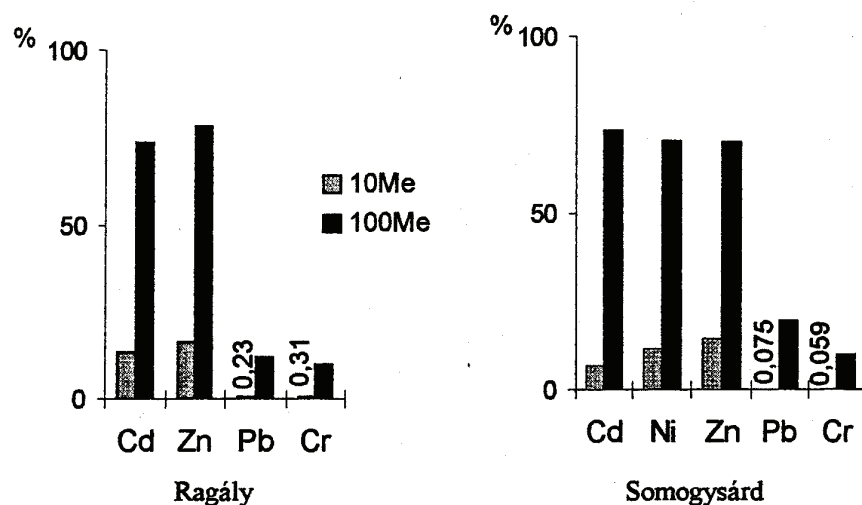
Nagyobb terheléseknél, a talajtulajdonságoktól függően, különböző mennyiségű nehézfém került a talajoldatba (5. táblázat). A CaCO<sub>3</sub>-ot és a viszonylag több szerves anyagot tartalmazó csernozjom talaj folyadékfázisában a nehézfém-koncentrációk – a Zn kivételével – még 100-szoros túlterhelés esetén is elhanyagolhatóak voltak. Az erdő- és a homoktalajban 10-szeres terhelésnél a Ni- és Zn-koncentráció volt csak számottevő, de 100-szoros terhelésnél minden fém koncentrációja nagymértékben megnőtt a talajoldatban. A Cd-, Ni- és Zn-koncentrációjának aránya nagyjából megfelelt az eredeti terhelési arányoknak, míg a kevésbé mozgékony Cr és Pb terhelési arányukhoz képest jóval kisebb mennyiségben kerültek a folyadékfázisba.

A talajoldat koncentrációkat a hozzáadott mennyiség százalékában kifejezve (visszanyerési %), a fémek sorrendje mobilitásukat (FÖRSTNER, 1988; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1990, 1992; EVANS et al., 1995) tükrözte (1. ábra).

6. táblázat  
Elemkoncentrációk határértékei vizekben (mg/L)

	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
1	0,005	0,05	-	0,05	0,2-1,0
2	0,005	0,05	-	0,05	-
3	0,005	0,05	0,05	0,05	0,1-5,0
4	0,0055	0,033	0,020	0,057	0,33
5	0,01	0,05	-	0,05	5,0
6	0,0005-0,002	0,01-0,05	0,015-0,05	0,005-0,05	0,05-0,1
7	0,005	0,05	-	0,05	1,0
8	0,006	0,03	0,075	0,075	0,8
9	0,01	0,10	0,20	5,0	0,50

1. ivóvíz (MSz-450/1-1989); 2. ivóvíz (WHO-Guidelines for *drinking water* quality; cit. in FRESENIUS et al., 1988, 726.); 3. ivóvíz (Directive of the Council of the European Communities on the quality of *water for human consumption*; maximum admissible concentration (MAC); cit. in FRESENIUS et al., 1988, 740–742.); 4. folyóvíz (*river water*, Rhine, Germany; cit. in KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1990); 5. felszíni vizek (*surface water* quality criteria of US Dept. of Interior, Fed. Water Pollut. Control Admin; cit. in ADRIANO, 1986, 34.); 6. felszíni vizek (MSz 12749, 1993); 7. felszín alatti vizek (MI-10-433/3-84); 8. talajvíz (provisional Dutch soil sanitation standards for *groundwater* (cit. in DEL CASTILHO et al., 1996); 9. öntözővíz (*irrigation water*; guidelines, cit. in TANJI, 1990, 232–234.)



1. ábra

Nehézfémm-koncentrációk a terhelés százalékában a talajok folyadékfázisában  
 $\% = 100 \cdot c_s / c_m$ , ahol  $c_s$  és  $c_m$  a talajoldatban és a szennyező fémoldatban mért koncentrációkat jelöli; Me: ld. 5. táblázat; Terhelési sorrend:  $Cd < Ni < Cr = Pb < Zn$ ; Visszanyerési % sorrend:  $Cr \leq Pb \ll Ni \cong Cd \cong Zn$ ; Mobilitási sorrend:  $Cr < Pb < Ni \cong Cd \cong Zn$



*Szennyvíziszap jelenlétének hatása*

Az iszap önmagában nagyobb mértékben kötötte meg a fémeket (a Ni kivételével), mint a viszonylag kis pufferkapacitású homoktalaj (vö. 7. táblázat a) és b) rendszer % értékei). Szakirodalmi adatok is alátámasztják (ALLOWAY & MORGAN, 1986; NOGALES et al., 1997), hogy míg például a Cd és Pb iszap jelenlétében kevésbé felvehetőek, a szennyvíziszaphoz adott Ni könnyen a talajoldatba kerül és a növények számára felvehetővé válik. A somogyvárdi talajnál,

## 7. táblázat

**Nehézfémek koncentrációja ( $c_s$ , mg/L) a folyadékfázisban és megkötődése (%) a) a talaj /Somogyvárd/, b) szennyvíziszap, c) talaj+szennyvíziszap rendszerben 100Me terhelési szint esetén**

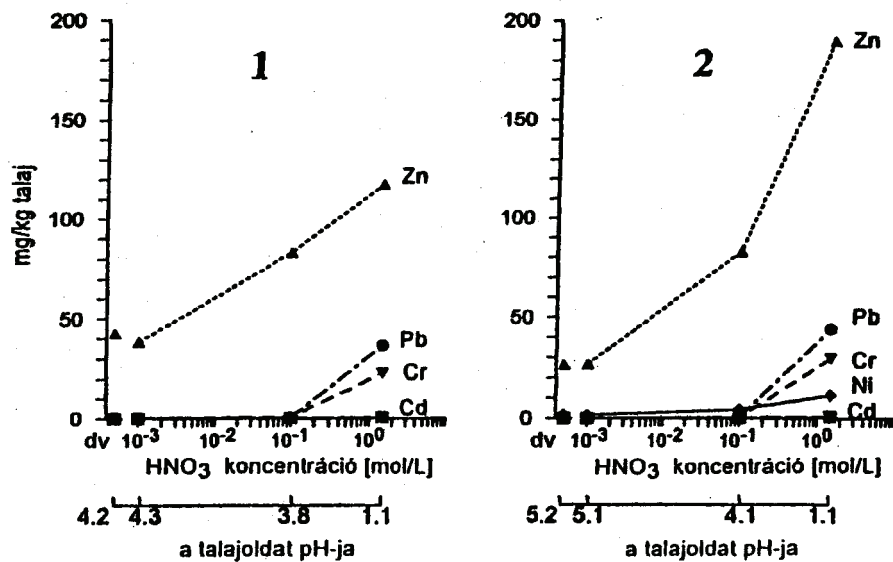
(1) Kezelés	Cd		Cr		Ni		Pb		Zn	
	$c_s$	%	$c_s$	%	$c_s$	%	$c_s$	%	$c_s$	%
a) talaj+fém	54	27	503	90	711	30	923	81	10660	30
b) iszap+fém	2,7	96	41	99	854	16	29,5	99	8880	42
c) talaj+(iszap+fém)	0,86	99	2,3	100	365	64	7,2	100	2930	81

*Megjegyzés:* nedvesséspotenciál: -20 kPa; % =  $100 \cdot (c_m - c_s) / c_m$ , ahol  $c_s$  = elemkoncentrációk a talaj, az iszap és a talaj+iszap folyadékfázisában (mg/L);  $c_m$  = elemkoncentrációk az alkalmazott modelloldatban (mg/L\*); \*: a  $c_m$  érték kiszámításánál a b) és c) esetben az iszap saját nedvességtartalmát vettük figyelembe

szennyvíziszap jelenlétében a nehézfémek koncentrációja jóval, egyes esetekben nagyságrendekkel kisebb volt a talajoldatban, mint csak a fémsóoldat alkalmazásakor (vö. 7. táblázat a) és c) rendszer koncentráció értékei). A Cd-t és még inkább a Cr-t és Pb-t az iszap olyan nagy mértékben megkötötte, hogy adszorpciójuk alig változott a talaj+iszap-kezelés során (vö. 7. táblázat b) és c) rendszer % értékei).

*Savterhelés hatása*

A savadagot növelve (a desztillált vizes kontrollkezelés, majd az 0,001; 0,1 és 1,5 mol/L koncentrációjú HNO<sub>3</sub> oldat hatására), a pH csökkenésével a talajoldatban a nehézfémek koncentrációja többnyire nőtt, azonban 10-szeres nehézfém-szennyezésnél, a Zn kivételével extrém nagy savterhelés (1,5 mol/L HNO<sub>3</sub>) volt szükséges a koncentrációk jelentős növelésére (2. ábra). Ennél a kezelésnél a talajoldatban a fémek koncentrációinak sorrendje megfelelt kiadott mennyiségük sorrendjének (Cd<Ni<Cr=Pb<Zn, 3. táblázat), bár a talajban erősen meg-



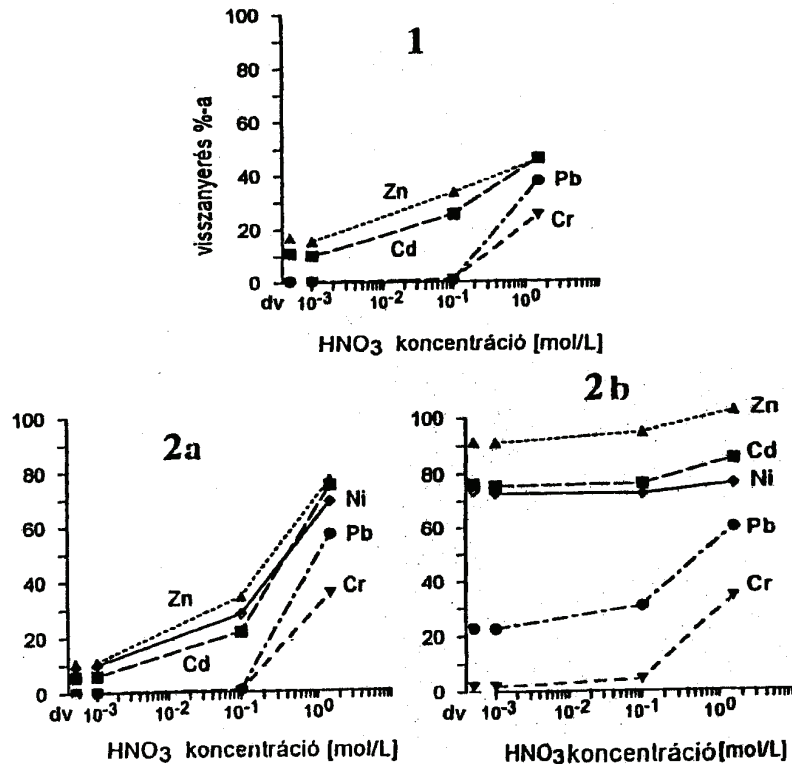
2. ábra

Elemkoncentrációk nehézfémekkel terhelt (10Me), megszártított, majd savval kezelt talajok (1: Ragály, 2: Somogyásárd) folyadékfázisában (nedvességgpotenciál: -20 kPa; dv: desztillált víz; HNO<sub>3</sub> koncentrációk: 0,001; 0,1 és 1,5 mol/L)

kötött Pb és különösképpen a Cr még pH  $\cong$  1-nél is viszonylag kisebb koncentrációban volt jelen a folyadékfázisban.

Ez jól látható a fémek visszanyerési hányadát (a talajoldat koncentrációt a hozzáadott mennyiség százalékában) kifejezve (3. ábra, 1., 2a): a talajhoz adott mennyiségből pH  $\cong$  4-nél a Cd, Ni és Zn 20–35 %-a, míg a Cr és Pb kevesebb, mint 1 %-a került a talajoldatba. pH  $\cong$  1-nél a mozgékony elemek visszanyerési hányada a kötöttebb erdőtalajban 45 %, a homoktalajban 70–75 % volt, az igen kevésbé mozgékony Cr-nak pedig csak 25 %-a, illetve 35 %-a mobilizálódott még az extrém nagy savterhelés esetén is. 100-szoros nehézfémterhelésnél (3. Ábra, 2b) már a desztillált víz, illetve a viszonylag kisebb savadagok (0,001 és 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>-kezelés) hatására is az oldatfázisba került a talajhoz adott nehézfémek jelentős része, az erősen megkötődött Cr kivételével. A krómnak „csak” mintegy 35 %-a deszorbeálódott még az extrém fém- és savterhelés esetén is.

Az elemek kinyerhetőségének sorrendje (Cr < Pb < Ni  $\cong$  Cd  $\cong$  Zn) nagyjából megfelelt a kationoknak az ásványok felületén történő specifikus adszorpciója, ill. az azt jellemző hidrolízis állandók (pK) sorrendjének (Cr (4,0) < Pb (7,7) < Zn (9,0) < Ni (9,9) < Cd (10,1); BRUEMMER et al., 1986; EVANS et al., 1995). A pK értékek és a fémek adszorpciója közti korreláció, mely standard rendszerek



3. ábra

Nehézfémet visszanyerési % értékei a savval terhelt talaj folyadékfázisában  
 (1: Ragály, 10Me; 2a: Somogysárd, 10Me; 2b: Somogysárd, 100Me)  
 $\% = 100 \cdot c_s / c_m$ , ahol  $c_s$  és  $c_m$  a talajoldatban és a szennyező fémsóoldatban mért koncentráció; nedvességpotenciál: -20 kPa

(pl. goethit) esetén áll fenn, összetett rendszerben számos tényező miatt módosulhat. Jelen kísérleti rendszerben a Cd, Ni és Zn egymáshoz hasonló adszorpciója, valamint az Pb és még inkább a Cr igen erős megkötődése a talajban jól mutatja ezt a korrelációt. A Zn viszonylag kisebb mértékű megkötődése (azaz nagyobb visszanyerési hányada, mely nem felel meg a hidrolízis állandók sorrendjének) részben azzal magyarázható, hogy a Zn koncentrációja a kísérleti rendszerben jóval meghaladta a többi elem koncentrációját.

### Következtetések

A nehézfém- és savterhelések hatásával kapcsolatos, bolygatott szerkezetű talajokkal végzett kísérlet alapján összességében megállapítottuk, hogy a szabványban megengedett terhelésnél a talajoldatba jutó nehézfémek mennyisége

elhanyagolható, túlnyomó részük a talajban megkötődik, immobilizálódik. Azt tapasztaltuk, hogy a nehézfémek, még a mobilisabb Cd, Ni és Zn is, még a vizsgált kis pufferkapacitású homoktalaj esetén is csak extrém körülmények (provokatív túlterhelés és a talaj pH-jának nagymértékű csökkenése) esetén kerülnek jelentős mennyiségben a folyadékfázisba.

A kísérletekben alkalmazott igen nagymérvű nehézfém- és savterhelések gyakorlatilag nem fordulnak elő, a nem megfelelő kihelyezések, vagy illegális, illetve véletlen szennyezések azonban a szigorú környezetvédelmi előírások ellenére sem zárhatók ki. Ezek a lokális felhalmozódások („hot spots”) igen veszélyesek a környezetre, mert a talaj az óriási mennyiségű szennyezést már nem képes visszatartani, és a toxikus elemek nagy mennyiségben megjelenhetnek a folyadékfázisban. A nehézfémek talajbeli sorsáról (esetleges lemosódásukról a talajszelvényben, illetve elmozdulásukról a talaj telítetlen zónájában), valamint növényi felvehetőségükről további laboratóriumi és szabadföldi kísérletek nyújthatnak ismereteket.

### Összefoglalás

A nehézfémek által okozott környezeti kockázat becslése céljából fontos annak ismerete, hogy azoknak mekkora hányada kerül a talaj folyadékfázisába. Hazai talajok felszíni rétegének mintáival kísérleteket végeztünk annak modellezésére, hogy különböző mértékű nehézfém- és savterhelések esetén, valamint szennyvíziszap jelenlétében illetve anélkül, mekkora a Cd, Cr, Ni, Pb és Zn talajoldatba jutó (a környezetre különösen veszélyes) mennyisége.

A nehézfémterhelést nehézfém-só- (nitrát-) tartalmú többkomponensű oldatokkal (a talajok szabadföldi vízkapacitásnak megfelelő nedvességtartalomra való benedvesítésével), a mezőgazdaságban felhasználható szennyvíziszapok megengedett fémtartalmának felső határát figyelembe véve végeztük. A megengedett (1-szeres, 1Me) terhelésen kívül provokatív, 10-szeres és 100-szoros túlterhelést is alkalmaztunk (10Me és 100Me), a nagymértékű helyi, pontszerű felhalmozódások hatásának modellezésére. A szennyvíziszap jelenlétének hatását fémsókkal dúsított kommunális szennyvíziszappal, 100Me terhelésnél vizsgáltuk. A savterhelés hatását 0; 0,001; 0,1 és 1,5 mol/L koncentrációjú HNO<sub>3</sub> oldatokkal modelleztük, a szennyezett, majd megszáritott talajok szabadföldi vízkapacitásnak megfelelő nedvességtartalomra történő újranedvesítésével. A talajban a -1500 és -20 kPa közötti erővel kötött folyadékfázist (a hasznosítható vizet) centrifugálással választottuk el, ily módon a szennyezett talaj nehézfém-tartalmának legmobilisabb részét tudtuk becsülni.

A kísérletek alapján megállapítottuk, hogy a szabványban megengedett terhelésnél a talajoldatba jutó nehézfémek mennyisége elhanyagolhatóan kicsi, túlnyomó részük a talajban megkötődik, immobilizálódik. Még a mobilisabb

Cd, Ni és Zn is, a vizsgált kis pufferkapacitású homoktalaj esetén is csak extrém körülmények (provokatív túlterhelés és a talaj pH-jának nagymértékű csökkenése) hatására kerülnek jelentős mennyiségben a folyadékfázisba. Szennyvíziszap jelenlétében a nehézfémek koncentrációja jóval, egyes esetekben nagyságrendekkel kisebb volt a talajoldatban, mint csak a fémoldat alkalmazásakor, és az iszap – a Ni kivételével – már önmagában is nagyobb mértékben kötötte meg a fémeket, mint a talaj.

A fenti kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA) a T 023221 és a T 035101 sz. szerződés keretében támogatta.

### Irodalom

- ADRIANO, D. C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York.
- ALLOWAY, B. J., 1997. The mobilisation of trace elements in soils. In: Contaminated Soils. 3rd Int. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements. (Ed.: PROST, R.) 133–145. INRA. Paris.
- ALLOWAY, B. J. & MORGAN, H., 1986. The behaviour and availability of Cd, Ni, and Pb in polluted soils. In: Contaminated Soil. 1st. Int. TNO Conf. on Contaminated Soil. (Eds.: ASSINK, J. W. & VAN DEN BRINK, W. J.) 101–113. Martinus Nijhoff Publishers. Dordrecht.
- BRUEMMER, G. W., GERTH, J. & HERMS, U., 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. **149**. 382–398.
- BUFFLAP, S. E. & ALLEN, H. E., 1995. Comparison of pore water sampling techniques for trace metals. Wat. Res. **29**. 2051–2054.
- CAMPBELL, D. J. & BECKETT, P. H. T., 1988. The soil solution in a soil treated with digested sewage sludge. J. Soil Sci. **39**. 283–298.
- CSILLAG, J. & RÉDLY, M., 1989. Study of the liquid phase of the soil as a multicomponent electrolyte solution. Agrokémia és Talajtan. **38**. 657–673.
- CSILLAG, J., TÓTH, T. & RÉDLY, M., 1995. Relationships between soil solution composition and soil water content of Hungarian salt-affected soils. Arid Soil Research and Rehabilitation. **9**. 245–260.
- CSILLAG, J. et al., 1998. Release of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn to the soil solution as a consequence of soil contamination and acidification. Advances in GeoEcology. **31**. 673–680.
- CSILLAG, J. et al., 1999. Extraction of soil solution for environmental analysis. Intern. J. Environ. Anal. Chem. **74**. 305–324.
- DEL CASTILHO, P., 1994. Validity of soil-solution samples from unsaturated soil, collected with various methods. Química Analítica. **13** (Suppl. 1). S21–S25.
- DEL CASTILHO, P. et al., 1996. Effect of changes in soil factors on soil solution cadmium. Hrvat. Vode. **4**. 125–134.
- EVANS, L. J., SPIERS, G. A. & ZHAO, G., 1995. Chemical aspects of heavy metal solubility with reference to sewage sludge amended soils. Intern. J. Environ. Anal. Chem. **59**. 291–302.

- FILEP, GY., 1998. Behaviour and fate of pollutants in soil. In: Soil Pollution. (Ed.: FILEP, GY.) 21–49. Agricultural University of Debrecen, Debrecen.
- FILEP, GY., 1999. Soil Chemistry. Processes and Constituents. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- FÖRSTNER, U., 1988. Analysis and prognosis of metal mobility in soils and wastes. In: Contaminated Soil '88. Vol.1. (Eds.: WOLF, K., VAN DEN BRINK, W. J. & COLON, F. J.) 1–10. Kluwer Acad. Publ. Dordrecht.
- FRESENIUS, W., QUENTIN, K. E. & SCHNEIDER, W. (Eds.), 1988. Water Analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance. Springer-Verlag. Berlin.
- GIESLER, R., LUNDSTRÖM, U. S. & GRIP, H., 1996. Comparison of soil solution chemistry assessment using zero-tension lysimeters or centrifugation. *European J. Soil Sci.* **47**. 395–405.
- GOODY, D. C. et al., 1995. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *European J. Soil Sci.* **46**. 265–285.
- GOULDING, K. W. T. & BLAKE, L., 1998. Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. **67**. 135–144.
- GYÖRI, Z. et al., 1996. Changes in the heavy metal contents of soil from the Park Grass Experiment at Rothamsted Experimental Station. *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**. 699–702.
- KABATA-PENDIAS, A., 1995. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In: Heavy Metals. Problems and Solutions. (Eds.: SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. & MADER, P.) 3–18. Springer. Berlin.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 1990. Biogeochemistry of trace elements in the environment. In: New Horizons of Health Aspects of Elements. (Eds.: VOHORA, S. B. & DOBROWOLSKI, J. W.) 81–110. Hamdard University. New Delhi.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 1992. Trace Elements in Soils and Plants. 2nd ed. CRC Press. Boca Raton. Florida.
- KARUCZKA A. & BLASKÓ L., 1993. Talajok savterheléssel szembeni érzékenysége és a potenciálisan toxikus elemek oldékonysága különböző talajokon. In: Országos Környezetvédelmi Konferencia, Siófok, 1993. szept. 7–9. 160–170.
- KELLER, C., 1995. Application of centrifuging to heavy metal studies in soil solutions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **26**. 1621–1636.
- LORENZ, S. E. et al., 1994. Applications of fertilizer cations affect cadmium and zinc concentrations in soil solutions and uptake by plants. *European J. Soil Sci.* **45**. 159–165.
- MI-10-433/3-84. (L 09), 1984. Felszín alatti vizek minősége. Műszaki Irányelvek. Országos Vízügyi Hivatal. Budapest.
- MI-08-1735-1990. (S 02), 1990. Szennyvizek és szennyvíziszapok termőföldön történő elhelyezése. MÉM Ágazati Műszaki Irányelv.
- MSz 450/1-1989. (L 09), 1989. Ivóvíz. Minősítés fizikai és kémiai vizsgálat alapján. Országos Szabvány.
- MSz 12749. (L 09/a), 1993. Felszíni vizek minősége, minőségi jellemzők és minősítés. Magyar szabvány.
- MURÁNYI A. & RÉDLY L-NÉ, 1986. Titrálási görbék felhasználása a talajt érő savterhelések hatásának összehasonlító jellemzésére. *Agrokémia és Talajtan*. **35**. 49–62.

- NOGALES, R. et al., 1997. Metal extractability and availability in a soil after heavy application of either nickel or lead in different forms. *Water, Air and Soil Pollution*. **94**. 33–44.
- REDDY, K. J., WANG, L. & GLOSS, S. P., 1995. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant and Soil*. **171**. 53–58.
- SCHULTE, A., 1994. The adsorption of Cd, Zn, Cu and Pb in acid forest soils. In: *Biogeochemistry of Trace Elements*. (Ed.: ADRIANO, D. C.) *Env. Geochemistry and Health* **16**. 525–535.
- SMAL, H., MISZTAL, M. & BRIL, J., 2000. Soil solution chemistry in the profiles of forest and arable soils developed from loess. *Polish J. Soil Sci.* **XXXIII**. 47–56.
- SOON, Y. K. & WARREN, C. J., 1993. Soil solution. In: *Soil Sampling and Methods of Analysis*. (Ed.: CARTER, M. R.) 147–159. Lewis Publishers. Boca Raton.
- STEFANOVITS, P., 1989. Effect of clay mineral content on soil acidification. In: *Ecological Impact of Acidification. Proc. Joint Symp. „Environmental Threats to Forest and Other Natural Ecosystems”* Nov. 1–4, 1988. Oulu, Finland (Ed.: SZABOLCS, I.) 49–59. Budapest.
- STIGLIANI, W. M. et al., 1991. Chemical time bombs. Predicting the unpredictable. *Environment*. **33**. 4–30.
- SUAREZ, D. L., 1999. Thermodynamics of the soil solution. In: *Soil Physical Chemistry*. 2nd edition. (Ed.: SPARKS, D. L.) 97–134. CRC Press. Boca Raton.
- TANJI, K. K. (Ed.), 1990. *Agricultural Salinity Assessment and Management*. American Society of Civil Engineers: ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice No. 71. New York.
- VÁRALLYAY GY. & RÉDLY L-NÉ, 1977. Különböző erővel kötött nedvességfrakciók kémiai összetételének vizsgálata. *Időszerű Öntözési Kutatások*. 1976. 39–42. VITUKI. Budapest.
- VÁRALLYAY, G., RÉDLY, M. & MURÁNYI, A., 1989. Map of the susceptibility of soils to acidification in Hungary. In: *Ecological Impact of Acidification. Proc. Joint Symp. „Environmental Threats to Forest and Other Natural Ecosystems”* Nov. 1–4, 1988. Oulu, Finland (Ed.: SZABOLCS, I.) 79–94. Budapest.
- WELP, G. & BRÜMMER, G. W., 1999. Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* **162**. 155–161.
- WOLT, J. D., 1994. *Soil Solution Chemistry. Applications to Environmental Science and Agriculture*. John Wiley & Sons. New York.
- ZABOWSKI, D. & UGOLINI, F. C., 1990. Lysimeter and centrifuge soil solutions: Seasonal differences between methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**. 1130–1135.
- YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O. & WARKENTIN, B. P., 1992. *Principles of Contaminant Transport in Soils (Developments in Geotechnical Engineering. 73)* Elsevier. Amsterdam.

*Érkezett: 2001. június 7.*

## Changes in the Cd, Cr, Ni, Pb and Zn Concentrations in the Soil Solution as the Result of Metal and Acid Loads under Laboratory Conditions

J. CSILLAG, A. LUKÁCS, K. BUJTÁS and G. PÁRTAY

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the  
Hungarian Academy of Sciences, Budapest

### Summary

For the estimation of the environmental risk caused by heavy metals it is important to know what proportion of these metals enters the liquid phase of the soil. Experiments were carried out on samples taken from the surface layers of Hungarian soils in order to model the quantities of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn entering the soil solution (and thus representing a special danger to the environment) in the case of different heavy metal and acid loads as well as in the presence or absence of sewage sludge.

The heavy metal treatments involved multicomponent solutions of heavy metal salts (nitrate) with which the soils were moistened to field water capacity, taking into consideration the upper limits of metal contents permitted in the sewage sludge used in agriculture. In addition to the permitted level of pollution (1Me), tests were also made with 10-fold (10Me) and 100-fold (100Me) loading levels in order to model the localized accumulation of contaminants. The effect of the presence of sewage sludge was studied by adding metal salts to communal sewage sludge at the 100Me level. The effect of acid loads was modelled using 0, 0.001, 0.1 and 1.5 mol/L HNO<sub>3</sub> solutions, with which the contaminated then dried soils were remoistened to field capacity. The liquid phase (available water) retained in the soil with -1500 to -20 kPa strengths was separated by centrifugation, thus allowing the most mobile portion of the heavy metal content of contaminated soils to be estimated.

On the basis of the experiments it was found that the quantity of heavy metals entering the soil solution at the pollution level permitted in the standard was negligible, since the vast majority of the metals was adsorbed, immobilized by the soil. Even the mobile elements, Cd, Ni and Zn, entered the liquid phase in significant quantities only under extreme conditions (excessive contamination or a great decrease in soil pH) even in the sandy soil, which has very low buffering capacity. In the presence of sewage sludge the concentration of heavy metals was much lower in the soil solution (in some cases by several orders of magnitude) than when heavy metal salt solutions were applied alone. Except in the case of Ni, the sewage sludge itself adsorbed the metals to a greater extent than the soil.

*Table 1.* Methods for the extraction of the soil liquid phase. (1) Methods. (2) Advantages. (3) Limitations. A. In situ extraction techniques. A) Free-drainage soil solution sampling; b) Vacuum suction sampling method; c) extraction of the liquid phase at natural state, from undisturbed soil; d) solution can be obtained only from a fairly wet light-textured soil; e) maximum suction cannot be greater than the atmospheric pressure (-100 kPa), while plants can exert much higher suctions (conventional wilting point: -1500 kPa). B. Laboratory methods (from undisturbed soil or from air-dried, ground, rewetted soil samples). f) Displacement in column with organic solvents;



g) centrifugation with immiscible liquid; h) extraction of strongly retained liquid phase of relatively dry soils is also possible; i) the energy status of the solution remaining in the soil after extraction is not defined; j) the immiscible liquids may be volatile and toxic; k) hydraulic pressing; l) extraction of the soil solution is possible even at very low soil water content; m) the extreme high pressures disturb the equilibria between the soil phases; n) pressure membrane filtration; o) high speed centrifugation; p) characterization of the energy status of the solution to be extracted from the soil is possible; q) RISSAC method: for the extraction the conventional upper limit of the suction exerted by plant roots is modelled → plant available soil solution can be extracted; r) the cellophane membrane in the pressure membrane apparatus adsorbs part of the dissolved heavy metals.

*Table 2.* Main physical and chemical properties of the soils. (1) Soil. (2) Depth, cm. (3) Humus, %. (4) T value (cation exchange capacity), meq/100 g. Soils: 1: acidic brown forest soil with clay illuviations, Ragály. 2: weakly acidic humous sandy soil, Somogysárd. 3: chernozem soil, Pusztaszabolcs. <0.02 mm = silt+clay fraction; <0.002 mm = clay fraction.

*Table 3.* Upper limit of metal contents permitted in the sewage sludge used in agriculture (MI-08-1735-1990 Technical Guidelines published by the Ministry of Agriculture and Food Industry). (1) Element. (2) In the sludge, mg/kg dry matter. (3) Resulting soil contamination level (1Me), mg/kg soil\*. Note: \*500 t/ha sewage sludge with a 5 % dry matter content, incorporated into the upper 20 cm soil layer (calculated value).

*Table 4.* Errors of the method applied to extract the soil solution: element concentrations (mg/L) of the liquid phase at soil moisture contents equivalent to field and maximum water capacities (acidic brown forest soil with clay illuviations, Ragály, 100Me). (1) Statistical parameter. (2) Elements. Note: n = number of replications = 5; x = mean value; s = standard deviation; CV: coefficient of variance, %; h: confidence limits at the  $t_{5\%}$  level of significance.

*Table 5.* Element concentrations (mg/L) of the liquid phase of the soil at various heavy metal loads. (1) Loads. For A–C: Soils, See Table 2. Note: <kh: below the detection limit; – not measured; 0Me: untreated soil; 1Me, 10Me and 100Me: 1-, 10- and 100-fold values of the maximum heavy metal pollution levels permitted in sewage sludge; loads: with multicomponent solutions of heavy metal nitrates; moisture potential: -20 kPa.

*Table 6.* Limit values of element concentrations in waters (mg/L): ivóvíz = drinking water; folyóvíz = river water; felszíni vizek = surface water; felszín alatti vizek = subsurface water; talajvíz = groundwater; öntözővíz = irrigation water.

*Table 7.* Heavy metal concentration ( $c_s$ , mg/L) in the liquid phase and its adsorption (%) in the a) soil (Somogysárd), b) sewage sludge and c) soil+sewage sludge system. (1) Treatment a) soil + heavy metal; b) sludge + heavy metal; c) soil + (sludge + heavy metal). Note: moisture potential: -20 kPa.  $c_s$ : element concentrations in the liquid phase of soil, sludge and soils+sludge (mg/L);  $c_m$ : element concentrations in the model solution applied (mg/L\*); \* In calculating the  $c_m$  value the moisture content of the sewage sludge itself was used in cases b) and c).

*Fig. 1.* Heavy metal concentrations in the liquid phase of the soil, as percentage pollution. For  $c_s$  and  $c_m$ : See Table 7; Me: see Table 5. Contamination order; Recovery % order; Mobility order.

*Fig. 2.* Element concentrations in the liquid phase of soils from Ragály (1) and Somogysárd (2) contaminated with heavy metal (10Me), dried and then treated with acid. (Moisture potential: -20 kPa, dv: distilled water, HNO<sub>3</sub> concentrations: 0.001, 0.1 and 1.5 mol/L.

*Fig. 3.* Heavy metal recovery % values in the liquid phase of soils contaminated, then treated with acid. 1. Ragály, 10Me, 2a. Somogysárd, 10Me, 2b. Somogysárd, 100Me. For  $c_s$  and  $c_m$ : See Table 7