

# Nehézfémek mobilizálhatóságának vizsgálata szekvens extrakciós eljárással

*Hargitainé Tóth Ágnes*  
Nyíregyházi Főiskola, Kémia Tanszék  
E-mail: tothag@zeus.nyf.hu

## Összefoglalás

Szekvens extrakcióval kadmium, ólom és tallium specieszeket (vízzel extrahálható, kicserélhető, karbonátokhoz, Fe-Mn oxidokhoz, szerves anyaghoz kötött és „maradék”) határoztuk meg mészlepedékes csernozjom és humuszos öntés talajban. A talajokat mesterségesen szennyeztük  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  és  $\text{TlNO}_3$  oldatokkal. A szennyezés után a talajokat szobahőmérsékleten tároltuk három évig. Célunk az volt, hogy három évig nyomon kövessük a specieszek megoszlásának változását. A Cd legnagyobb része a Fe-Mn oxidokhoz kötött, kicserélhető és karbonátokhoz kötött frakciókban fordult elő. A Pb elsődlegesen a karbonátokhoz kötött, Fe-Mn oxidokhoz kötött és „maradék” frakciókban volt található. A Tl főleg mint kicserélhető és „maradék” speciesz volt jelen. A Pb mennyisége a szerves frakcióban, a Cd és Tl mennyisége „maradék”-ban jelentős növekedést mutatott a kísérleti idő alatt. Ezzel szemben a vízzel extrahálható és kicserélhető specieszek aránya jelentősen csökkent. A karbonátokhoz és Fe-Mn oxidokhoz kapcsolódó frakció mennyisége nem mutatott jelentősebb változást. Nem volt lényeges különbség a talajok között.

## Summary

Sequential leaching experiments were performed for determination of cadmium, lead and thallium species (water soluble, exchangeable, bound to carbonate, to Fe-Mn oxides, to organic matters and "residual") in a chernozem covered with lime and humous alluvial soils. The soils were artificially polluted with  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{TlNO}_3$  solutions. After the pollution the soils were kept at room-temperature for three years. Our aim was to get information about the changes of species distribution during three years after the pollution. The greatest amounts for Cd were in the Fe-Mn oxide, exchangeable and carbonate fractions. Pb was primarily present in the carbonate, Fe-Mn oxides and residue fractions. Tl was associated mainly with the exchangeable and residue fractions. The amount of Pb in the organic fraction, Cd and Tl content in the "residue" appreciably increased during the experimental period. Whereas the proportion of water extractable and exchangeable Cd, Pb and Tl decreased. The quantity of metals associated with the carbonate and Fe-Mn fractions did not show unambiguously change. There were no meaningful differences between the soils.

## Bevezetés

Mind a szennyeztelen, természetes állapotú, mind a szennyezett talajokban a nehézfémek különböző kötési erősséggel, változatos módokon kapcsolódhatnak a talajkomponensekhez, ezért az oldhatóságukat, mobilizálhatóságukat is sok,

eltérő jellegű reakció befolyásolja. A leggyengébb kölcsönhatás a vízben oldódó és kicserélhető specieszekre jellemző, ezek a legmozgékonyabbak és könnyen beépülnek a táplálékláncba. Erősebb kölcsönhatást jelent a felületi komplexek képződése (kemoszorpció) a fémionok és a felületi hidroxil-csoportok között, melyek többek között a vas-, mangán- oxidok-, hidroxidok felszínén, valamint az agyagásványok élein helyezkednek el. Egy bizonyos fémion-koncentráció szintnél megkezdődik csapadékgócok képződése a talajoldatban, illetve a fémionok önálló vagy társult kicsapódása a szerves komponensek felületén, ami szintén erősebb kölcsönhatást jelent. A csapadékkiválás egyik fő oka a magasabb pH-ára jellemző hidrolízis. A szerves anyagok, elsősorban a humuszvegyületek funkciócsoportjai mint ligandumok gyengébb külsőszférájú vagy erős, nagy stabilitású belsőszférájú komplexeket képeznek a fémionokkal. A legerősebb kölcsönhatást a szerves komponensek, elsősorban a szilikátok kristályrácsába beépülő ionok jelentik. Jelentős szerepe van a redoxi reakcióknak és a diffúciónak is.

A speciáció olyan eljárás, amellyel az elemek, például a nehézfémek kémiai fajtáit (speciesz) határozzuk meg valamilyen összetett rendszerben, pl. a talajban vagy talajoldatban. A specieszek meghatározhatók többek között műveleti úton is: a talajkomponensekhez különböző erősséggel kötődő fémionokat egymást követő műveletek segítségével különböző frakciókra bontjuk. Ez az eljárásorozat a szekvens extrakció. A műveletsorozat a legkisebb hatásfokú reagenssel kezdődik, ami a leggyengébben kötött fémionokat vonja ki, majd egyre fokozódó erősségű extrahálószerrel következnek, így az egyre erősebben kötött specieszek is az oldatba kerülnek.

A nehézfémek megkötődését, szorpcióját elméleti és gyakorlati szempontból jól ismerjük, az ezzel ellentétes folyamatról, az eltávolításról (mobilizálásról, kimosódásról, deszorpcióról) alkotott ismereteink sokkal szegényesebbek. Kevésbé vizsgált tényező továbbá a specieszek mennyiségének változása, megoszlása a szennyezéstől eltelt idővel. Célunk annak vizsgálata, hogy néhány nehézfémrel mesterségesen szennyezett talajban szekvens extrakciós eljárással három évig nyomon kövessük a specieszek megoszlásának változását.

### Vizsgálati anyag és módszer

A vizsgálatokhoz szennyezetlen területről származó csernozjom talaj (Tiszalök) és humuszos öntés talaj (Tiszavasvári) felső 20 cm-es réteget használtuk. A szennyezetlen talajok néhány jellegzetes tulajdonsága az 1. táblázatban látható.

A talajminták szennyezése: A talajmintákat  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , és  $\text{TlNO}_3$  oldatokkal rázattuk. A nehézfém-tartalom 2248 mg/kg volt Cd-ra, 4144 mg/kg Pb-ra, és 4088 mg/kg Tl- ra nézve (mindegyik fémre azonos anyagmennyiség, 0,02 mol/kg). Félórás rázatás után a homogén szuszpenziót műanyag edényekbe vittük, és szobahőmérsékleten tároltuk több mint három évig. Idővel a

talajminták elvesztették nedvességtartalmukat, ami fél év múlva kb. 1% volt. A kísérleti idő (3 nap /0,008 év/, 0,5, 1, 2 és 3 év) eltelte után elvégeztük a szekvens extrakciót. A specieszeket műveleti úton izoláltuk *Tessier és társai* általunk kis mértékben *módosított* módszerével (TESSIER et al., 1979). A kísérleti körülményeket a 2. táblázat mutatja. Az oldatok koncentrációját AAS módszerrel mértük.

**1. táblázat.** A szennyezetlen talajminták jellemző adatai

	<b>Mészlepedékes csernozjom talaj</b> Tiszalök	<b>Humuszos öntés talaj</b> Tiszavasvári
pH (KCl)	7,67	7,40
Szerves szén %	13,3	19,1
karbonáttartalom %	6,69	14,1
$K_A$	35	44
Cd [ ppm]	0,7	0,9
Pb [ ppm]	18	25
Tl [ ppm]	1,5	1,6

**2. táblázat.** A szekvens extrakció kísérleti körülményei

<i>Frakciók</i>	<i>Extrahálószer</i>	<i>idő</i> [h]	<i>pH</i>	<i>t</i> [°C]
1. frakció, <i>vízzel extrahálható</i>	bidesztillált víz	1		25
2. frakció, <i>kicserélhető</i>	1 M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	7	25
3. frakció, <i>gyenge savval extrahálható /vagy karbonátokhoz kötött/</i>	1 M CH <sub>3</sub> COONa oldat, pH-beállítás CH <sub>3</sub> COOH-val	5	5	25
4. frakció, <i>redukálható /vagy Fe-Mn-oxidokhoz kötött/</i>	0,04 M NH <sub>2</sub> OH.HCl (25 % CH <sub>3</sub> COOH-ban)	6	2	90
5. frakció, <i>oxidálható /vagy szerves anyaghoz kötött/</i>	0,02 M HNO <sub>3</sub> 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -ban (3.2M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 20 % HNO <sub>3</sub> -ban a readszorpció megakadályozására)	2		85
6. frakció, <i>“maradék”</i>	A talaj teljes Cd, Pb, Tl tartalma mínusz az (1+2+3+4+5) frakcióké			

## Eredmények

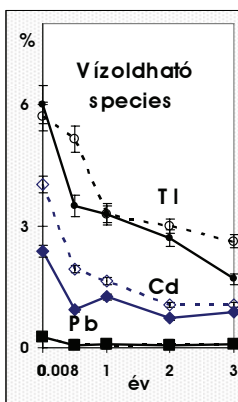
A *vízzel extrahálható* specieszek időbeli változása az 1. ábrán látható. Ennek a frakciónak a meghatározása nem szerepel az eredeti módszerben (TESSIER et al., 1979). Vizsgálata azért fontos, mert ez a legmozgékonyabb, a táplálékláncba legkönnyebben beépülő speciesz. Eredményeink azt mutatták, hogy bár ennek a

frakciónak az aránya kicsi, (a 3. napon 4% a Cd-ra, 6% a Tl-ra nézve), jelenléte mégis veszélyes, figyelembe véve a két fémion könnyű felvehetőségét és erősen toxikus hatását. Ez a frakció időben jelentősen csökkent az első hat hónap alatt, később kisebb mértékben változott. A vízzel extrahálható Pb mennyisége jelentéktelen, csak %-ben fejezhető ki.

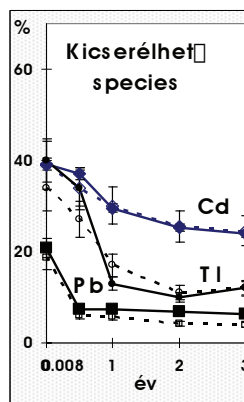
A *kicserélhető specieszek* változását az idővel a 2. ábra mutatja. Ezek a specieszek semlegesítik az agyagásványok, a Fe-, Mn-, Al-, Si-, stb. -oxidok, -hidroxidok valamint a humuszanyagok állandó és/vagy változó negatív töltéseit gyenge, nem szelektív elektrosztatikus erővel. A Cd és Tl megközelítőleg 35-40%-a volt kicserélhető formában a 3. napon. Az első félévben csak jelentéktelen, később különösen a Tl-nál meredek csökkenést tapasztaltunk. A 3. év végén még mindig kb. 20% volt a kicserélhető Cd és kb. 10% kicserélhető Tl specieszek aránya. Ez azt jelenti, hogy még 3 év múlva is jelentős mennyiségű felvehető Cd és Tl állna a növények rendelkezésére. A kicserélhető Pb mennyisége a 3. napon 18-20%, mely érték fél év alatt jelentősen csökken, majd megközelítőleg konstans marad.

A *karbonátokhoz kötött specieszek* a 3. ábrán láthatók. A  $\text{CH}_3\text{COOH}$ - $\text{CH}_3\text{COONa}$  (pH=5) reagens többféle hatással is rendelkezik. Feloldja a karbonátokat (ha azok egyáltalán jelen vannak a talajban) a hozzájuk kapcsolódó nyomelemekkel együtt. Ha a talaj pH-ja közel semleges vagy nagyobb, illetve a nyomelem koncentráció elég nagy ahhoz, hogy elérje az oldhatósági szorzatot, és más feltételek is adottak (méretek, térbeli viszonyok, kinetikai feltételek, stb.), akkor a nyomelemek jelen lehetnek karbonátok formájában kicsapódva. Olykor kettős só is keletkezhet, pl.  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{PbCO}_3$ . A karbonátok felületén szilárd oldat is képződhet. A karbonát fázis mérsékelt erősséggel köti meg a nyomelemeket, a deszorpciót a pH nagymértékben befolyásolja (MCBRIDE, 1994). Helyesebb a karbonátokhoz kötött speciesz elnevezés helyett a *gyenge savval extrahálható speciesz* elnevezés (TACK et al., 1996), mivel ez a frakció akkor is mérhető, amikor karbonátok nincsenek jelen a talajban, mert pH=5-nél az erősebben kötött kicserélhető kationok is oldatba vihetők. Ezek a specieszek nem mutatnak jelentős egyirányú változást az idővel, egymáshoz való arányuk az ólom dominanciáját mutatja:  $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Tl}$ .

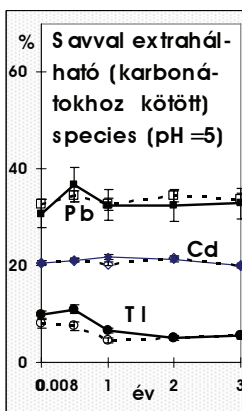
A *Fe/Mn oxidokhoz kötött specieszek időbeli változását* a 4. ábra mutatja. A nyomelemek megkötődhetnek a Fe-, Mn-oxidok, -hidroxidok felületén is, különösen oxidatív körülmények között. A folyamat első lépése az adszorpció, majd növekvő koncentrációval felületi kicsapódás, klaszterképződés történhet (SPARKS, 1995). A Fe-, Mn-oxidokhoz kötött frakció meghatározása (mint a szekvens extrakciós eljárás egyik műveletileg definiált lépése) az ásványi oxidok teljes lebontását jelenti redukcióval. Helyesebb tehát, ha a Fe-, Mn-oxidokhoz kötött speciesz elnevezés helyett a *redukálható speciesz* elnevezést használjuk. A frakciók egymáshoz viszonyított aránya:  $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Tl}$ . A Cd mennyisége kismértékben emelkedik, a másik kettő nem mutat egyirányú változást.



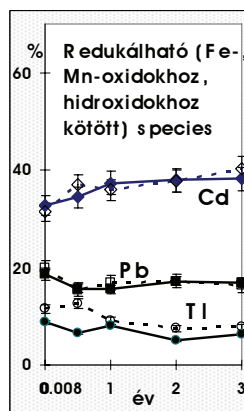
1. ábra



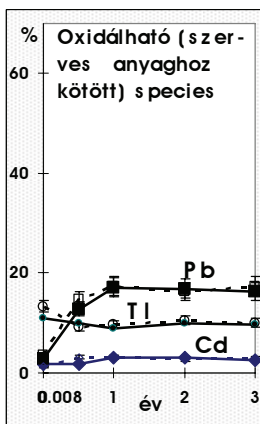
2. ábra



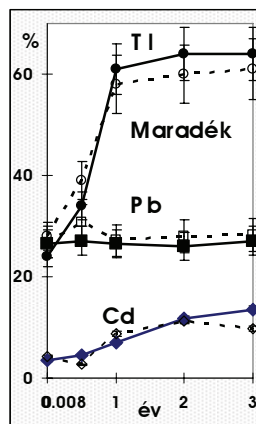
3. ábra



4. ábra



5. ábra



6. ábra

Humuszos öntés talaj: ————— Mészlepedékes csernozjom talaj: - - - - -

A szerves anyaghoz kötött specieszek az 5. ábrán láthatók. A szekvens extrakciónak (mint műveletileg definiált eljárásnak) ebben a lépésében a szerves anyagot teljesen lebontjuk oxidációval. A nyomelemek humusz anyagokkal képzett komplexeinek a stabilitása tág határok között változhat. A humuszanyagok egyben ioncserélők is, és a nyomelemek egy része (az a hányad, amit gyenge elektrosztatikus erők kötnek a felülethez), már a második frakcióban extrahálódik. Alacsonyabb pH-án a hidrogénionok is képesek elbontani a mérsékelt stabil fémkomplexeiket, ezért a nyomelemek egy része a harmadik lépcsőben is kivonódhat. Mivel az előző frakciók is tartalmazhatnak szerves anyaghoz kötött specieszeket, helyesebb ezt a frakciót *oxidálható frakciónak* nevezni. Meg kell jegyezni azt is, hogy más oxidálható anyagokhoz (pl. fémszulfidokhoz) kapcsolódó nyomelemek is kivonhatók ebben a lépésben. Az oxidálható specieszek egymáshoz viszonyított aránya:  $Pb > Tl > Cd$ . A Pb mennyisége az első évben jelentősen emelkedést mutat, tehát a Pb-ra jellemző szerves anyagban történő felhalmozódás. A Cd ezzel szemben gyengén kötődik a humuszhoz, mennyisége a harmadik évben 3%.

A „maradék”specieszeket a 6. ábra mutatja. Ebben a munkában ezeket a specieszeket az eredeti módszertől eltérően nem erős savval történő feltárással, hanem számítással határoztuk meg, a teljes nehézfém-tartalomból kivontuk az előző frakciók összegét. A „maradék” a szervesetlen fázis kristályrácsába erős kötésekkel beépült nyomelemeket tartalmazza. A „maradék” specieszek sorrendje:  $Tl > Pb > Cd$ . A Tl kb. 60%-a az első év végére a maradékba kerül, utána már nem mutat jelentősebb változást. A Cd mennyisége növekvő tendenciát mutat.

Tehát a frissen szennyezett talajokban a nehézfémek jelentős arányban a gyengébb kötéserősségű, mobilisabb frakciókban vannak jelen és később nagy részük nagyobb kötéserősségű, kevésbé mobilis frakciókba kerül. A szekvens extrakció a gyakorlatban jól alkalmazható eljárás a nehézfémek mobilitásának, toxicitásának megítélésére és mind ezek időbeli változásának értékelésére.

### Irodalomjegyzék

- MCBRIDE, B. (1994): Environmental Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press, New York.
- SPARKS, D. L. (1996): Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, USA.
- TACK, F. M. G., VOSSIUS, H. A. H., M. G. VERLOO (1996): A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extractions. Intern. J. Environ. Anal. Chem. **63**. 61-66.
- TESSIER, A., P., CAMPBELL, G. C. AND M. BISSON, (1979): Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. **51**. 844-851.